

4. Колесников В. М., Манак И. С., Буйкевич А. Г. методика исследования пространственных и поляризационных параметров лазерного излучения // Лазерная и оптико-электронная техника. Сб. научн. статей. Вып. 6. Мн.: БГУ, 2001. С. 84–94
5. Manak I. S., Kolesnikov V. M., Buikевич A. G. Method of measurement of the polarization characteristics of injection lasers // VII Konferencja Naukowa “Czujniki Optoelektroniczne i Elektroniczne: COE 2002”. Materialy Konferencjane. Tom I. Rzeszow, 5–8 czerwca 2002. Rzeszow, 2002. S. 285–289.
6. Колесников В. М., Манак И. С., Буйкевич А. Г. Новый способ определения поляризационных параметров лазерных диодов // Датчики и преобразователи информационных систем измерения, контроля и управления. Матер. XIV научн.-техн. конф. М.: МГИЭМ, 2002. С. 38–39.
7. Колесников В. М., Манак И. С., Буйкевич А. Г. Интерферометрический датчик толщины тонких прозрачных пленок // Датчики и преобразователи информационных систем измерения, контроля и управления. Матер. XV научн.-техн. конф. М.: МГИЭМ, 2003. С. 151.
8. Колесников В. М., Манак И. С., Буйкевич А. Г. Определение оптических постоянных поглощающих сред методом лазерной рефрактометрии // Сер. «Фізичні методи та засоби контролю середовищ, матеріалів тавиробів». Вип. 8. «Неруйнівний контроль та діагностика неодрідних об'єктів». Зб. наук. праць. Львів, 2003. С. 132–135.
9. Колесников В. М., Осин С. А. Микроинтерферометр для контроля размеров субмикронных топологических элементов // Лазерная и оптико-электронная техника. Сб. научн. статей. Вып. 5. Мн.: БГУ, 2000. С. 86–89.
10. Колесников В. М. Микропирометр для непосредственного измерения температур полупроводникового лазера // Вест. БГУ. Доп. ВИНТИ. 10.07.1982. № 3435 – 81. С. 16.
11. Колесников В. М., Шилов А. Ф. Измерение температуры поверхности полупроводникового лазера микропирометром // Когерентные методы в акустических и оптических измерениях. Сб. статей. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1981. С. 116–117.
12. Колесников В. М., Ткачев В. С. Лазерный целеуказатель // Лазерная и оптико-электронная техника. Сб. научн. статей. Мн.: БГУ, 2000. С. 89–92.
13. Колесников В. М. Анализ двухзеркальной приемной системы // Лазерная и оптико-электронная техника. Межвуз. сб. научн. трудов. Мн.: Университетское, 1989. С. 207–212.

В. В. Могильный

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССАХ ОПТИЧЕСКОЙ ФАЗОВОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

Наиболее широко известными полимерными материалами для записи фазовых голограмм являются дихромированный желатин [1, 2] и фотополимеризующиеся композиции (фотополимеры) [3, 4]. Одним из факто-

ров, обеспечивающих высокое качество фазовой голографической записи в этих материалах служит инициируемая фотохимическими превращениями диффузия молекулярных компонентов. Последняя возникает благодаря неравновесности состояния фотомодифицированных регистрирующих материалов, заключающейся в неоднородном распределении подвижных частиц, плотности, механических напряжений. Вместе с изменением молекулярной поляризуемости в фотохимических процессах диффузионный и другие виды релаксации фотоиндуцированной неравновесности формируют модуляцию показателя преломления в структуре голограммы и многократно усиливают дифракционную эффективность. Спутником таких релаксационных процессов, как правило, является образование поверхностных рельефов (модуляция толщины регистрирующего слоя), что используется для записи рельефно-фазовых голограмм [2].

Слои дихромированного желатина и фотополимеров обладают рядом недостатков, в число которых входят сложность технологии приготовления, слабая устойчивость при хранении и другие. Они в значительной мере исключаются для стеклообразных регистрирующих слоев на основе синтетических полимеров. Широко исследуются в этом аспекте полимерные материалы, содержащие в качестве фоточувствительного компонента фенантренхинон [5]. Механизм диффузионного усиления голограмм, записанных в таких материалах, основан на фотохимическом присоединении молекул фенантренхинона к полимерной матрице, предотвращающем поступательное перемещение фотопродуктов. Релаксация возникающих при этом градиентов концентрации подвижных частиц и усиливает голограмму. Процесс усиления требует, однако, длительного времени, что связано со значительными размерами диффундирующих частиц.

Мы провели цикл исследований голографических полимерных материалов, включающих фотодимеризующиеся производные антрацена и демонстрирующих высокую степень фотоиндуцированной неравновесности [6–21]. Фотодимеры ароматических полициклических соединений (нафталин, антрацен и др.) обладают меньшей молекулярной поляризуемостью (рефракцией) по сравнению с парой молекул, из которой образуются. Они распадаются на исходные частицы при повышенных температурах и под действием оптического излучения. Как прямая, так и обратная фотореакции в полимерных средах используются для оптической фазовой записи, так как их результатом становится уменьшение в первом и увеличение во втором случае показателя преломления фоторегистрирующего материала.

Как показано в работах [6–8], механизм записи фазовых голограмм в полимерных слоях, содержащих монозамещенные молекулы антрацена, включает, кроме фотодимеризации, процесс диффузионного типа. Последний развивался в течение относительно короткого времени (десятки минут) после прекращения экспонирования и приводил к существенному усилению голографической решетки. Природа динамики голограмм нашла объяснение в диффузии остаточного растворителя (обычно хлороформа), вызываемой связыванием его молекул образующимися молекулами фотодимеров [9–11, 13–15, 20]. Построенная на основе этих представлений модель динамики голографических решеток во время экспонирования и в постэкспозиционный период привела к следующим выражениям для амплитуды модуляции Δn показателя преломления:

$$\Delta n(t) = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} k[(R_D + R_S \delta - 2R_A)t + \gamma^{-1} R_S \delta - \gamma^{-1} R_S \delta \exp(-\gamma t)], \quad t < t_e, \quad (1)$$

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2)^2}{6n} k \left[R_S \delta (t_e - \gamma^{-1} \exp(-\gamma t) (\exp(\gamma t_e) - 1)) - (2R_A - R_D)t_e \right], \quad t \geq t_e, \quad (2)$$

где $k = 2.3 C_A^{(0)} \varepsilon \Delta E \Phi_D$, $C_A^{(0)}$ – концентрация антрацена, ε – коэффициент экстинкции, ΔE – амплитуда модуляции освещенности, Φ_D – квантовая эффективность образования фотодимера, $R_{A,D,S}$ – рефракции антрацена, фотодимера и растворителя, δ – коэффициент связывания растворителя фотодимером, $\gamma = 4\pi^2 D \Lambda^{-2}$, D – коэффициент диффузии растворителя, Λ – период решетки.

Согласно (1) и (2), коэффициент $M_{\Delta n}$ диффузионного усиления Δn определяется формулой

$$M_{\Delta n} = \frac{R_S \delta}{2R_A - R_D} - 1, \quad (3)$$

которая дает следующий диапазон для коэффициента усиления M_η дифракционной эффективности η объемных фазовых голографических решеток:

$$M_\eta = \frac{(M_{\Delta n})^2}{\sin^{-2} \left(\frac{\pi}{2M_{\Delta n}} \right)}. \quad (4)$$

Например, для значения $\delta = 3.4$ величин $M_{\Delta n} = 3.9$, а M_η изменяется от 15 до 6.5.

Конкуренция процессов фотохимической и диффузионной модификации n позволяет добиться значительно большего усиления и осуществ-

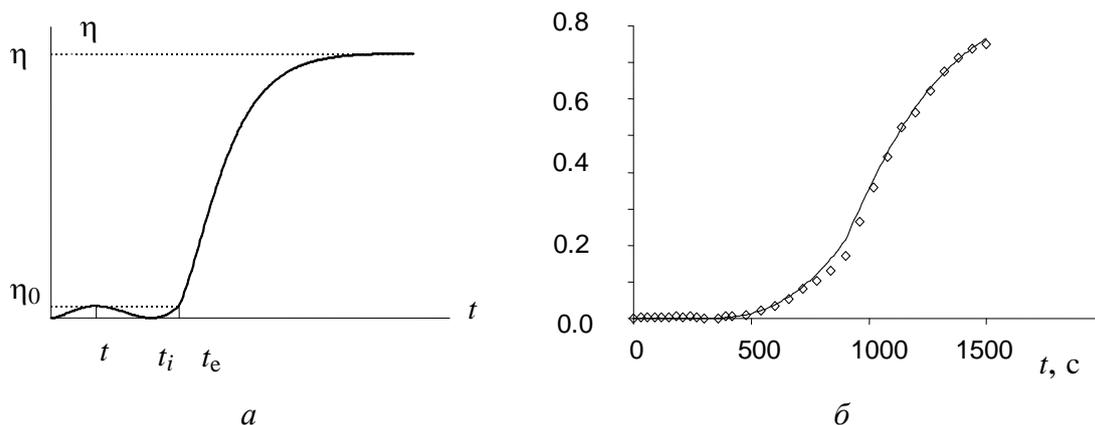


Рис. 1. Вид типичной кинетики ДЭ (а), экспериментальная (точки) и рассчитанная (линия) с использованием формул (1) и (2) зависимости ДЭ от времени при записи объемной фазовой голографической решетки (б)

вить практически важный режим «скрытой» записи фазовых голограмм [18]. Особенностью рассматриваемого процесса усиления является инверсия формы распределения показателя преломления n , происходящая либо во время экспонирования, либо в постэкспозиционный период в зависимости от соотношения скоростей образования центров связывания (фотодимеров) и диффузии. Общим условием такой инверсии является противофазность фотохимической модуляции показателя преломления распределению интенсивности светового поля, т. е. понижение молекулярной рефракции или поляризуемости при фотореакции. Процесс же диффузии всегда приводит к модуляции показателя преломления, синфазной распределению светового поля.

Результатом немонотонного изменения амплитуды модуляции n и ее инверсии становится характерная кинетика дифракционной эффективности (ДЭ), имеющая на начальном участке максимум (в точке t_0) и нулевую точку t_i , в которой и происходит инверсия (рис. 1 а). В период экспонирования этот максимум возникает благодаря конкуренции процессов фотохимической и диффузионной модификации n . Из качественных соображений очевидно, что, уравнивая скорости конкурирующих процессов, ДЭ в пределах первого максимума можно понижать, т. е. поддерживать невысокую ДЭ в течение достаточно длительного времени. Такой режим исключает искажения интерференционного поля в процессе записи и образование шумовых голограмм, позволяя добиваться высокого качества голографических структур.

Экспонирование целесообразно прерывать при достижении после инверсии значения ДЭ, равного значению в первом максимуме (η_0 , см. рис. 1 а). Выражение, связывающее максимальную величину ДЭ в процессе записи η_0 с величиной η_∞ , достигаемой в процессе усиления, имеет вид

$$\eta_0 = \sin^2 \left(\left(2R_A - R_D + R \ln \left(\frac{R}{R_S \delta} \right) \right) (R \gamma t_e)^{-1} \arcsin \sqrt{\eta_\infty} \right), \quad (5)$$

$$R = R_S \delta - 2R_A + R_D.$$

Поскольку величина γ , как правило, задана, то для «скрытой» записи необходим подбор интенсивности (величины k) согласно выражению

$$k = \frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \frac{\lambda \sqrt{4\Lambda^2 - \lambda^2} \arcsin \sqrt{\eta_\infty}}{2\pi \Lambda h R t_e}, \quad (6)$$

где h – толщина слоя.

Режим «скрытой» записи экспериментально реализован нами при формировании объемной пропускающей фазовой голографической решетки с периодом 3 мкм в слое полиметилметакрилата толщиной 100 мкм, содержащего 10 мол. % монозамещенного антрацена и около 10 мол. % остаточного растворителя (хлороформа). Запись велась излучением аргонового лазера с длиной волны 488 нм и интенсивностью 5 мВт·см⁻². На рис. 1 б представлены экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) зависимости ДЭ от времени для этого режима [18]. В процессе записи ДЭ до экспозиций ~ 2 Дж·см⁻² оставалась близкой к нулю из-за взаимной компенсации фотохимического и диффузионного вкладов в фазовый отклик.

В работе [19] нами также показано, что термообратимость фотодимеризации открывает возможность записи при повышенных температурах нестационарных фазовых голограмм, обладающих ДЭ, недостижимой для динамических полимерных сред с амплитудным типом записи. Увеличение температуры до 80–90 °С вызывает термораспад образующихся под действием света фотодимеров, а их способность связывать остаточный растворитель сохраняется. Динамическая голограмма формируется как результат баланса скоростей процессов фотодимеризации, термораспада фотодимеров и диффузии молекул растворителя. Диффузионное усиление голографических решеток и в этом случае описывается выражениями (3) и (4).

Диффузионное усиление голограмм происходит более эффективно в регистрирующих слоях, заключенных между стеклянными пластинками (подложка и покровный слой). По-видимому, кроме естественной герметизации слоя, предотвращающей десорбцию диффузанта, они создают препятствия для поверхностной и объемной деформации слоя. Последние могут выводить условия эксперимента за рамки используемой модели, искажая форму распределения показателя преломления и закономер-

ности перераспределения диффузанта. Так, очевидно, возможная усадка (сжатие) материала, обедняемого растворителем, должна уменьшать амплитуду модуляции n . В отсутствие существенного искажения синусоидальности решеток при этом, по-видимому, возможно сохранение признаков соответствия кинетики ДЭ используемой модели, но с меньшей величиной δ . К падению этого параметра может, по-видимому, приводить и высокая концентрация фотодимеров [17].

В отсутствие покровного слоя фотоиндуцированные поверхностные деформации, как связанные с диффузией, так и независимые от нее, уменьшают ДЭ объемных голограмм [8]. В то же время, они сами по себе могут обеспечивать оптическую запись и регистрацию рельефно-фазовых голограмм.

Поверхностные фоторельефы возникают после неоднородного экспонирования, как правило, в результате отжига слоя при повышенной температуре (50–80 °С) [8, 10, 12, 15, 16, 21]. Рельефообразование происходит в основном благодаря двум процессам: десорбции остаточного растворителя и дилатации экспонированного материала. Десорбция из заметно пластифицированного растворителем материала приводит к усадке слоя, величина которой уменьшается с ростом степени фотопревращения (освещенности) участка. Это создает модуляцию толщины слоя с максимумами в области максимальной освещенности (положительный фоторельеф) [8, 10]. Дилатация преобладает, когда количество остаточного растворителя минимально и проявляется в постепенном нарастании толщины экспонированных участков, тем больше, чем больше степень их фотопревращения. Возникающий в этом процессе фоторельеф также положителен.

Физическая причина дилатации и дифференциации степени усадки заключается в увеличении эффективного объема реакционных центров (преддимерных молекулярных пар) при их превращении в фотодимеры. Результатом становится дифференциация в соответствии со степенью фотопревращения величины равновесного удельного объема полимерного материала. Она и проявляется в виде фоторельефа после термоактивируемой релаксации слоя или десорбции из него растворителя.

Для голографической записи удобнее «сухие» слои, обладающие более стабильными свойствами. Основной фактор, ограничивающий их применение, – невысокое разрешение фоторельефов. В работах [16, 21] представлены результаты исследований периодических поверхностных фоторельефов и путей повышения их разрешения.

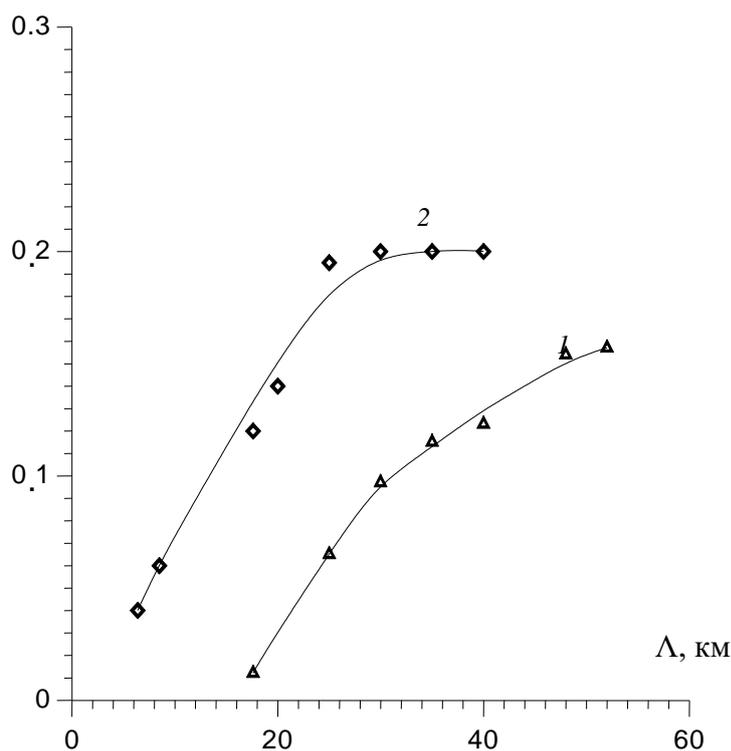


Рис. 2. Смещение края полосы воспроизводимых пространственных частот при инверсии формы периодического рельефа

В случае использования слоев на основе полимеров с высокой температурой стеклования, например полиметилметакрилата, в процессе термического отжига материал находится в стеклообразном состоянии. Функция передачи модуляции поверхностных фоторельефов в этом случае стремится к нулю в области периодов 15–16 мкм (рис. 2, кривая 1). Такое падение разрешающей способности обусловлено развивающимися при релаксации полимерной структуры деформациями сдвига,

которые «увлекают» материал с меньшей степенью фотопревращения тем сильнее, чем меньше период структуры (рис. 3, кривые 1, 1'). Величина эффекта зависит от соотношения времен расширения материала и релаксации напряжений, а также от значений механических модулей. Возможность его ослабления связана с уменьшением механических модулей и времени релаксации напряжений. Этого можно добиться, повышая температуру отжига и переводя полимер в высокоэластичное состояние. Однако нагрев слоя выше 70–80 °С сопряжен с термоллизом фотодимеров, поэтому для полимеров с более высокой температурой размягчения он не может быть использован.

Медленную деформацию при температурах вблизи температуры размягчения удалось осуществить в процессе термораспада фотодимеров. Усадка экспонированных областей ограничивается скоростью распада фотодимеров и происходит значительно медленнее расширения при той же температуре. Это создает условия для релаксации сдвиговых напряжений ниже порога вынужденной пластичности и сохранения деформаций в экспонированных зонах. Медленное сжатие позволяет создавать противофазный фоторельеф с максимумом амплитуды, сдвинутым в об-

ласть больших пространственных частот (рис. 3, кривые 2, 2'). Голографическим методом было установлено пятикратное повышение разрешающей способности периодического фоторельефа при инверсии его формы (рис. 2, кривая 2).

Другой метод повышения разрешения поверхностных фоторельефов заключается в осуществлении терморелаксации в высокоэластическом состоянии полимерного материала. Применение в качестве матрицы полибутилметакрилата (температура размягчения 20 °С) также позволило значительно расширить диапазон воспроизводимых пространственных частот до значений $\approx 1000 \text{ мм}^{-1}$. При этом, однако, уменьшилась устойчивость фоторельефов. Основной причиной их деградации оказалась интенсивная в пластичном материале диффузия фотодимеров. Более стабильные фоторельефы с высоким разрешением были получены на поверхности слоев, основу которых составлял сополимер бутилметакрилата и метилметакрилата с температурой размягчения около 35 °С. Проведенными исследованиями установлено, что голографические структуры, записываемые в слоях антраценсодержащих полимеров, образуются в термодинамически неравновесном состоянии. Его релаксация может происходить путем диффузии остаточного растворителя и дилатации экспонированного материала. Материальная диффузия изменяет распределение показателя преломления, усиливает записанные в объеме слоя

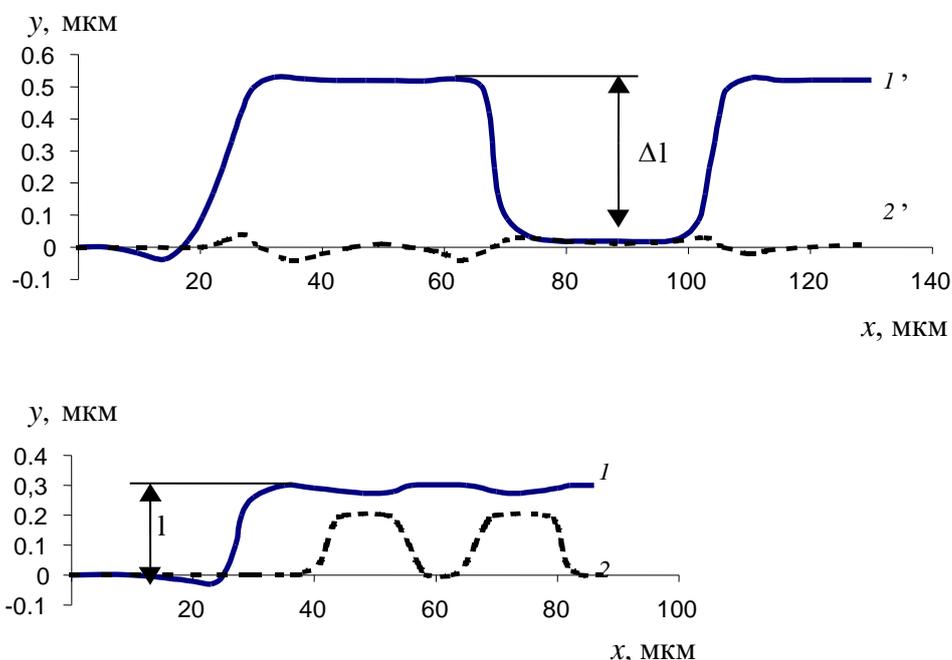


Рис. 3. Профиль периодического рельефа на поверхности пленок до ($1, 1'$) и после термораспада фотодимеров ($2, 2'$)

фазовые голограммы, а также создает возможность их «скрытой» записи с последующим усилением, обеспечивающей минимизацию шумов.

Дилатация создает оптический отклик в виде поверхностных фоторельефов, на основе которого возможна запись рельефно-фазовых голограмм и в реальном времени. Их разрешение достигает 1000 мм^{-1} при использовании полимерных матриц с оптимальной температурой размягчения и инвертировании фоторельефов в процессе термолита фотодимеров.

Литература

1. Иерархичность структурно-фазовых переходов и механизм записи голограмм в дихромированном желатине / Ю. Н. Выговский, А. Г. Коноп, С. П. Коноп и др. // Препринт № 3 / ИФ ИЛФ СО РАН. Иркутск, 1997.
2. Алексеев И. В., Выговский Ю. Н., Гуревич В. С. и др. Изобразительная голография: проблемы и перспективы // Взаимодействие излучений и полей с веществом: В 2 т. Иркутск, 1999. Т. 1. С.89–114.
3. Тихонов Е. А., Смирнова Т. Н., Гюльназаров Э. С., Бойко Ю. Б. Новые фотополимерные композиции для записи голограмм: механизмы, голографические и оптические характеристики / Е. А. Тихонов, Т. Н. Смирнова, Э. С. Гюльназаров, Ю. Б. Бойко // Высокоэффективные среды для записи голограмм. Л., 1988. С. 137–144.
4. Новые самопроявляющиеся фотополимеры для голографической записи в диапазоне 500–700 нм / Т. Н. Смирнова, О. В. Сахно, Е. А. Тихонов и др. // ЖПС. 2000. Т. 67, № 1. С. 29–33.
5. Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантренхиноном / О. В. Андреева, О. В. Бандюк, А. А. Парамонов и др. // Оптич. журн. 2000. Т.67, № 12. С.27–33.
6. Могильный В. В., Сидоренко М. М., Станкевич А. И. Усиление фазовой записи в антраценсодержащих полимерных слоях // Вестник БГУ. Сер.1. 1991. № 2. С. 21–24.
7. Mogilny V. V., Asenchik O. D., Sidorenko M. M. Amplified optical recording in materials with molecular pairs // Proc. SPIE. 1993. Vol. 1806. P. 65–70.
8. Могильный В. В., Грицай Ю. В. Темновое самоусиление голограмм в полимерной среде при фотоиндуцированном захвате свободного объема // ЖТФ. 1994. Т. 64, № 7. С. 99–105.
9. Mogilny V. V., Gritsai Yu. V. Optical phase recording in glassy polymeric media with photoinduced nonequilibrium // Proc. SPIE. 1994. Vol. 2429. P. 79–86.
10. Могильный В. В., Грицай Ю. В. Обратимое формирование фоторельефов при структурной релаксации полимерного слоя // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21, вып. 24. С. 66–71.
11. Mogilny V. V., Gritsai Y. V. Reversible photorefractive polymeric materials with contrast inversion // Proc. SPIE. 1996. Vol. 2896. P. 125–132.
12. Mogilny V. V., Gritsai Y. V., Lazareva A. M. A new type of dry optical relief recording in glassy polymers // Proc. SPIE. 1996. Vol. 2890. P. 64–71.

13. Могильный В. В., Грицай Ю. В. Динамика голограмм в полимерной среде, вызванная образованием противофазной дифракционной структуры // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. № 5. С. 832–836.
14. *Mogilny V. V., Gritsai Y. V.* Dynamic holograms in polymeric media under photoinduced diffusion // Proc. SPIE. 1997. Vol. 3402. P. 100–107.
15. Могильный В. В., Грицай Ю. В. Формирование фазовых рельефов при фотодимеризации производных антрацена в стеклообразных полимерах // Взаимодействие излучений и полей с веществом: В 2 т. Иркутск, 1999. Т. 1. С. 308–318.
16. Могильный В. В., Грицай Ю. В., Ковалев С. В. Периодические поверхностные фоторельефы в стеклообразных и высокоэластичных полимерах // ЖТФ. 1999. Т. 69, вып. 8. С. 79–83.
17. Грицай Ю. В., Могильный В. В. Влияние взаимодействия фотоиндуцированных дефектов на динамику фазовых голографических решеток в антраценсодержащих полимерных слоях // Вестник БГУ. Сер. 1. 2000. № 3. С. 14–18.
18. Могильный В. В., Грицай Ю. В. “Скрытая” запись фазовых голограмм с самоусилением в полимерной среде с фотоиндуцированной диффузией // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 2. С. 42–47.
19. Грицай Ю. В., Могильный В. В. Динамические фазовые голограммы при обратной фотодимеризации монозамещенного антрацена в полимерном слое // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 6. С. 997–1000.
20. Грицай Ю. В., Могильный В. В. Фотоиндуцированный захват подвижных молекул в антраценсодержащих полимерных слоях // Материалы 4 междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск, 2001. С. 125–127.
21. Resolution improvement of surface photorelief recording / U. V. Mahilny, Yu. V. Gritsai, A. I. Stankevich et al. // Tech. Dig. Conf. on Lasers and Technologies (LAT). Moscow, 2002. LThM20.