

ЗАПИСЬ ФАЗОВЫХ ГОЛОГРАММ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СЛОЯХ ПММА С ФЕНАНТРЕНХИНОНОМ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Д.Н. Мармыш, В.В. Могильный

Белорусский государственный университет, кафедра физической оптики

пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Беларусь, тел. +375 17 2095511,

marmysh@bsu.by, mogilny@bsu.by

Представлены результаты исследования формирования дифракционных голографических решеток в слоях ПММА с фенантренхиноном при различной температуре прямой записи. Показано, что повышение температуры записи до 80 °С позволило уменьшить оптимальную экспозицию до 2 Дж/см². Эффективность записи при этом не уменьшилась.

Введение

Стеклообразные слои полиметилметакрилата, содержащие фенантренхинон (ФХ) известны как регистрирующий материал для записи фазовых голограмм [1]. Применение полимерных слоев с высокой концентрацией ФХ позволяет формировать высокоэффективные пропускающие и отражательные голограммы в слоях с толщиной ≈ 100 мкм [2]. Получаемые голограммы обладают стабильностью к воздействию повышенных температур, а также допускают использование мощных источников излучения, в том числе и импульсных [3]. Наиболее перспективным представляется использование данного материала для изготовления голографических оптических элементов.

Изготовление голограмм в слоях ПММА с фенантренхиноном в общем случае включает три этапа. На первом этапе проводится оптическая запись голограмм. Благодаря способности фенантренхинона под действием света присоединяться к макромолекулам ПММА, в полимерном слое создаются противофазные пространственные распределения концентраций ФХ и его присоединенного фотопродукта. Так как рефракции ФХ и присоединенного фотопродукта отличаются незначительно, в процессе записи происходит формирование относительно слабой голограммы.

На втором этапе проводят усиление голограмм. Для этого осуществляют термическую обработку слоев при температурах ≈ 80 °С. В результате активируется диффузия молекул ФХ. Молекулы фотопродукта остаются неподвижными, так как они присоединены к полимерной матрице. Диффузия приводит к пространственному выравниванию концентрации ФХ в слое. В результате деградирует вклад распределения ФХ в показатель преломления и голограмма усиливается. Необходимая для диффузии ФХ температурная обработка слоев приводит к активации локальных деформаций полимерного материала [2]. Причинами деформационных процессов выступают напряжения, возникающие при фотопревращении ФХ, а также его диффузии. Данные процессы подавляют диффузионное усиление, тем не менее, оно остается существенным.

На третьем этапе регистрирующие слои лишают чувствительности в видимой области спектра. Для этого проводят глубокий фотолиз однородно распределенного в слое ФХ. Для этого

слой подвергают экспонированию пространственно однородным световым полем.

Одним из недостатков регистрирующего материала ПММА – ФХ является низкая энергетическая чувствительность. Оптимальная экспозиция при записи фазовых голографических решеток превышает 5 Дж/см² [4]. Однако существует возможность ее повышения. Известно, что фотолиз ФХ в ПММА происходит значительно эффективнее, если световое воздействие проводить при повышенных температурах [5]. Эффект связывают с термораспадом димеров ФХ. Возникновение димеров в слоях ПММА, содержащих ФХ в высокой концентрации, возможно из-за высокого дипольного момента (5 ÷ 6 D) и подтверждено ИК спектрами [5].

Задачей настоящей работы являлось исследование процессов формирования фазовых голограмм в слоях ПММА с ФХ при различной температуре записи. Целью исследований являлся подбор условий записи голограмм обеспечивающих повышение энергетической чувствительности.

Эксперимент

Объектом исследований являлись стеклообразные слои ПММА, содержащие ФХ с молярной долей 2.5 %. Для приготовления слоев использовалась стандартная методика, применяемая в случае высокой концентрации ФХ [2]. Толщина регистрирующих слоев варьировалась от 90 до 160 мкм. Экспериментальная часть включала измерения оптической плотности слоев при их облучении излучением Ar лазера ($\lambda_a = 514.5$ нм). Оптическую плотность измеряли для длины волны активирующего излучения. Эксперименты проводились при температуре слоев от 18 до 80 °С. Известно, что на данной длине волны присоединенный продукт ФХ практически не поглощает, поэтому по величине оптической плотности можно определить концентрацию ФХ в слое.

Вторая часть экспериментальной работы заключалась в записи фазовых голографических решеток с периодом $d = 1.5$ мкм при различных температурах и дальнейшей термической и оптической обработке регистрирующих слоев. Запись проводилась при температурах от 18 °С до 80 °С по симметричной схеме в попутных пучках. В качестве активирующего выступало излучение Ar лазера ($\lambda_a = 514.5$ нм). В процессе записи и в постэкспозиционный период фотодиодами измеря-

лись интенсивности дифрагированного и опорного пучков. Для зондирования использовалось излучение He-Ne лазера ($\lambda_p = 633$ нм). С помощью измеренных значений рассчитывали дифракционную эффективность (ДЭ) голограмм. Значения ДЭ использовали для расчета амплитуды модуляции показателя преломления Δn по формуле для объемных пропускающих решеток. Толщина регистрирующих слоев измерялась микрометром после окончания работы с образцом.

Оптическая обработка слоев заключалась в экспонировании слоя с голографической решеткой пространственно однородным излучением Ar лазера ($\lambda_a = 514.5$ нм). Известно, что измерение ДЭ голографической решетки в процессе такого экспонирования позволяет определить степень завершенности диффузионного процесса [2]. Если диффузия ФХ прошла полностью, тогда ДЭ голографической решетки не уменьшается.

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены зависимости оптической плотности от экспозиции. Кривые отличаются температурой слоев. Форма кривых (за исключением зависимости полученной при 80 °С) не являются моноэкспоненциальной. В закономерности уменьшения D выделяются, по крайней мере, две составляющие. Скорость уменьшения оптической плотности на первом участке кривых заметно выше, чем на втором. Для кривых полученных при температурах 50 °С и выше скорость уменьшения D на первом участке заметно выше, чем для кривой полученной при 18 °С. Скорость изменения D на втором участке кривых, напротив, уменьшается с повышением температуры. Для кривой полученной при 80 °С скорость изменения D на втором участке практически равна нулю.

Обращает на себя внимание немонотонное изменение с температурой глубины фотопревращения ФХ на быстром участке кривых. Для тем-

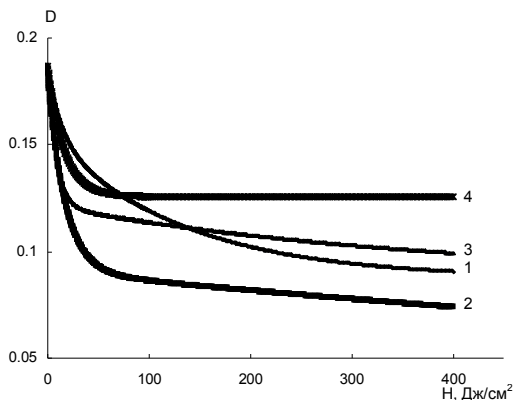


Рис. 1. Зависимость приведенной оптической плотности полимерного слоя с ФХ от экспозиции. Температура экспонирования слоев 18 °С (1), 50 °С (2), 60 °С (3) и 80 °С (4).

пературы обработки слоев 50 °С наблюдается максимальная амплитуда изменения оптической плотности. Дальнейший рост температуры приводит к уменьшению этой величины.

На рис. 2 представлены зависимости Δn голографических решеток от экспозиции при записи с

различной температурой. Запись проводилась до достижения максимального значения Δn . При увеличении температуры записи наблюдалось значительное увеличение достижимой величины Δn . Так Δn полученные при 80 °С и комнатной температурах отличаются более чем 2.5 раза. Кроме того, экспозиция, соответствующая максимуму Δn , существенно уменьшается с ростом температуры.

Постэкспозиционная обработка слоев при 80 °С показала, что несмотря на то, что Δn , полученные при записи, существенно отличаются, Δn

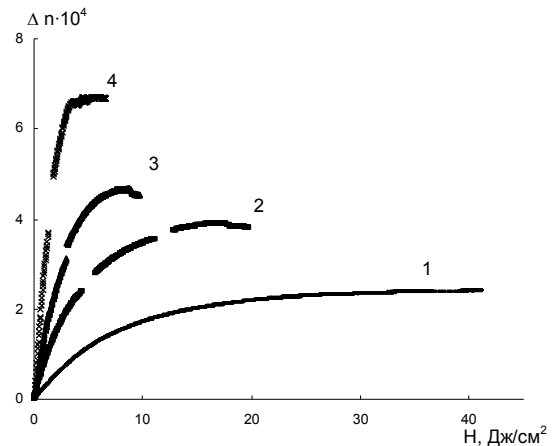


Рис. 2. Зависимость амплитуды модуляции показателя преломления голографических решеток от экспозиции при записи. Температура слоев 18 °С (1), 50 °С (2), 60 °С (3) и 80 °С (4).

усиленных решеток одинакова и составляет $\approx 1.6 \cdot 10^{-3}$. Проверка степени завершенности диффузии ФХ посредством однородного экспонирования показала, что усиление голографических решеток при температуре 80 °С приводит к однородному распределению ФХ в слое. Таким образом, имеет место уменьшение коэффициента постэкспозиционного усиления M с ростом температуры записи. Коэффициент M определяется как отношение Δn достигнутого после усиления к Δn полученному при записи.

На рис. 3 представлена зависимость Δn усиленных решеток от их экспозиции. Температура записи 80 °С. Амплитуда модуляции показателя преломления растет с увеличением экспозиции. При $H \approx 2$ Дж/см² достигает своего максимального значения и практически не изменяется в рассмотренном диапазоне.

Обсуждение

Наблюдаемое в эксперименте увеличение скорости расходования ФХ при повышении температуры свидетельствует о росте квантового выхода фотореакции. Данный эффект связывают с ростом доли свободного объема полимерного материала, вызванного температурным расширением. Считая, что быстрая составляющая в кривых изменения D обусловлена фотопревращением одиночных молекул ФХ, а медленная – димеров, понятным выглядит увеличение глубины фо-

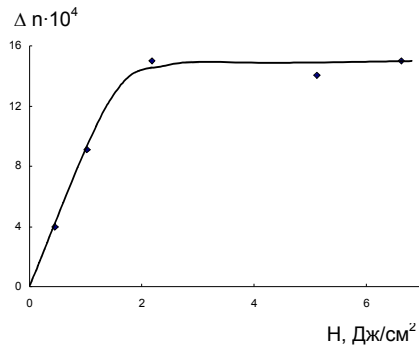


Рис. 3. Зависимость Δn усиленных голографических решеток от экспозиции. Температура при записи и усиления 80 °С.

толиза ФХ при переходе от комнатной температуры к 50 °С (рис. 1, кривые 1 и 2). Рост температуры в этом случае приводит к распаду димеров и уменьшению их относительной концентрации. Увеличение относительного содержания димеров ФХ при дальнейшем росте температуры, проявляющееся в уменьшении глубины фотолиза на быстром участке кривых (рис. 1, кривые 3 и 4), является неожиданным эффектом. Его можно связать с развитием деформаций полимерного материала, которые являются спутниками фотопревращения ФХ и отжигов при температурах выше 50 °С. Деформации могут обеспечить условия, необходимые для эффективного образования димеров [5].

Следствием увеличения квантового выхода при увеличении температуры, является рост скорости нарастания Δn при записи решеток (рис. 2). В результате имеет место уменьшение экспозиции, соответствующей максимальной Δn достигаемой при записи.

Однако невозможно объяснить увеличением квантового выхода значительное увеличение с ростом температуры Δn , достижимой в процессе записи (рис.2). Можно предположить, что данный эффект связан с диффузией ФХ. В этом случае наблюдаемая при записи решеток Δn обусловлена как фотопревращением ФХ, так и его диффузией. При этом скорости нарастания Δn , связанные с диффузией ФХ и его фотопревращением должны быть примерно одинаковыми. Однако наши экспериментальные данные свидетельствуют о существенной разнице этих скоростей. Это позволяет сделать вывод о слабом влиянии диффузии ФХ в процессе оптической записи.

Наиболее вероятной причиной увеличения с ростом температуры максимального Δn прямой записи можно назвать образование присоединенного продукта другого типа. Известно, что под действием излучения ФХ может образовывать с донорами водорода фотопродукты двух различных типов [6]. Относительная концентрация этих фотопродуктов зависит от температуры. Большая рефракция фотопродукта, концентрация которого растет с ростом температуры, может объяснить увеличение Δn с ростом температуры записи. Такое предположение согласуется также с наблюдаемым уменьшением коэффициента усиления M .

Минимальная экспозиция при которой достигается максимальная Δn усиленных голографических решеток получена при температуре записи 80 °С и составляет ≈ 2 Дж/см². Тот факт, что такая экспозиция не соответствует максимальной Δn , достигаемой при оптической записи, отражает уменьшение коэффициента усиления M с ростом экспозиции. Такая закономерность известна [2] и объясняется влиянием деформации полимерного окружения.

Заключение

Повышение температуры прямой записи голограмм в слоях ПММА с ФХ до 80 °С, позволило уменьшить оптимальную экспозицию до 2 Дж/см² при той же конечной Δn . Увеличение скорости записи обусловлено ростом квантового выхода фотореакции ФХ в ПММА. При этом наблюдается существенный рост эффективности прямой записи, который сопровождается меньшим постэкспозиционным усилением. Эффект объясняется образованием продукта другого типа с большей величиной молярной рефракции.

Список литературы

1. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70, № 4. – С. 864.
2. U. V. Mahilny, D. N. Marmysh et al. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2008. – 10. – 085302.
3. В.В. Могильный, Д.Н. Мармыш, А.Л. Толстик, Д.В. Горбач // Прикладная оптика-2008: Сборник трудов VIII Международной конференции. – Санкт Петербург., 2008. – Т. 2. – С.226.
4. U. V. Mahilny, D. N. Marmysh et al. // Proceedings of SPIE. - ISSN 0277-786X.
5. А. В. Трофимова, А. И.Станкевич, В. В. Могильный // ЖПС. – 2009. - Т.76. - №3.
6. K. Maruyama, T. Otsuki, Y. Naruta // Bull Chem. Soc. Jpn. – 1976. – 49. – P. 791.

PHASE HOLOGRAMMS RECORDING IN GLASSLIKE LAYERS OF PMMA - PHENANTHRENEQUINONE AT ENHANCED TEMPERATURES

Dzianis Marmysh, Uladzimir Mahilny
Belarusian State University, physical optics department, Nesavisimosti av., 4, Minsk, 220030, Belarus
Phone +375 17 2095511, marmysh@bsu.by, moqilny@bsu.by.

The results of investigation of holographic gratings formation in PMMA layers with phenanthrenequinone at different direct recording temperatures are given. It is demonstrated that growth of recording temperature to 80 °С allow to decrease optimal expose to 2 J/cm² without recording efficiency losses.