

УДК 778.38.01:535

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2010 **В.В. Шелковников^{1*}, Е.Ф. Пен², Е.В. Васильев¹, И.Ш. Штейнберг²,
П.Е. Твердохлеб², Ю.А. Щепеткин²**

¹Учреждение Российской академии наук Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

²Учреждение Российской академии наук Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

Представлены результаты работ авторов по развитию голографических методов исследования фотополимерных материалов. Рассмотрен метод импульсной записи динамических пропускающих решеток, характеристики угловой селективности голограмм, двухпучковый метод двухфотонной записи голограмм и гетеродинный метод исследования неоднородностей объемных голограмм.

Ключевые слова: голографические фотополимерные материалы, дифракционная эффективность, двухфотонная запись голограмм, гетеродинный метод.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большую популярность для записи голограмм приобретают голографические фотополимерные материалы (ГФПМ) [1, 2], обеспечивающие в реальном времени запись объемных фазовых голограмм с дифракционной эффективностью до 100 %, имеющие широкий круг применений в изобразительной и защитной голографии, системах оптической памяти, при создании голографических оптических элементов.

ГФПМ содержат полимерную матрицу, фотополимеризующиеся мономеры, систему фотоинициирования, пластификаторы и другие компоненты. Исследование свойств ГФПМ как среды для записи голограмм неотделимо от процесса их записи. Поэтому голографические методы исследования ГФПМ — это разнообразные модификации методов записи-считывания голограмм в полимерных средах.

Цель данной статьи — обзор работ авторов по актуальным направлениям развития методов исследований ГФПМ.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РОСТА ДИФРАКЦИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ГОЛОГРАММЫ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

Основным голографическим методом исследования ГФПМ является измерение дифракционной эффективности голограмм при их формировании в виде фазовых пропускающих дифракционных решеток. Запись пропускающей голограммы проводили двумя когерентными лазерными пучками (объектным и опорным), направляемыми с одной стороны плоскости фотослоя под углом к нормали поверхности (рис. 1).

В результате интерференции световых полей от двух пучков в образце создается объемное синусоидальное распределение интенсивности света $I(x)$ (рис. 2) [3]:

* E-mail: vsh@nioch.nsc.ru

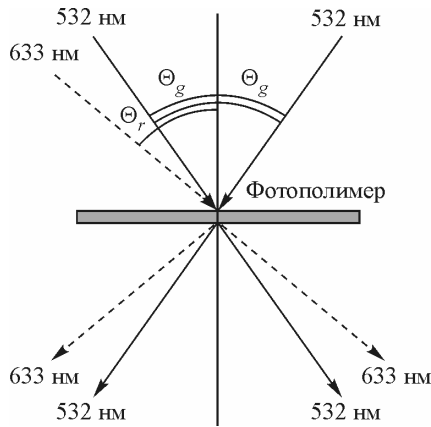


Рис. 1. Схема падения записывающего (532 нм) и тестирующего (633 нм) пучков под углами Θ_g и Θ_r соответственно

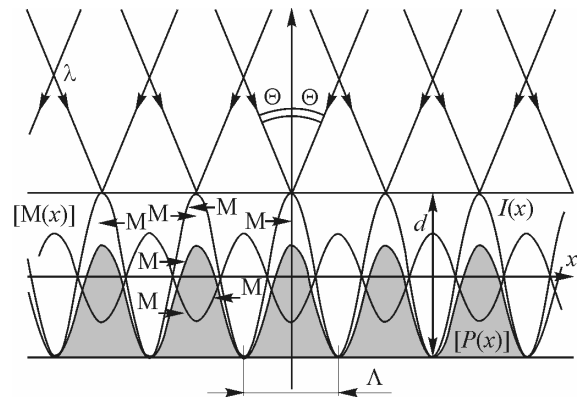


Рис. 2. Периодическое распределение интенсивности света $I(x)$ в глубине материала толщиной d образца, периодические распределения концентрации мономера $[M(x)]$ и нового полимера $[P(x)]$

$$I(x) = (I_1 + I_2) \left(1 + m \cos \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right] \right), \quad (1)$$

где $m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$ — параметр, характеризующий степень модуляции интерференционной световой картины; I_1, I_2 — интенсивности записывающих пучков при их равенстве $m = 1$. Период дифракционной решетки, согласно условиям Брэгга [4], равен

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}, \quad (2)$$

где λ — длина волны записывающего излучения; 2Θ — угол между записывающими пучками.

В результате фотополимеризации образуется периодическое распределение концентрации нового полимера $[P(x)]$, соответствующее синусоидальному распределению интенсивности света в образце. Коэффициент преломления в плоскости образца вдоль оси X промодулирован согласно уравнению (1):

$$n(x) = n_0 + n_1 \cos \left[\frac{2\pi x}{\Lambda} \right], \quad (3)$$

где n_0 — среднее значение коэффициента преломления; n_1 — амплитуда модуляции коэффициента преломления.

Направляя в область пересечения записывающих пучков луч зондирующего когерентного лазерного излучения (см. рис. 1), можно наблюдать процесс его дифракции. Длину волны тестирующего излучения выбирают так, чтобы краситель в образце был нечувствителен к ней. Рост интенсивности дифрагирующего пучка количественно характеризуется дифракционной эффективностью DE образующейся решетки. Зависимость дифракционной эффективности решетки от времени экспозиции $DE(t)$ связана с изменением показателя преломления ГФПМ и концентрацией мономера в соответствии с уравнением Когельника [3]

$$DE(t) = \sin^2 \left(\frac{\pi n_1(t) d}{\lambda \cos(\Theta)} \right) \quad (4)$$

и Лорентц—Лоренца в дифференциальной форме [5]

$$n_1(t) = \left[\frac{(n_0^2 + 2)^2}{12n_0} \right] \cdot \sum_i \Delta R_i \Delta C_i(t), \quad (5)$$

где d — толщина слоя ГФПМ; ΔR_i — изменение молярной рефракции i -го компонента фотопо-

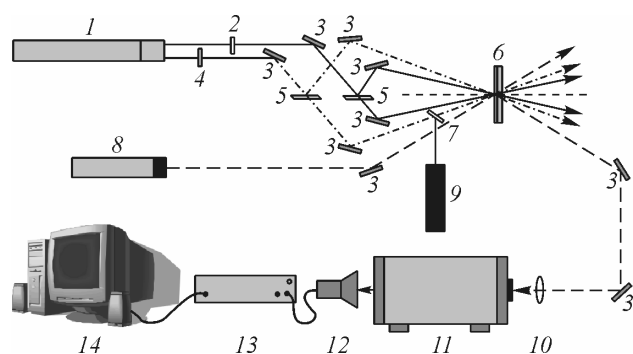


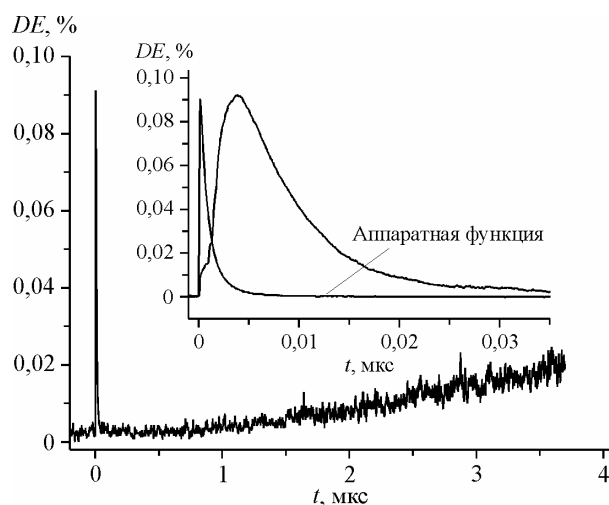
Рис. 3. Экспериментальная установка импульсной лазерной записи пропускающих голографических решеток: импульсный записывающий Nd^{3+} :YAG-лазер (532 нм, 355 нм) (1), фильтр ФС-6 (на 355 нм) (2), зеркала (3), полуволновая пластинка (на 532 нм) (4), полупропускающее зеркало (5), образец (6), стеклянная пластинка (7), непрерывный He—Ne лазер (633 нм) (8), импульсный фотометр (9), линза (10), спектрограф (11), ФЭУ (12), осциллограф (13), компьютер (14)

лимерной композиции; ΔC_i — величина изменения концентрации i -го компонента фотополимерной композиции.

Запись дифракционных решеток можно осуществить как непрерывным, так и импульсным лазерным излучением. В отличие от непрерывного режима записи голограмм, импульсный режим позволяет исследовать ранние стадии фотополимеризации и является модификацией метода динамических голографических пропускающих решеток DTG (Dynamic Transient Grating) [6].

Экспериментальная установка импульсной лазерной записи пропускающих фазовых дифракционных решеток в фотополимерном материале представлена на рис. 3. Записывающим лазером является импульсный твердотельный лазер Nd^{3+} :YAG, работающий в режиме модуляции добротности с преобразованием частоты во вторую или третью гармонику и длительностью импульса 10 нс. Основной пучок делится с помощью полупрозрачного зеркала 5 на два пучка с равными интенсивностями. Эти пучки с помощью зеркал 3 направляются на образец 6 для формирования результирующей интерференционной картины. Угол записи может варьироваться от 5 до 90° в воздухе, что обеспечивает изменение периода решетки от 3052 до 266 нм. С помощью стеклянной пластинки 7 часть пучка отщепляется и направляется на импульсный фотометр ФПМ-02 9 для измерения энергии записывающего импульса. Луч непрерывного He—Ne лазера 8 направляется в точку падения записывающих пучков на образце. Дифрагировавший луч фокусируется линзой 10 на входную щель спектрографа СТЭ-1 11 для очистки полезного сигнала от шумов. Очищенный пучок регистрируется ФЭУ ЕМ1 9558В 12 и подается на цифровой осциллограф АСК-3106 13, соединенный с компьютером 14.

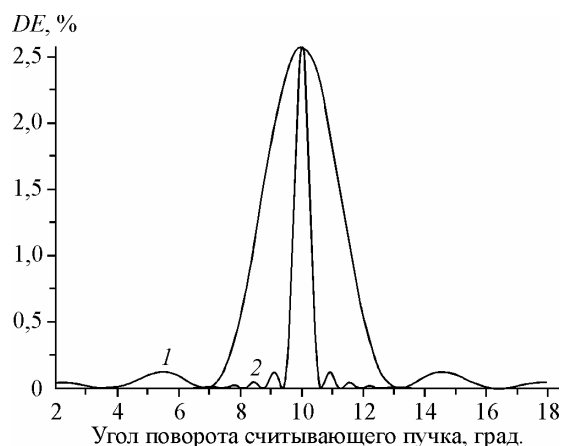
Установка позволяет исследовать кинетику изменения показателя преломления среды n_1 с высокой чувствительностью (до 10^{-4}) и большим временным Δt (от микросекунд до секунд) и амплитудным DE (от 10^{-5} до 1) динамическим диапазоном изменения полезного сигнала.



При исследовании ранних стадий полимеризации ГФПМ сенсibilизированного красителем Эритрозином было выявлено образование двух дифракционных решеток с различным кинетическим поведением. На малых временах (до ~1 мс) наблюдается рост ($\tau_{\text{роста}} = 1,1$ мкс) и спад DE промежуточной решетки ($\tau_{\text{спада}} = 3,7$ мкс), связанной с образованием ион-радикальной пары Эритрозина и донора триэтанолamina (рис. 4).

Рис. 4. Кривые роста и спада дифракционной эффективности промежуточной решетки при разном временном разрешении (угол записи $\Theta = 18^\circ$)

Рис. 5. Теоретический вид характеристики угловой селективности объемной пропускающей голограммы. Кривые 1 и 2 соответствуют толщине голограммы 50 и 250 мкм, углы симметричного падения предметного и опорного пучков 10° (в воздухе)



Далее происходит постепенное нарастание стабильной полимерной решетки. Постоянная решетка является фотополимерной, и она сохраняется в течение длительного времени (месяцы и более). Таким образом, метод голографической импульсной записи позволяет исследовать кинетику темнового процесса полимеризации и является чувствительным методом измерения кинетики накопления и распада интермедиатов фотохимических реакций.

ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛОВОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ ОБЪЕМНЫХ ПРОПУСКАЮЩИХ ГОЛОГРАММ

Важные свойства голографических фотополимерных материалов можно изучить с помощью характеристик спектральной и угловой селективности (УС) объемных отражательных и пропускающих голограмм, выражающих зависимость дифракционной эффективности при отклонении длины волны или угла падения восстанавливающей волны от условий Брэгга. Методы получения характеристики спектральной селективности подробно описаны в [7] и в данной статье не рассматриваются.

Теоретически вид характеристики УС объемной пропускающей чисто фазовой голограммы детально изучен Г. Когельником [4] и изображен на рис. 5. Хорошо видна периодичность характеристики УС с четко выраженными главным и боковыми максимумами и глубокими минимумами. Ширина главного максимума, являющаяся мерой УС, зависит только от толщины голограммы (см. рис. 5, 1 и 2).

Нами получены и проанализированы типичные экспериментальные данные характеристик УС голограмм, изготовленных на вышеописанных ГФПМ нескольких модификаций с толщиной слоя от 100 до 500 мкм [8]. Запись голограмм проводили с помощью He—Ne лазера (633 нм) по симметричной схеме с формированием ненаклонной дифракционной решетки, угол схождения между записывающими пучками составлял 20° в воздухе. В ряде экспериментов для проверки влияния усадки толщины регистрирующего слоя записывали голограммы с наклонными решетками; в этом случае схема падения записывающих пучков была несимметричной. Интенсивность света в плоскости записи обычно составляла 20 мВт/см^2 , а время экспозиции варьировали от 10 до 100 с. Измерения УС проводили на стенде [7], схема которого показана на рис. 6. Основными элементами являются прецизионный вращающийся столик с шаговым приводом (минимальный шаг $0,01^\circ$, диапазон $0\text{—}360^\circ$), фотоприемник, модуль управления шаговым двигателем, 12-разрядный аналого-цифровой преобразователь.

На рис. 7, а и б приведены типичные экспериментальные характеристики УС голограмм с ненаклонной решеткой, полученных на ГФПМ и описанных в [7] с толщиной регистрирующего слоя 180 мкм. Видно, что при малых значениях экспозиции (10—15 с) DE невелика (менее 10%),

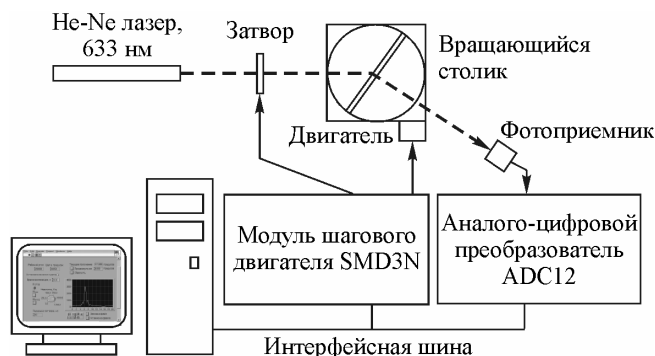


Рис. 6. Схема стенда для измерения характеристики УС

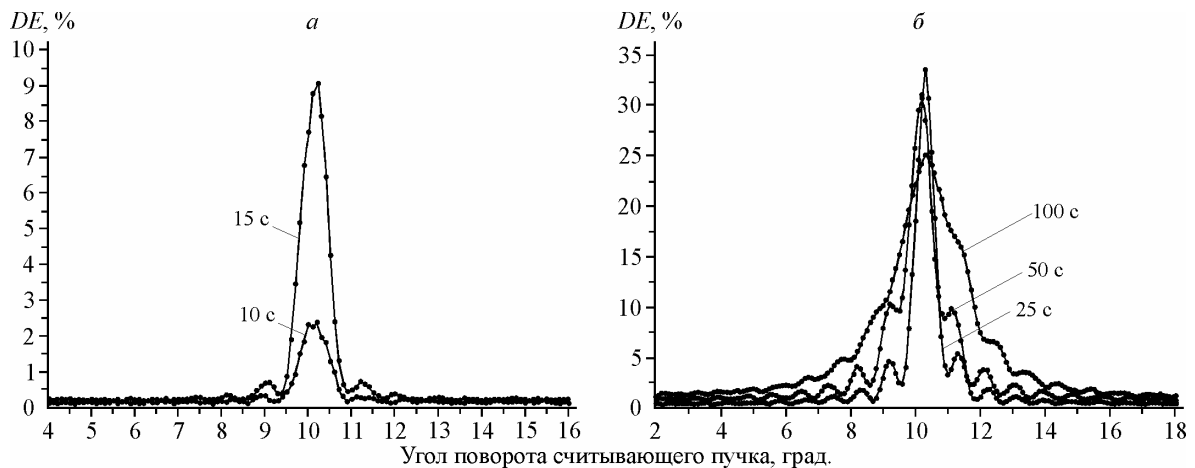


Рис. 7. Характеристики УС при малых значениях DE (а) и при больших значениях времени экспозиции и DE (б)

характеристика УС имеет вид, близкий к теоретическому. С ростом экспозиции DE вначале увеличивается до 35 %, а вид исследуемой характеристики УС резко меняется: минимумы интенсивности исчезают (т.е. селективные свойства ухудшаются), вторичные максимумы значительно возрастают, контур характеристики уширяется, в ряде случаев наблюдается ее асимметрия.

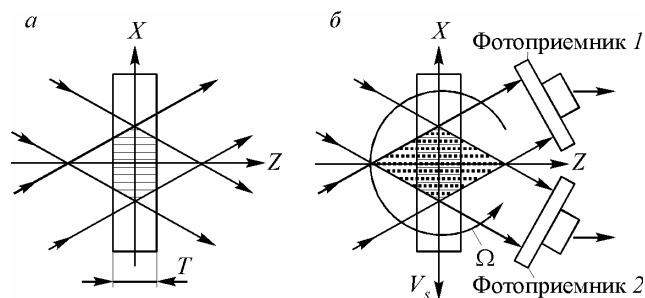
При дальнейшем увеличении экспозиции (100 с) рост максимального значения DE прекращается, периодический вид характеристики теряется, ее контур сильно уширяется, селективные свойства полностью теряются. Значение угла Брэгга остается практически неизменным.

Отличие вида экспериментально наблюдаемых характеристик УС объемных пропускающих голограмм в ГФПМ от теоретических представлений связано с пространственными неоднородностями по глубине голограммы и нестационарным характером ее формирования. В частности, увеличение угла Брэгга для голограмм с наклонными интерференционными плоскостями обусловлено главным образом поперечной усадкой толщины регистрирующего слоя, в то время как уширение контура характеристики УС в основном вызвано резким уменьшением величины модуляции показателя преломления по глубине голограммы, а подъем боковых крыльев этой характеристики зависит от вида и степени искривления интерференционных плоскостей.

ГЕТЕРОДИННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГОЛОГРАММ

Метод предназначен для послойного (по глубине материала) измерения шумов рассеяния, усадки, амплитуд модуляции коэффициентов преломления и поглощения, а также других параметров объемных регистрирующих сред [9].

Запись тестовой периодической структуры в объеме материала (рис. 8, а) проводится проектированием изображения дифракционной решетки, формируемой в акустооптическом дефлекторе (АОД). В режиме измерения с помощью АОД на записанную решетку проектируется



движущаяся интерференционная решетка, изображенная на рис. 8, б пунктиром. Эта решетка перемещается поступательно со скоростью V_s и, кроме того, вектор ее имеет дополнительное вращение с угловой ско-

Рис. 8. Запись тестовой периодической структуры (а) и режим измерения с помощью акустооптического дефлектора (б)

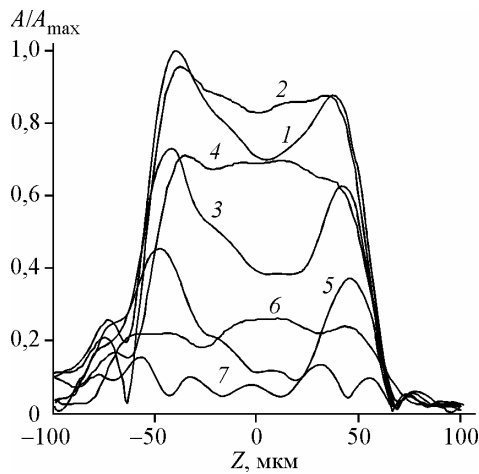


Рис. 9. Распределения амплитуды дифрагированного света в зависимости от положения слоя по глубине материала

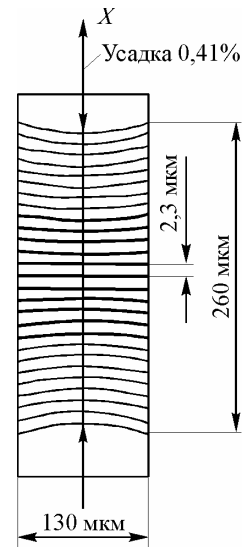


Рис. 10. Схематическое изображение искривления интерференционных полос из-за продольной усадки фотополимерного материала

ростью Ω . В результате сложения поступательного и вращательного движений результирующая скорость изменяется по глубине материала, поэтому изменяется и доплеровский сдвиг частоты, т.е. каждому слою по глубине материала соответствует своя доплеровская частота. Эта частота выделяется путем коллинеарного гетеродинного детектирования, и по результатам фурье-анализа определяются амплитуда и фаза записанной решетки в каждом слое.

Метод позволяет также определить отдельно значения коэффициентов фазовой и амплитудной модуляции тестовой решетки. При детектировании фазовой компоненты решетки суммарная интенсивность световых пучков после решетки остается во времени неизменной, поэтому сигналы на выходах фотоприемников 1 и 2 будут равны по амплитуде и противоположны по фазе. Напротив, движение интерференционной структуры относительно амплитудной решетки вызывает синфазную модуляцию света на входах обоих фотоприемников. При обработке результатов измерения формируют два сигнала, которые пропорциональны сумме и разности токов фотоприемников. При этом разностный и суммарный сигналы отдельно несут информацию соответственно о модуляции коэффициентов преломления и поглощения записанной решетки.

Экспериментальную проверку способа проводили на примере измерения усадки вдоль поверхности фотополимерного материала толщиной 130 мкм. Размер голограммы в направлении вектора решетки составлял 260 мкм, в поперечном направлении — 68 мкм. Запись проводили по симметричной схеме, когда углы схождения пучков одинаковы относительно оси Z , поэтому у вектора решетки отсутствует Z -составляющая (см. рис. 8, а). Пространственный период решетки 2,3 мкм. Экспонирование образца выполняли импульсами света с длительностью 5 нс и частотой повторения 9,8 МГц. Суммарная мощность обоих пучков на поверхности образца 0,12 мВт, время экспонирования 20 с.

Распределения амплитуды дифрагированного света в зависимости от положения слоя по глубине материала приведены на рис. 9. График 1 соответствует случаю, когда частоты записанной ν_0 и считывающей ν_c решеток совпадают. На графиках 2, 3 $\nu_c = 1,004\nu_0$ и $\nu_c = 0,996\nu_0$ (расстройка $\Delta\nu/\nu_0 = (\nu_c - \nu_0)/\nu_0 = \pm 0,41\%$) соответственно. Результаты расстройки на $\pm 0,82\%$ показаны на графиках 4 и 5 соответственно. Расстройке на $\pm 1,43\%$ соответствуют кривые 6 и 7. На рис. 10 приведено схематическое изображение искривления интерференционных полос из-за продольной усадки фотополимерного материала (реконструкция по экспериментальным данным рис. 9). В целом картина усадки похожа на вид перетяжки лазерного пучка. Видно, что

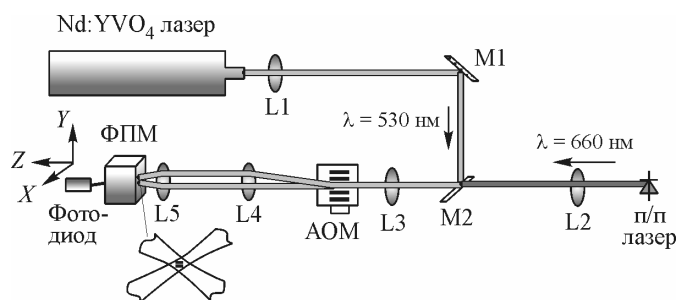


Рис. 11. Оптическая схема экспериментальной установки многослойной двухфотонной записи и гетеродинного считывания микроголограмм

наибольшая усадка в середине слоя; скажется стабилизирующее свойство защитного слоя и подложки. Решетка оказывается как бы "приклеенной" к их поверхностям.

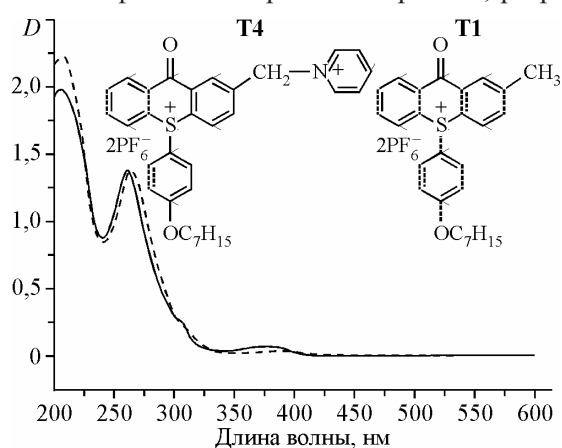
ДУХПУЧКОВЫЙ МЕТОД ДВУХФОТОННОЙ ЗАПИСИ ГОЛОГРАММ

Современные двухфотонные лазерные технологии основаны на улучшенном трехмерном контроле над фотофизическими и фотохимическими процессами в среде, что обусловлено квадратичной зависимостью вероятности поглощения от интенсивности падающего излучения. При этом для получения локальных фотопревращений обычно используют сильно сфокусированные лазерные пучки. Альтернативой такого поточечного метода может служить метод двухфотонной записи микроголограмм, особенно перспективный при многослойной организации 3D оптической памяти.

Исследование процессов двухфотонной записи объемных микроголограмм и их последующего коллинеарного гетеродинного детектирования проводилось на экспериментальной установке, оптическая схема которой приведена на рис. 11.

Для записи объемной микроголограммы используется излучение второй гармоники твердотельного лазера на основе Nd:YVO₄ с внутрирезонаторным электрооптическим модулятором ($\lambda = 0,53$ мкм, длительность импульса $\tau = 1,7$ нс). Излучение коллимируется линзой L1 и с помощью линзы L3 формируется в виде перетяжки в акустооптическом модуляторе (АОМ). Пучок, полученный в результате дифракции, и нулевой пучок с помощью телескопической системы (L4, L5) переносятся в заданный по глубине слой ФПМ. В этом слое в результате интерференции формируется микроголограмма с размером $1 \times 1,4 \times 6,4$ мкм по осям X, Y, Z соответственно и пространственной частотой 1030 линий/мм. Максимальная интенсивность излучения в плоскости регистрации составляет $I = 5,8$ ГВт/см². Для гетеродинного считывания микроголограмм используется полупроводниковый лазер мощностью 8 мВт и длиной волны $\lambda = 0,66$ мкм. Излучение лазера коллимируется линзой L2, а затем проходит через ту же оптическую систему, что и записывающие пучки, и формирует микрорешетку в том же месте и с той же пространственной частотой. Детальное описание метода многослойной записи и гетеродинного считывания дано в работах [10, 11].

Исследование процессов двухфотонной записи пропускающих микроголограмм проводилось на фотополимерных материалах, разработанных в НИОХ СО РАН. В качестве исходного



класса фотоинициаторов радикальной полимеризации были выбраны производные тиоксантена. Спектры поглощения двух тиоксантеновых хромофоров T1 и T4 и их структуры приведены на рис. 12 (T1—T5 — рабочее обозначение используемых тиоксантеновых хромофоров).

На длине волны записи 530 нм образец прозрачен, однако одновременное поглощение двух

Рис. 12. Спектры поглощения хромофоров T1 (сплошная линия) и T4 (штриховая), растворенных в этаноле. На вставке представлены структурные формулы хромофоров

фотонов приводит к запуску реакции фотополимеризации, изменению показателя преломления материала и к формированию микроголограммы.

Максимальная величина изменения показателя преломления, полученная экспериментально, для ГФПМ, содержащего тиоксантеновый хромофор Т3, составляет $\Delta n = 4,8 \times 10^{-3}$. Следует отметить, что запись носит явно выраженный пороговый характер: при интенсивности излучения записывающих пучков меньше $1,7 \text{ ГВт/см}^2$ изменения показателя преломления не происходит.

Значения сечений двухфотонного поглощения (ДФП) δ исследуемых хромофоров были определены методом Z-scan. Результаты исследования ГФПМ с различными хромофорами приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что тиоксантеновые хромофоры (Т4 и Т5), имеющие два катионных центра, обладают большим сечением двухфотонного поглощения, чем хромофор (Т3) с одним сульфониевым катионным центром. Кроме того, разница в соотношении сечений двухфотонного поглощения и амплитуд изменения показателя преломления свидетельствует, что вклад фотоиницирующей способности хромофора в процессе двухфотонной фотополимеризации является значительным.

Продемонстрирована эффективная двухфотонная запись микроголограмм в произвольной по глубине области толстого (100—200 мкм) ГФПМ на основе синтезированных тиоксантеновых хромофоров. При использовании ДФП фотомодификация происходит локально, однородно по глубине и, в отличие от случая линейного поглощения, в каждом слое можно достичь максимального значения амплитуды модуляции показателя преломления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные методы исследования ГФПМ являются как инструментом для исследований, направленных на оптимизацию качественного и количественного состава ГФПМ, так и позволяют охарактеризовать кинетические свойства и структуру ГФПМ. Методы импульсной и непрерывной записи голограмм позволяют определить кинетические параметры основных и промежуточных реакций, протекающих в материале. Методы измерения угловой селективности и гетеродинного считывания голограмм выявляют как пространственные неоднородности, имеющиеся в фотополимерах, так и искажения, возникающие непосредственно в ходе фотополимеризации из-за усадки и неоднородного поглощения. Рассмотренный метод двухфотонной записи измеряет чувствительность материала к ДФП на любой глубине в области 10 мкм. Из-за отсутствия влияния однофотонного поглощения в материале он может характеризовать флуктуации и локальные изменения в распределении состава и морфологии слоя по глубине с микронной точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trout T.J., Schmiege J.J., Gambogi W.J., Weber A.M. // Adv. Mater. – 1998. – 10, N 15. – P. 1219.
2. Feely C.A., Martin S., Toal V. // Proc. SPIE. – 1998. – 3294. – P. 48.
3. Brauchle C., Burland D.M. // Angew. Chem.: Int. Edit. – 1983. – 22. – P. 582.
4. Кольер Р., Беркхард К., Лин Л. Оптическая голография. – М.: Мир, 1973.
5. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1974.
6. Ukai A., Hirota N., Terazima M. // Chem. Phys. Lett. – 2000. – 319. – P. 427.
7. Бабин С.А., Васильев Е.В., Ковалевский В.И. и др. // Автометрия. – 2003. – № 2. – С. 57 – 70.
8. Шелковников В.В., Пен Е.Ф., Васильев Е.В., Твердохлеб П.Е. // Сб. трудов Всероссийского семинара "Юрий Николаевич Денисюк — основоположник отечественной голографии", 2007. – ФТИ им. А.Ф. Иоффе. – С. 241 – 261.
9. Твердохлеб П.Е., Щенеткин Ю.А. // Автометрия. – 2008. – 44, № 6. – С. 76.
10. Tverdokhle P.E., Steinberg I.Sh., Shepetkin Yu.A. // OSA Trends in Optics and Photonics Series. – 2003. – 87. – P. 649.
11. Беликов А.Ю., Вьюхина Н.Н., Затолокин В.Н. и др. // Автометрия. – 2007. – № 1. – С. 76.

Сечения двухфотонного поглощения тиоксантеновых хромофоров

Хромофор	$\delta (\times 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с/фотон})$	$\Delta n_s (\times 10^{-3})$
MSB	32	—
T3	40	3,6
T4	203	5,4
T5	252	—