

07;12

©1994 г.

ТЕМНОВОЕ САМОУСИЛЕНИЕ ГОЛОГРАММ В ПОЛИМЕРНОЙ СРЕДЕ ПРИ ФОТОИНДУЦИРОВАННОМ ЗАХВАТЕ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА

В.В.Могильный, Ю.В.Грицай

Белорусский государственный университет, 220050, Минск
(Поступило в Редакцию 8 октября 1993 г.)

Экспериментально исследованы процессы релаксации слоев полимерных регистрирующих голографических материалов, в которых наблюдалось усиление объемных фазовых голограмм. Предложена модель усиления, в основе которой лежат представления о фотоиндуцированном градиенте концентрации флуктуационного свободного объема, вызывающем его диффузионные потоки в направлении максимумов интерференционного распределения светового поля. На основании модели рассчитана величина коэффициента усиления и рассмотрены варианты его частотной зависимости.

Увеличение дифракционной эффективности объемных голограмм при их прямой записи на полимерном носителе и последующем оптическом или термическом воздействии описано в ряде работ [1-6] и привлекает внимание возможностью повышения чувствительности материалов и достижения высокой эффективности в отсутствие искажающего влияния многоволнового взаимодействия. Такое усиление наблюдается как в жидких (фотополимеризующиеся материалы) [1], так и в твердых (материалы типа "Реоксан") [2] светочувствительных средах под действием когерентного [3] и некогерентного [4] оптического излучения, а также в темновых процессах [5,6]. Механизмы темнового усиления, предложенные в работах [1-6], можно разделить на диффузионно обусловленные [5] и такие, в которых материальная диффузия основной роли не играет [1-4]. Диффузионное усиление голограмм в твердых регистрирующих средах длится значительно дольше, чем в жидких фотополимеризующихся материалах из-за разницы в коэффициентах материальной диффузии. В работе [6] сообщается о твердом регистрирующем голографическом материале с более быстрым процессом усиления объемных фазовых голографических дифракционных решеток и выдвигается предположение об изменении плотности материала как о возможной причине явления.

Известно [7], что для свежеприготовленных полимерных слоев с толщиной, превышающей ~ 50 мкм, характерен масштабный эффект, т.е. возрастание плотности с уменьшением толщины. Эти же слои обнаруживают релаксационное уменьшение толщины (увеличение плотности) с течением времени. Такие явления описывают в рамках представлений о диффузии избыточного свободного объема, присутствующего в неравновесном свежеприготовленном слое, к границе и гибели на ней. При этом считают [7], что движение свободного объема описывается обычным диффузионным уравнением с коэффициентом диффузии $D \sim 10^{-14}$ м²/с, который примерно на 6 порядков больше коэффициента диффузии молекул типа антрацена в аналогичных средах [8].

В предлагаемой работе приведены результаты экспериментального исследования процесса релаксации толщины (плотности) слоев регистрирующего материала, параметры которого зависят от степени его экспонирования, и предложена релаксационная модель усиления фазовых голограмм.

Слои регистратора готовились в соответствии с методикой [6]. За изменением толщины следили с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4. Показатель преломления n определяли нанося слой на основание стеклянной призмы и измеряя волноводные показатели преломления его мод с помощью методики, описанной в работе [9]. Для изучения влияния экспонирования на релаксационный процесс проводили облучение слоев светом аргонового лазера ЛГ-106М (длина волны 488 нм), а также излучением ксеноновой лампы ДКСШ-1000 через светофильтр ЖС-16. Диафрагмирование активирующего излучения с помощью щелевой диафрагмы позволяло одновременно наблюдать поведение экспонированных и затененных участков поверхности слоя и фиксировать форму возникающего из-за разной скорости и степени релаксации поверхностного рельефа.

На рис. 1 приведены относительные изменения толщины в процессе темновой релаксации при 293 К для слоев, подвергнутых некогерент-

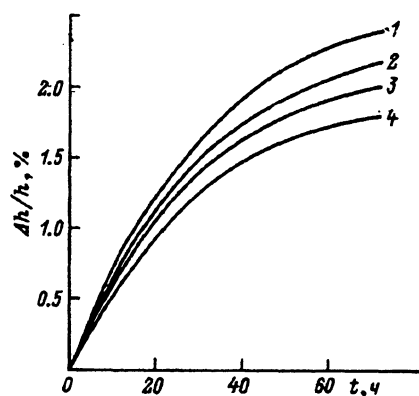


Рис. 1. Зависимость относительного изменения толщины слоя РГМ от времени при релаксации для разных степеней фотопревращения $\alpha_{фп}$:
1 — $\alpha_{фп} = 0$, 2 — 0.15, 3 — 0.32, 4 — 0.43;
 $h = 170$ мкм.

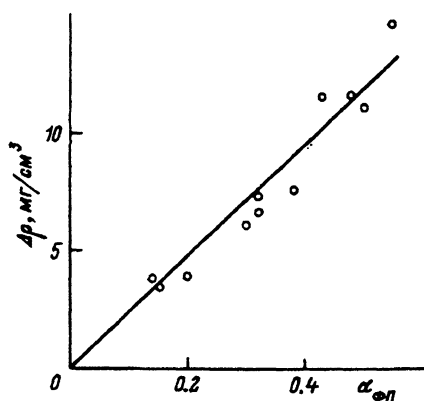


Рис. 2. Изменение равновесной плотности слоев РГМ при фотопревращении.

ному облучению. Очевидной является зависимость скорости и предельной степени релаксационного изменения толщины h и плотности материала ρ от степени превращения антраценового компонента или концентрации фотопродуктов, в основном фотодимеров [6]. Как следует из рис. 2, отклонение равновесной плотности $\Delta\rho$ линейно растет с увеличением концентрации фотодимеров, причем параметры нарастания постоянны для слоев различной толщины. Приведенные экспериментальные факты находят объяснение, если предположить, что объем, занимаемый в равновесном состоянии образовавшимся фотодимером, больше на некоторую величину объема, занимаемого парой молекул, из которой он образовался. В таком случае в процесс релаксации неравновесной структуры материала включается перестройка окружения фотодимеров, которую можно формально рассматривать как связывание части избыточного свободного объема, присутствующего в неравновесном материале. Такое связывание приводит к уменьшению средней плотности, достигаемой в равновесии. При этом совокупность созданных при экспонировании неравновесных центров выступает в роли ловушек или стоков для свободного объема вместе с поверхностью слоя. Равновесие достигается тогда, когда сводится к нулю градиент концентрации подвижного свободного объема.

Если поле экспонирования ограничено, то результатом описанных процессов является поверхностный рельеф (рис. 3), возникающий из-за дифференциации скорости релаксации и равновесного значения ρ ре-

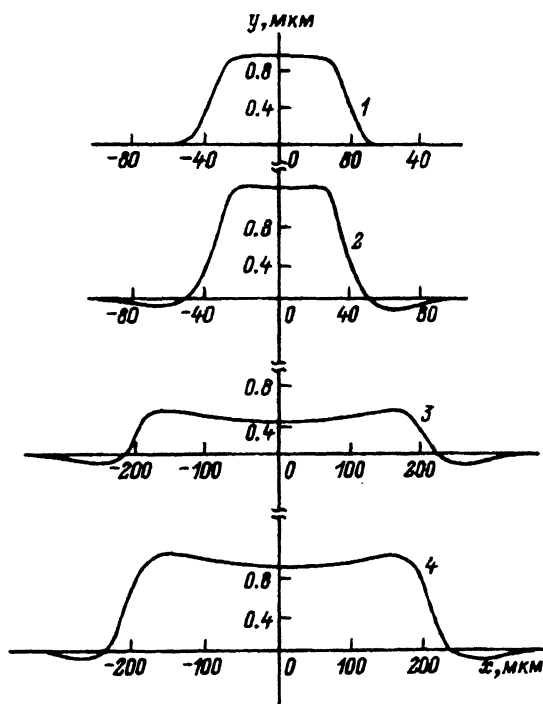


Рис. 3. Профиль поверхности слоя РГМ, экспонированного через щелевую диафрагму шириной h_1 , в процессе релаксации в разные моменты времени t .
 h_1 , мкм: 1, 2 — 50; 3, 4 — 375; t , ч: 1, 3 — 26; 2, 4 — 70; 4 — $h = 150$ мкм.

гистратора. При этом, очевидно, релаксационный процесс осложняется еще и из-за возникновения поперечного, т.е. имеющего составляющую в плоскости слоя, градиента концентрации подвижного свободного объема и соответствующего поперечного потока. О его существовании говорит замедление релаксации материала вблизи границ экспонированной области, проявляющееся в виде приграничных выпуклостей рельефа при больших и в виде общего замедления релаксации (ускорения образования рельефа) при меньших ширинах области экспонирования (рис. 3). Эффекты ослабевают с ростом толщины слоя. Явления такого рода должны наблюдаться при увеличенной доле заполненных ловушек свободного объема в приграничных областях.

Можно предположить, что образование поверхностного рельефа — не единственный способ релаксации регистрирующего материала с пространственной неоднородностью, возникшей при его экспонировании. Устранению неравновесности может способствовать возникновение пространственно неоднородного распределения плотности материала в плоскости слоя перпендикулярно границе экспонированной области за счет поперечного диффузионного потока свободного объема. При этом должны происходить расширение материала в объеме с высокой степенью фотопревращения и сжатие пограничной области, где степень фотопревращения низка. Признаки такого процесса были обнаружены нами при изучении профиля n тонких слоев регистрирующего голографического материала, расположенных между подложкой и покровным слоем, когда последний препятствовал образованию поверхностного рельефа. В этих экспериментах наблюдалось темновое постэкспозиционное уменьшение показателя преломления фотомодифицированного материала, составившее около 0.015. Последняя величина хорошо соответствует темновой разности приращения показателя преломления экспонированного и неэкспонированного материала, возникшей в слоях со свободной поверхностью при формировании рельефа, которое вычисляется по формуле Лорентц-Лоренца.

В предположении, что один фотодимер связывает фиксированное количество свободного объема (один “кластер”), процесс релаксации можно представить как бимолекулярную реакцию, где один из реагирующих компонентов (фотопродукты) неподвижен, а распределение второго (“кластеры” свободного объема) контролируется диффузией. Взаимодействуя друг с другом с вероятностью k , они образуют устойчивую конфигурацию фотопродукта и его окружения (“отрелаксировавший” фотодимер). В таком случае процесс будет описываться диффузионным уравнением с нелинейным членом, ответственным за захват свободного объема димерами,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - cc_D k, \quad (1)$$

$$c_D = c_{D0} - \int_0^t c(\tau)c_D(\tau)k d\tau, \quad (2)$$

где c — текущая концентрация свободного объема, c_D — концентрация неравновесных центров (фотодимеров), c_{D0} — начальная их концентрация.

Концентрацию c в нашем случае можно трактовать как концентрацию "кластеров", хотя вопрос о том, в каком виде находится свободный объем в полимерных материалах, в настоящее время однозначно не решен [7].

Благоприятные для поперечной релаксации условия, по-видимому, существуют в первичной дифракционной решетке [6], состоящей из чередующихся слоев регистратора с резко различающейся степенью его фотопревращения, когда период решетки мал по сравнению с ее толщиной. Такие условия могут, по-видимому, обеспечить безрельефную релаксацию, при которой уменьшение показателя преломления экспонированного объема происходит одновременно с ростом этого параметра для неэкспонированного (или экспонированного в меньшей степени) объема. При этом, очевидно, должно происходить усиление решетки за счет увеличения модуляции n и оптической толщины $l_{\text{опт}}$. Если же темновая релаксация идет через образование рельефа, то глубина модуляции $l_{\text{опт}}$ падает, так как рост геометрической толщины h сопровождается падением n , падает и предельное значение дифракционной эффективности решеток.

Амплитуду образующегося рельефа можно рассматривать как функцию доли α релаксирующего свободного объема, создающего разницу плотности $\Delta\rho$ экспонированной и неэкспонированной областей, вышедшего на поверхность в неэкспонированной области (остальная часть релаксирует на неравновесных центрах в экспонированной области). Очевидно $0 \leq \alpha \leq 1$, причем максимальное значение параметра достигается в отсутствие поперечной диффузии.

Амплитуда модуляции оптической толщины $\Delta l_{\text{опт}}$ после темновой релаксации записанной решетки с точностью до членов второго порядка малости имеет величину $\Delta l_{\text{опт}} \approx h\Delta n + n\Delta h$. Если считать, что равновесные плотности экспонированного материала одинаковы для обоих типов релаксации, то нетрудно получить расчетную формулу для $\Delta l_{\text{опт}}$

$$\Delta l_{\text{опт}} = h\Delta n_0 \alpha_{\text{фп}} + \frac{h(n^2 + 2)(n^2 - 1)(2 - \alpha)\Delta\rho(\alpha_{\text{фп}})}{6\rho n} - \frac{hna\Delta\rho(\alpha_{\text{фп}})}{\rho}, \quad (3)$$

где Δn_0 — изменение показателя преломления при полном фотопревращении, $\alpha_{\text{фп}}$ — степень фотопревращения в максимуме интерференционной картины.

Введем коэффициент усиления решетки

$$КУ = \frac{\eta_1}{\eta_2}, \quad (4)$$

где η_2 — дифракционная эффективность после окончания процессов релаксации, η_1 — в момент прекращения экспонирования.

Воспользовавшись формулой для дифракционной эффективности объемной фазовой пропускающей голограммы [10]

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta l_{\text{опт}}}{\lambda \cos \theta} \right), \quad (5)$$

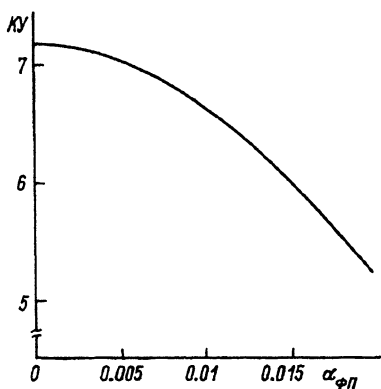


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления от $\alpha_{фп}$
($h = 100$ мкм, $d = 0.6$ мкм).

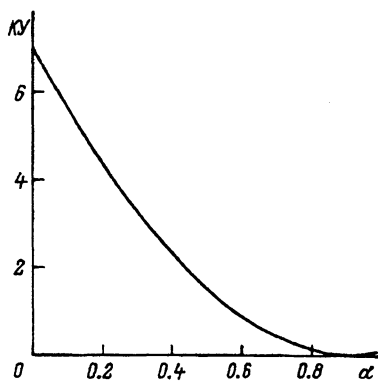


Рис. 5. Зависимость коэффициента усиления от α
($h = 100$ мкм, $\alpha_{фп} = 0.005$).

где λ — длина волны света в среде, θ — угол схождения записывающих пучков, можно рассчитывать зависимость коэффициента усиления от $\alpha_{фп}$ для случая $\alpha = 0$ (т.е. случая $d \ll h$, d — период решетки) (рис. 4). При увеличении α (а этот случай может реализовываться при увеличении α) коэффициент усиления будет уменьшаться практически до нуля (ослабление вплоть до полного стирания решетки) (рис. 5). При больших периодах голограмму уже нельзя считать объемной, однако тем не менее можно пользоваться формулой (5), если максимальное значение дифракционной эффективности не превышает 10%. В этом диапазоне значения, рассчитанные по формулам для объемной и двумерной [11] голограмм, совпадают с точностью до 1%.

Таким образом, в настоящей работе на основании данных по релаксации чистично экспонированных слоев регистрирующего голографического материала предложена релаксационная модель усиления фазовых голографических решеток. Полученные с ее помощью значения коэффициента усиления находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными [6]. Ожидаемая на основании модельных представлений зависимость коэффициента усиления от пространственной частоты может быть использована при обработке голографических изображений.

Список литературы

- [1] Гюльназаров Э.С., Смирнова Т.Н., Тихонов Е.А. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 111–117.
- [2] Лашков Г.И. // Несеребрянные фотографические процессы / Под ред. Картужанского. Л., 1984. 376 с.
- [3] Booth T.L. // Appl. Opt. 1975. N 3. P. 593–601.
- [4] Гюльназаров Э.С., Смирнова Т.Н., Тихонов Е.А. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 10. С. 114–119.
- [5] Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. Вып. 4. С. 864–869.
- [6] Могильный В.В., Сидоренко М.М., Станкевич А.И. // Вестник БГУ. Сер. 1. 1991. N 2. С. 21–24.
- [7] Ростиашвили В.Г. и др. Стеклование полимеров. Л., 1987. 192 с.

- [8] Лашков Г.Н., Вениаминов А.И., Ратнер О.Б. // ВМС. 1986. Т. 28А. № 2. С. 435-439.
- [9] Ding T.-N., Garmire E. // Appl. Opt. 1983. Vol. 22. N 20. P. 3177-3181.
- [10] Lin L.H. // Appl. Opt. 1969. Vol. 8. N 5. P. 963-969.
- [11] Shankoff T.A. // Appl. Opt. 1968. Vol. 7. N 10. P. 2101-2105.
-