

09

## Объемные поляризационные голограммы в слоях полиметилметакрилата с фенантренхином

© Д.Н. Мармыш, В.В. Могильный

Белорусский государственный университет,  
220030 Минск, Республика Беларусь  
e-mail: marmysh@bsu.by

(Поступило в Редакцию 22 января 2013 г.)

Представлены результаты записи объемных поляризационных голограмм в слоях полиметилметакрилата, содержащих фенантренхинон с мольной долей 2.5–3%. Проанализировано влияние состояния поляризации записывающих пучков на кинетику дифракционной эффективности голограмм и их свойства. Показана возможность записи в слоях полиметилметакрилата с фенантренхином поляризационных голограмм, характеризующихся высокой оптической стойкостью.

### Введение

Интерес к анизотропным оптическим элементам обусловлен возможностью их применения для управления оптическим излучением в приложениях, включающих дисплейные технологии, квантовые вычисления, микроскопию, передачу информации по волоконным линиям связи и др. [1]. Такие элементы могут быть изготовлены методами поляризационной голографии в материалах, фоточувствительных к поляризации. Большинство материалов, используемых в настоящее время для объемной поляризационной голографической записи, например азосодержащие полимеры [2,3], не обеспечивают получение голограмм, обладающих стойкостью. Это стимулирует исследования, направленные на поиск новых регистрирующих материалов для создания анизотропных оптических элементов.

Одним из регистрирующих материалов, пригодных для записи стойких объемных поляризационных голограмм, могут стать слои полиметилметакрилата (ПММА), содержащие в качестве фоточувствительной добавки молекулы фенантренхинона (ФХ). Слои ПММА с ФХ более известны в качестве регистрирующего материала для записи высокоэффективных объемных фазовых голограмм [4,5] излучением с длиной волны 488–532 nm. Принцип записи основан на способности ФХ образовывать фотопродукт, который присоединен к макромолекулам полимерной матрицы, и потому его подвижность крайне мала. Благодаря разнице в подвижности ФХ и его фотопродукта реализуется постэкспозиционное усиление голограмм за счет диффузии молекул ФХ, что обеспечивает получение высокоэффективных фазовых голограмм, стойких во времени. Фотопревращения ФХ в полимерной матрице приводят к изменению спектра поглощения регистрирующих слоев таким образом, что они становятся практически прозрачными в видимом диапазоне спектра [6]. В результате голограммы обладают высокой стойкостью к воздействию мощного оптического излучения видимого диапазона, в том числе и лазерного импульсного.

В настоящий момент можно выделить два типа регистрирующих слоев, которые готовят из смеси ПММА с ФХ. Первый из них — слои ПММА толщиной несколько миллиметров, содержащие 0.5–0.7 weight % ФХ. Готовятся такие слои полимеризацией в блоке раствора мономера, ФХ и инициатора. Они позволяют получать высокоэффективные голограммы, характеризующиеся высокой угловой и спектральной селективностью. Второй тип слоев используют для записи высокоэффективных голограмм в значительно более тонких слоях толщиной 100–200  $\mu\text{m}$  [7]. В результате голограммы обладают умеренной селективностью и обеспечивают высокоэффективную дифракцию лазерного излучения с заметной расходимостью, а также широкополосного излучения светодиодов. Слои второго типа готовят более технологичным способом — методом полива жидкого раствора ПММА и ФХ в органическом растворителе на стеклянную подложку с последующей сушкой в сушильном шкафу. Для обеспечения высокой дифракционной эффективности увеличивают содержание ФХ в полимере до 5–6 weight %. Разный способ приготовления слоев и отличная концентрация ФХ приводят к различию в химическом составе и физических свойствах слоев. Тем не менее, в обоих случаях реализуется описанный выше принцип записи и постэкспозиционного усиления голограмм.

Несмотря на то, что о возможности записи двулучепреломления в слоях ПММА с ФХ известно с конца прошлого столетия [8], исследования записи объемных поляризационных голограмм были проведены сравнительно недавно и затронули только толстые слои, приготовленные методом полимеризации в блоке [9]. Результаты этих исследований показали возможность записи в слоях ПММА толщиной несколько миллиметров, содержащих 0.7 weight % фенантренхинона, высокоселективных (угловая селективность  $\sim 0.05^\circ$ ) поляризационных голограмм с эффективностью до 40%. Вместе с тем, недавно было установлено, что двулучепреломление, формируемое в слоях ПММА, приготовленных методом полива и содержащих фенантренхинон

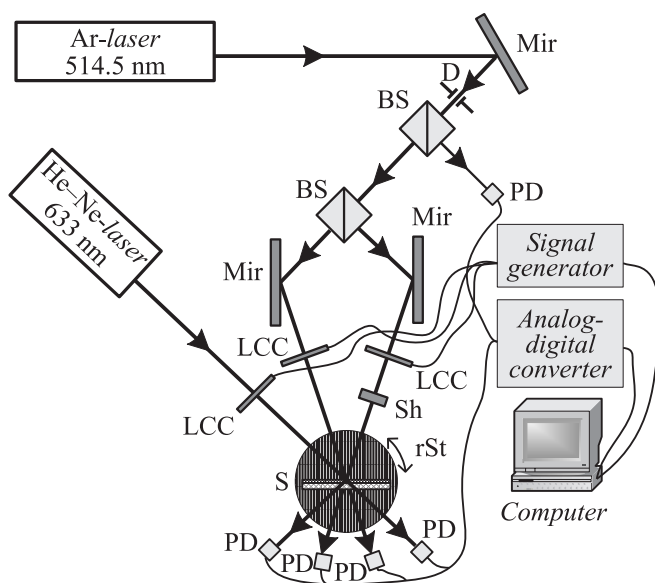
с высокой концентрацией, характеризуется стойкостью к воздействию как произвольно поляризованного, так и неполяризованного оптического излучения ртутной лампы [10]. Величина фотонаведенного двулучепреломления, формируемого в слоях с высокой концентрацией ФХ, достаточна для записи эффективных поляризационных голограмм [10] при толщинах  $\sim 100\text{--}200\ \mu\text{m}$ .

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании закономерностей формирования двулучепреломления и поляризационных голограмм в относительно тонких ( $\sim 200\ \mu\text{m}$ ) слоях ПММА, содержащих ФХ с высокой мольной долей ФХ (до 3 mol.%), определении оптической стойкости сформированных голограмм и их селективных свойств.

## Описание экспериментальных установок

В экспериментах использовались слои ПММА толщиной  $100\text{--}220\ \mu\text{m}$ , содержащие 2.5–3 mol.% ФХ. Слои готовились методом полива растворенных в органическом растворителе ингредиентов на стеклянную подложку с последующей сушкой. В слоях формировали двулучепреломление и поляризационные голограммы.

Схема экспериментальной установки для записи поляризационных голограмм представлена на рис. 1. В слоях проводили запись объемных (критерий Клейна  $Q > 10$ ) пропускающих голограмм по симметричной схеме в попутных пучках. Изменение состояния поляризации записываемых пучков диаметром  $0.5\text{--}0.6\ \text{mm}$  осуществлялось с помощью изменения уровня напряжения, по-



**Рис. 1.** Экспериментальная установка для записи поляризационных голограмм: Mir — зеркало, D — диафрагма, BS — делитель пучка, PD — фотодиод, Sh — шторка, S — образец, LCC — жидкокристаллическая ячейка, rSt — прецизионный вращающийся столик.

даваемого на жидкокристаллическую ячейку. На ячейку подавалось переменное напряжение в форме меандра и частотой 1 kHz. В результате поляризация каждого из записываемых пучков принимала одно из четырех состояний — линейная перпендикулярная или параллельная плоскости падения записываемых пучков, левая или правая круговая поляризации.

Угол схождения пучков  $2\theta = 11.4$ , что соответствует периоду  $d = 2.6\ \mu\text{m}$  при записи голографической решетки. Для регистрации голограмм использовалось излучение аргонового лазера с длиной волны 514.5 nm. С помощью одного из регистрирующих пучков проводилось зондирование голограммы. Для этого второй пучок перекрывался шторкой. В ряде случаев проводилось зондирование голограмм также излучением He–Ne-лазера с необходимой линейной или круговой поляризацией. Для этого зондирующий пучок направлялся на голограмму под углом Брэгга в соответствии с выражением

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны излучения в воздухе,  $\theta$  — угол Брэгга,  $d$  — период голографической решетки.

Измерение интенсивностей записываемого излучения, а также дифрагировавших пучков осуществлялось с помощью фотодиодов. Из измеренных значений рассчитывались экспозиция  $H$ , а также дифракционная эффективность  $\eta$  по формуле

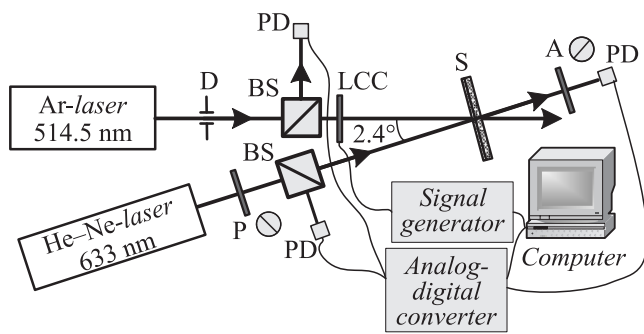
$$\eta = \frac{I_s}{I_s + I_0}, \quad (2)$$

где  $I_s$  — интенсивность дифрагировавшего пучка,  $I_0$  — интенсивность опорного пучка.

Поворотный столик использовался для измерения угловой селективности голограмм. Кроме того, поворотный столик использовали для регистрации более высоких порядков дифракции. Для этого поворотом столика обеспечивали падение зондирующего излучения на образец под углом, соответствующим удвоенной частоте голографической решетки.

В работе записывались голографические решетки пучками со следующим состоянием поляризации: оба пучка с линейной поляризацией, направленной перпендикулярно плоскости падения пучков на регистрирующий слой (LLP); оба пучка с линейной поляризацией, один из которых лежит в плоскости падения пучков на образец, а второй перпендикулярен ей (LLO); оба пучка с циркулярной поляризацией и совпадающим (CCP) или противоположным (CCO) направлением вращения вектора напряженности электрического поля (в дальнейшем мы будем обозначать тип голограммы по состоянию поляризации записываемых пучков).

Схема экспериментальной установки для измерения величины фотоиндуцированного двулучепреломления представлена на рис. 2. Экспонирование образцов проводилось излучением Ar-лазера (514.5 nm) с линейной (направление поляризации — перпендикулярно



**Рис. 2.** Экспериментальная установка для записи и слежения в реальном времени за фотоиндуцированным двулучепреломлением: D — диафрагма, BS — делитель пучка, PD — фотодиод, LCC — жидкокристаллическая ячейка, S — образец, P и A — система скрещенных линейных поляризаторов.

плоскости падения пучка на образец) и круговой поляризацией.

Для измерения двулучепреломления в процессе его записи использовалось излучение He–Ne-лазера, падающее нормально к поверхности полимерного слоя. Угол между направлениями поляризации зондирующего и активирующего пучков составлял  $45^\circ$ . После прохождения образца и второго поляризатора, скрещенного с первым, фотодиодом измерялась интенсивность выходящего пучка  $I_{out}$ . Также с помощью фотодиода определялась интенсивность падающего на образец пучка  $I_{in}$ . С использованием векторно-матричного метода Джонса не трудно показать, что величина двулучепреломления  $\delta n$  может быть рассчитана с помощью выражения

$$|\delta n| = \frac{\lambda}{\pi h} \arcsin \sqrt{\frac{I_{out}}{I_{in}}}, \quad (3)$$

где  $\lambda$  — длина волны зондирующего излучения,  $h$  — толщина слоя.

Знак двулучепреломления определяется в соответствии со следующим выражением:

$$\delta n = n_{||} - n_{\perp}, \quad (4)$$

где  $n_{||}$  и  $n_{\perp}$  — показатели преломления при ориентации вектора электрического поля соответственно параллельно и перпендикулярно направлению поляризации активирующего излучения.

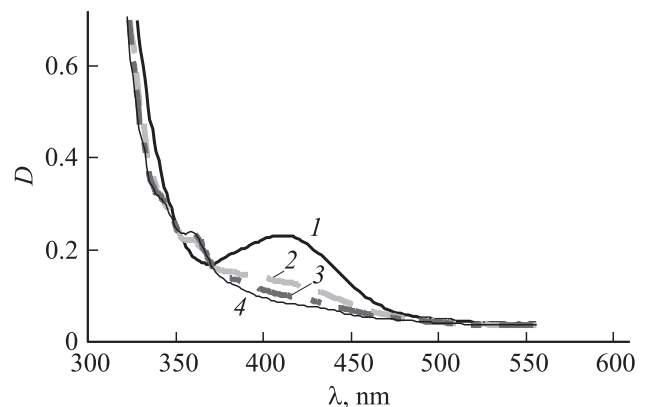
В работе также измеряли спектры электронного поглощения регистрирующих слоев с помощью двулучевого спектрометра.

## 1. Результаты экспериментов

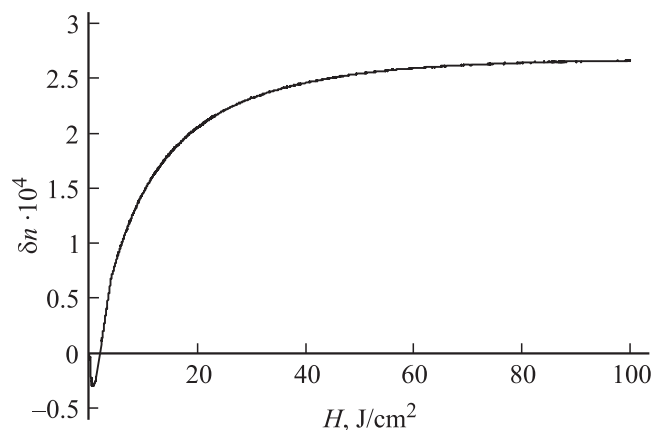
На рис. 3 представлены спектры электронного поглощения слоя ПММА с 2.5 mol.% ФХ до (1) и после (2–4) экспонирования излучением аргонового лазера. Спектр неэкспонированного слоя в ближней ультрафиолетовой и видимой областях характеризуется

наличием двух электронных полос поглощения, которые характерны для ФХ. В результате светового облучения излучением Ar-лазера с длиной волны 514.5 nm исчезает длинноволновая полоса электронного поглощения ФХ с максимумом вблизи 415 nm, при этом слой становится практически прозрачным в видимом диапазоне спектра. В коротковолновой области наблюдается существенное изменение формы спектра, характерное для 9, 10-дизамещенного фенантрена [11]. Наиболее сильно изменение спектра происходит в диапазоне экспозиций от 0 до  $120 \text{ J/cm}^2$ . При больших экспозициях спектр практически не менялся.

При экспонировании слоя излучением Ar-лазера с круговой поляризацией формирование двулучепреломления не происходило. На рис. 4 представлена характерная кинетика наведенного двулучепреломления для  $100 \mu\text{m}$  слоя ПММА с 3 mol.% ФХ, полученная при экспонировании линейно поляризованным излучением. Двулучепреломление имеет переменный знак. На на-



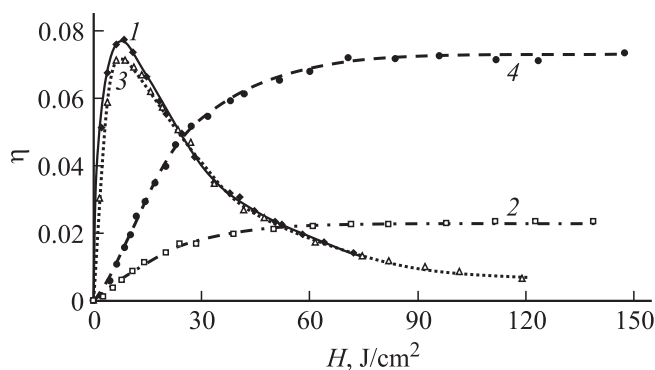
**Рис. 3.** Спектр электронного поглощения  $100 \mu\text{m}$  слоя ПММА с 2.5 mol.% ФХ до экспонирования (1) и после экспонирования излучением Ar-лазера с экспозицией 30 (2), 120 (3) и  $350 \text{ J/cm}^2$  (4).



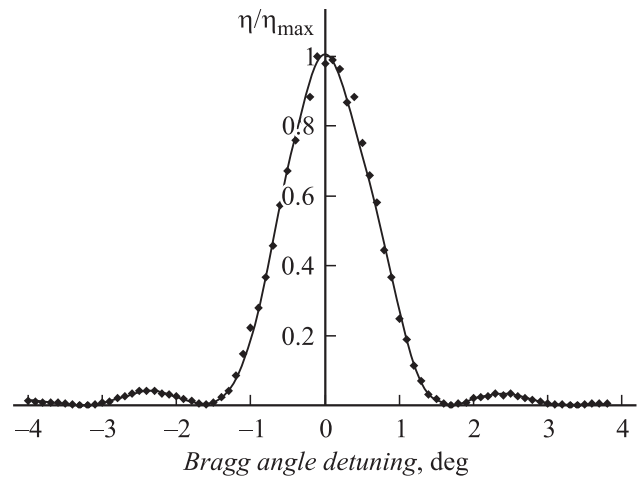
**Рис. 4.** Типичная кинетика двулучепреломления, полученная в  $100 \mu\text{m}$  слое ПММА с 3 mol.% ФХ при экспонировании линейно поляризованным излучением аргонового лазера с длиной волны 514.5 nm.

чальном этапе нарастает отрицательное двулучепреломление, при экспозиции  $H \approx 0.8 \text{ J/cm}^2$  достигает своей максимальной величины, после чего уменьшается до 0 и нарастает положительное двулучепреломление. Максимум положительного двулучепреломления достигается при экспозициях  $H \approx 80\text{--}100 \text{ J/cm}^2$ , причем его величина не зависит от интенсивности активирующего излучения (в диапазоне от 40 до  $200 \text{ mW/cm}^2$ ). Экспонирование слоя после достижения максимального значения двулучепреломления, в том числе излучением с ортогональным направлением поляризации, не приводит к уменьшению  $\delta n$ .

На рис. 5 представлены зависимости дифракционной эффективности голографических решеток от экспозиции при записи с различным состоянием поляризации активирующих пучков аргонового лазера. Измерение дифракционной эффективности проводилось на длине волны записи при перекрытии одного из записывающих пучков. Было установлено, что состояние поляризации дифрагировавшего пучка соответствует состоянию поляризации перекрытого пучка. Кривые демонстрируют, что изменение состояния поляризации записывающих пучков приводит к изменению формы зависимости  $\eta$  от экспозиции, а также максимальной достижимой при записи величины  $\eta$ . В случае записи LLP-голограмм достигается максимальная величина  $\eta$ . Выход на максимальное значение происходит при экспозиции  $H \approx 8\text{--}9 \text{ J/cm}^2$ , после чего  $\eta$  монотонно уменьшается. Практически такая же закономерность изменения  $\eta$  наблюдается при записи ССР-голограмм (рис. 5, кривая 3). При записи LLO- (рис. 5, кривая 2) и ССО-голограмм (рис. 5, кривая 4) кривые  $\eta$  от экспозиции имеют отличную форму. В этих случаях дифракционная эффективность монотонно увеличивается до максимального значения, достигает его при  $H \approx 80\text{--}100 \text{ J/cm}^2$ , после чего остается постоянной при дальнейшем экспонировании вплоть до  $500 \text{ J/cm}^2$ . Максимальные достижимые величины  $\eta$  практически равны для LLP-, ССР- и ССО-голограмм. В случае записи LLO-голографических решеток максимальная  $\eta$  примерно в 3 раза меньше.



**Рис. 5.** Зависимость дифракционной эффективности поляризационных голограмм от экспозиции при записи в слоях ПММА с 3 mol.% ФХ толщиной  $200\text{--}215 \mu\text{m}$ . Состояние поляризации записывающих пучков: LLP (1), LLO (2), ССР (3) и ССО (4).



**Рис. 6.** Зависимость относительной дифракционной эффективности от отстройки от угла Брэгга для ССО-голограммы, записанной в слое толщиной  $150 \mu\text{m}$ .

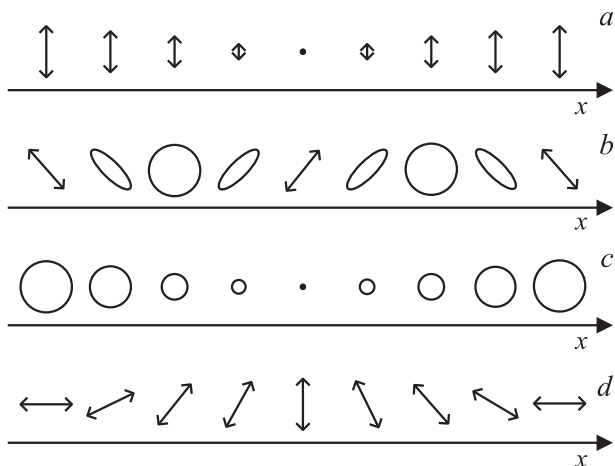
При записи LLP- и ССР-голограмм наблюдалась дифракция излучения в более высоких порядках дифракции, которая отсутствовала для LLO- и ССО-голограмм.

Измерения изменения  $\eta$  при комнатной температуре в постэкспозиционный период выполнялись для LLO- и ССО-голограмм. Дифракционная эффективность уменьшается практически в 2 раза за первые 50 h после записи, после чего меняется крайне медленно в течение 10 суток наблюдений. Состояние поляризации дифрагировавшего пучка при уменьшении  $\eta$  не меняется, также не менялась угловая селективность голограмм. Для ССО-голограмм спустя 50 h после записи проводили тестирование устойчивости к мощному излучению Ar-лазера. Голограммы считывались излучением ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ) с интенсивностью  $250 \text{ mW/cm}^2$  в течение 1 h. При этом дифракционная эффективность не изменялась.

На рис. 6 представлены результаты измерения контура угловой селективности ССО-голограммы, записанной в слое толщиной  $150 \mu\text{m}$ . Величина угловой селективности, согласно результатам измерения, составляет  $\sim 1.5^\circ$ , что позволяет использовать их для преобразования лазерного излучения с заметной расходимостью.

## Обсуждение результатов

Проведенные эксперименты впервые показали, что формирование двулучепреломления в слоях ПММА с ФХ протекает с изменением знака двулучепреломления. Переменный знак двулучепреломления (рис. 5), указывает на образование нескольких фотопродуктов с различной анизотропией поляризуемости. Данный вопрос требует детального исследования, которое выходит за рамки настоящей работы. Достижение максимальной величины двулучепреломления можно связать с полным



**Рис. 7.** Схема светового поля, возникающая при интерференции двух плоских волн с LLP (a), LLO (b), CCP (c) и CCO (d) состояниями поляризации.

расходом ФХ в слое. На это указывает сравнение кинетик записи двулучепреломления с изменением спектров электронного поглощения слоев в процессе экспонирования (рис. 3).

Практически важным результатом является устойчивость двулучепреломления, формируемого в исследуемых слоях ПММА с ФХ к воздействию активирующего оптического излучения, в том числе с отличающейся поляризацией. Данный эффект наблюдался ранее при записи двулучепреломления излучением ртутной лампы и был объяснен ориентацией исходных молекул ФХ ансамблем фотопродуктов [10].

Устойчивость двулучепреломления обеспечивает экспериментально установленную фотостойкость LLO- и CCO-голограмм. К такому выводу приводит анализ интерференционных картин сформированных поляризационных голограмм. Результат интерференции записывающих пучков — пространственно неоднородное векторное световое поле, которое описывается эллипсом поляризации [1]. Эллипс поляризации представляет собой фигуру, которую описывает конец вектора напряженности электрического поля в каждой точке слоя. На рис. 7 представлена схема, которая иллюстрирует изменение ориентации эллипса поляризации при изменении координаты  $x$  в пределах одного периода в параксиальном приближении при различных состояниях поляризации интерферирующих пучков. При этом можно выделить два типа картин интерференционного поля — с пространственной модуляцией интенсивности светового поля (a и c) и без нее (b, d). LLO- и CCO-голограммы записываются интерференционным полем без модуляции интенсивности, сформированным модуляцией ориентации эллипса, и соотношения его осей. В результате нарастание величины  $\eta$  определяется ростом двулучепреломления в каждой точке слоя. Это объясняет корреляцию в величинах экспозиции, наблюдающуюся в закономерностях нарастания двулуче-

преломления (рис. 4) и дифракционной эффективности (рис. 5, кривые 2 и 4), а также фотостойкость LLO- и CCO-голограмм, связанную с потерей слоем фоточувствительности из-за полного расходования ФХ.

Различие между максимальными величинами дифракционной эффективности LLO- и CCO-голограмм (рис. 5, кривые 2 и 4 соответственно) можно связать с различием интерференционных картин. Эллипс поляризации CCO-голограмм вырожден в линию (рис. 7, d), а линейная поляризация наводит большую величину двулучепреломления [9], чем эллиптическая, которая характерна для LLO-голограмм (рис. 7, b). В пользу такого объяснения также свидетельствует неспособность излучения с круговой поляризацией формировать двулучепреломление.

Временная стойкость LLO- и CCO-голограмм составляет примерно несколько десятков часов. Очевидной причиной деградации LLO- и CCO-голограмм (рис. 6) можно назвать дезориентацию ансамбля фотопродуктов. При этом голограмма сохраняет способность преобразовывать состояние поляризации излучения, а также остается неизменной ее угловая селективность.

Для голограмм, сформированных распределением интенсивности светового поля (LLP и CCP), характерны значительно меньшие экспозиции ( $7-9 \text{ J/cm}^2$ ), при которых достигается максимальная величина  $\eta$  (рис. 6, кривые 1 и 3). После достижения максимального значения происходит уменьшение дифракционной эффективности. Оценка распределения концентрации ФХ в слое, полученная с помощью спектральных данных (рис. 3), позволяет считать, что уменьшение  $\eta$  начинается в момент, когда в максимумах интерференционной картины концентрация ФХ еще достаточно велика — не менее половины от начальной. Поэтому деградацию  $\eta$  нельзя объяснить убылью ФХ. В качестве причины прекращения роста и дальнейшей деградации  $\eta$  авторы работы [12] предложили отклонение пространственного распределения показателя преломления (профиля показателя преломления) от формы, задаваемой распределением интенсивности света. Причиной искажения профиля показателя преломления является пространственно неоднородное замедление скорости расходования ФХ с ростом глубины фотопревращения. В результате реализуется ситуация, когда, несмотря на рост разницы показателей преломления в максимумах и минимумах интерференционной картины,  $\eta$  голограммы прекращает рост и уменьшается. Развитие искажений профиля показателя преломления должно сопровождаться формированием более высоких порядков дифракции, что находит свое экспериментальное подтверждение. В случае LLO- и CCO-голограмм отсутствует модуляция интенсивности, поэтому фотопревращение ФХ происходит в плоскости слоя равномерно и более высокие порядки дифракции отсутствуют.

Постэкспозиционное поведение голограмм, записанных модуляцией интенсивности (LLP- и CCP-голограммы), к настоящему моменту достаточно подробно изуче-

но ([4,8] для слоев ПММА с низкой концентрацией ФХ и [5,13] при высокой концентрации ФХ в слое). Можно лишь отметить, что оно характеризуется нарастанием  $\eta$ , особенно интенсивным при нагреве слоев. Такой рост обусловлен темновыми химическими процессами и по-ступательной диффузией ФХ.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что формирование двулучепреломления в слоях полиметилметакрилата, содержащих 3 mol.% ФХ, происходит с переменной знака, вначале формируется отрицательное двулучепреломление, затем положительное. Двулучепреломление при облучении линейно поляризованным излучением Ar-лазера превышает величину  $\delta n = 2.5 \cdot 10^{-4}$ . В слоях ПММА с 3 mol.% ФХ толщиной  $\sim 200 \mu\text{m}$  реализуется запись объемных поляризационных голограмм с эффективностью  $\sim 8\%$ . Поляризационные голограммы устойчивы к воздействию мощного оптического излучения видимого диапазона спектра. Угловая селективность голограмм  $\sim 1.5^\circ$  позволяет использовать их для преобразования лазерного излучения с заметной расходимостью или излучения светодиодов.

## Список литературы

- [1] *Man Xu, Dick K.G. de Boer, Chris M., van Heesch, Arthur J.H., Wachters, Urbach H. Paul.* // Opt. Express. 2010. Vol. 18, N 7. P. 6703–6721.
- [2] *Todorov T., Tomova N., Nikolova L.* // Opt. Commun. 1983. Vol. 47. P. 123–126.
- [3] *Nikolova L., Markovsky P., Tomova N., Dragostinova V., Mateva N.* // J. Mod. Opt. 1988. Vol. 35. P. 1789–1799.
- [4] *Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П.* // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. Вып. 4. С. 864–869.
- [5] *Mahilny U.V., Marmysh D.N. et al.* // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2008. Vol. 10. P. 085 302 (7pp).
- [6] *Бандюк О.В., Шелехов Н.С., Попов А.П., Данилова Н.Я.* // ЖПХ. 1998. Vol. 61. P. 946–948.
- [7] *Mahilny U.V., Marmysh D.N., Stankevich A.I., Tolstik A.L., Matusevich V., Kowarschik R.* // Appl. Phys. B: Lasers and Optics. 2006. Vol. 82. N 2. P. 299–302.
- [8] *Veniaminov A.V., Sillescu H.* // Macromolecules. 1999. Vol. 32. P. 1828–1837.
- [9] *Lin S.H., Chen P.L., Chuang C.I., Chao Y.F., Hsu K.Y.* // Opt. Lett. 2011. Vol. 36. N 16. P. 3039–3041.
- [10] *Трофимова А.В., Станкевич А.И., Могильный В.В.* // Журн. прикл. спектр. 2009. Т. 76. № 4. С. 615–621.
- [11] *Черкасов А.С. и др.* // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. Вып. 2. С. 344–350.
- [12] *Marmysh D.N., Mogilny V.V., Tolstik E.A.* // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. 2006. Vol. 70. N 12. P. 2056–2060.
- [13] *Mahilny U.V., Marmysh D.N., Stankevich A.I., Tolstik A.L., Matusevich V., Kowarschik R.* // Appl. Phys. B: Lasers and Optics. 2006. Vol. 82. N 2. P. 299–302.