

07

© 1991 г.

ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЕ САМОУСИЛЕНИЕ ГОЛОГРАММ НА ФОТОПОЛИМЕРИЗУЮЩЕМСЯ КОМПОЗИТЕ ФПК-488

Э. С. Гюльназаров, Т. Н. Смирнова, Е. А. Тихонов

Приведены результаты исследования режима постполимеризационного самоусиления (ПСУ) дифракционной эффективности объемных фазовых голограмм на фотополимеризующемся композите. Показано, что ПСУ голограмм является результатом развития двух процессов: постполимеризации и вызываемой ею диффузии нейтральной компоненты из областей быстрой полимеризации в области медленной полимеризации (пучности и узлы интерференционного поля). Прослежено влияние основных параметров записи на эффективность ПСУ и отношение сигнал/шум.

Введение

Разработанный и описанный нами ранее фотополимеризующийся композит ФПК-488 [1, 2] представляет интерес для разнообразных применений в голографии благодаря необратимой записи фазовых голограмм в реальном масштабе времени. На его основе была отработана технология записи высокоэффективных (до 95 %) пропускающих дифракционных решеток с пространственной частотой до 6000 мм^{-1} . В схеме записи отражательных решеток во встречных пучках на данном материале достигнутая дифракционная эффективность η оставалась относительно низкой (до 10—15 %) [3] вследствие изменения в процессе записи среднего показателя преломления материала, приводящего к рассогласованию периодов записываемой решетки и интерференционного поля. Кроме того, на материалах с локальным инерционным откликом запись в реальном масштабе времени сопровождается ухудшением отношения сигнал/шум [4]. В связи с этим представляется перспективным обнаруженное нами явление постэкспозиционного самоусиления слабых исходных голограмм, обусловленное эффектами постполимеризации и диффузии [5].

Эффект постполимеризации наблюдается для значительного числа полимерных материалов при глубоких степенях превращения [6, 7]. В простейшем случае кинетическая схема радикальной полимеризации включает три стадии, которым соответствуют элементарные реакции: иницирование, рост цепи, обрыв цепи. С увеличением глубины превращения полимера и, следовательно, вязкости среды процесс рекомбинации макрорадикалов, контролируемый диффузией как самих макроцепей, так и их подвижных концов, затрудняется. Это приводит к понижению скорости обрыва цепей и, как следствие, к увеличению общей скорости реакции полимеризации (автоускорение). Прекращение облучения (иницирования) на стадии автоускорения приводит к уменьшению скорости реакции полимеризации, однако сама реакция не прекращается и может продолжаться длительное время (постэффект), сопровождаясь значительным увеличением глубины превращения. В отличие от гомофазной гетерофазная полимеризация уже при малых глубинах превращения является глубокой, поскольку в этом случае процесс полимеризации протекает преимущественно в сформировавшихся на начальной стадии частицах полимера (гель-эффект), т. е. в условиях повышенной вязкости [8]. Следовательно, в случае гетерофазной полимеризации постэффект может развиваться при малых глубинах превраще-

ния. Таким образом, величины начальной и конечной глубины превращения, при которых наблюдается постполимеризация, зависят от свойств среды и внешних условий, например температуры.

Обнаруженный эффект постэкспозиционного самоусиления голограмм сближает разработанный композит с голографическими средами, у которых при экспонировании формируется скрытое изображение, проявляемое, усиливаемое и закрепляемое в последующих стадиях «мокрой» химической обработки (слои БХЖ, галогенидосеребряные пленки и т. п.). Понятно, что на голографических материалах со скрытым изображением эффекты рассогласования интерференционного поля и решетки, а также фотоиндуцированного усиления шумов неактуальны.

Целью настоящей работы являются углубленное экспериментальное изучение постэкспозиционного самоусиления голограмм в ФПК-488 и определение возможностей его практического использования при записи голограмм и голографических оптических элементов (ГОЭ).

Закономерности постэкспозиционного самоусиления элементарных голограмм

Исследуемый материал ФПК-488 используется при оптической записи в виде тонких жидких слоев (10—100 мкм), формируемых между двумя оптическими поверхностями, предохраняющими материал от доступа кислорода воздуха, ингибирующего процесс полимеризации.

Для снижения уровня голографических шумов [4] рабочая точка записи, определяющая исходную степень превращения композита, может смещаться по кривой превращения композита вплоть до области автоторможения путем предполимеризации регистрирующего слоя пространственно однородным световым полем. При выборе рабочей точки в области постоянной скорости полимеризации чувствительность материала достигает ~ 20 мДж/см² на 1 % η при интенсивности записывающих пучков $I \approx 0.5$ мВт/см².

Изучалась зависимость η пропускаящих объемных фазовых решеток, записываемых в режиме постэкспозиционного самоусиления, от величины стартового значения дифракционной эффективности η_0 , от пространственной частоты решетки N и положения рабочей точки. Исследовалась также зависимость скорости самоусиления от I пучков, записывающих исходную решетку, и от пространственной частоты решетки.

Запись исходных решеток осуществлялась двумя пучками He—Cd лазера с s -поляризацией ($\lambda_s = 441.6$ нм), считывание — неактивным пучком He—Ne лазера также с s -поляризацией ($\lambda_c = 632.8$ нм). Когда η исходной решетки достигала заданного значения η_0 , запись прекращалась и последующая кинетика усиления $\eta = f(t)$ отслеживалась с помощью излучения He—Ne лазера.

Поскольку целью работы являются как исследование механизма постэкспозиционного самоусиления, так и оптимизация данного режима для получения голограмм с максимальной η , то проводился выбор рабочей точки записи в указанном режиме, обеспечивающей достижение максимального значения η голограмм в результате их темнового самоусиления. На рис. 1 представлена зависимость предельно достижимого стационарного значения $\eta = \eta_{\max}$ от времени предполимеризации однородным УФ полем (лампа ЛУФ-4, регистрирующий слой на расстоянии 3 см). Видно, что имеется отчетливый максимум по η при $t_n = 90$ с. Снижение η в области больших экспозиций связано с потерей чувствительности за счет выработки инициатора и мономер-олигомерной смеси. Низкие η в области малых экспозиций для предполимеризации можно связать с ролью растворенного в смеси кислорода воздуха и других примесей, снижающих концентрацию свободных радикалов, а также малым временем жизни макрорадикалов вследствие малой исходной вязкости среды. Понятно, что при записи в реальном масштабе времени падение η в области малых предзасветок отсутствует из-за непрерывной наработки свободных радикалов записывающими пучками. Дальнейшие исследования процесса постэкспозиционного самоусиления проводились при $t_n = 90$ с.

Поскольку в основе формирования периодических структур на исследуе-

мом композите лежат процессы полимеризации и взаимодиффузии ингредиентов [9], то для выяснения вклада каждого из указанных процессов в эффект постэкспозиционного самоусиления проводилось сравнение кинетики самоусиления голографических решеток, записанных на ФПК-488 и композите без инертного компонента. В последнем случае амплитуда модуляции показателя преломления n_1 композита является функцией глубины превращения мономера в полимер и кинетика постэкспозиционного самоусиления определяется лишь особенностями процесса полимеризации среды в интерференционном поле. На рис. 2 приведены зависимости $\eta(t)$ для решеток на ФПК без инертного компонента при непрерывном экспонировании (кривая 1) и в режиме постэкспозиционного самоусиления (кривая 2). Увеличение η на кривой 1 обу-

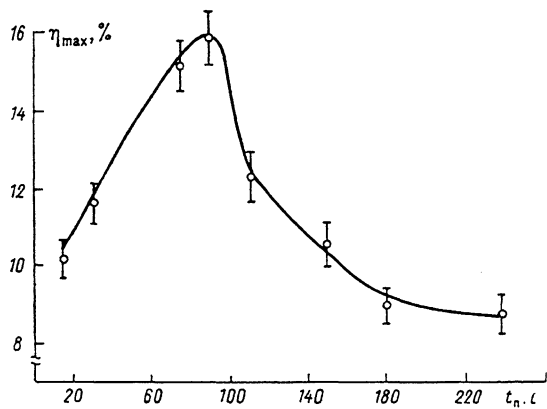


Рис. 1. Зависимость η_{\max} при постэкспозиционном самоусилении решеток с $N=2660 \text{ мм}^{-1}$, $d=20 \text{ мкм}$ и $\eta_0=5 \%$ от времени предзасветки некогерентным пространственно однородным излучением.

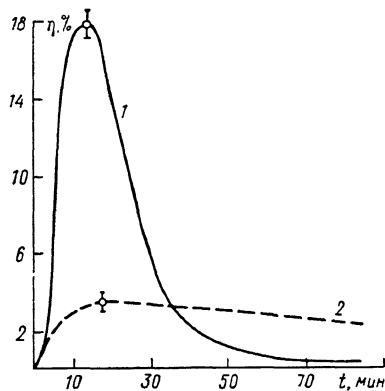


Рис. 2. Кинетические кривые голографической записи решеток в ФПК без нейтрального компонента при непрерывном экспонировании (1) и в режиме постэкспозиционного самоусиления (2).

$d=20 \text{ мкм}$, $N=1260 \text{ мм}^{-1}$, $\eta_0=1.5 \%$, $I=0.35 \text{ мВт/см}^2$.

словливается ростом показателя преломления среды в результате полимеризации в пучностях интерференционного поля. Дальнейшее уменьшение η является следствием полимеризации композита в узлах интерференционного поля за счет отличного от нуля значения интенсивности, а также эффектов передачи цепи и роста макрорадикалов из пучностей в узлы поля. Сходный характер имеет и кинетика постэкспозиционного самоусиления решетки. После прекращения облучения η продолжает увеличиваться в темноте до некоторого значения, а затем, как и в предыдущем случае, решетка медленно стирается.

Полученные данные свидетельствуют о развитии процесса постполимеризации в исследуемом композите.

Введение инертного компонента приводит к существенному увеличению η решеток и стабилизации записи как при непрерывном экспонировании, так и в режиме самоусиления. На рис. 3 представлены кинетические кривые темного самоусиления решеток для различных η_0 .

Характерными для процесса постэкспозиционного самоусиления решеток с заданной N являются следующие закономерности. В течение примерно 1 мин после прекращения облучения η возрастает примерно с постоянной скоростью. В дальнейшем рост η замедляется с выходом на стационарное значение. Скорость темного возрастания η и его конечная величина увеличиваются с ростом η_0 .

Участие диффузии инертной компоненты в процессе формирования решеток на ФПК-488 приводит к тому, что $n_1(t)$, а следовательно, и $\eta(t)$ будут определяться не только изменением во времени глубины превращения полимера, но также и кинетикой взаимодиффузии ингредиентов, что не позволяет отождествлять кинетическую кривую голографической записи (самоусиления) с кинетикой полимеризации (постэффекта). Однако основные закономерности ки-

нетики постэкспозиционного самоусиления качественно воспроизводят характерные особенности кинетики постполимеризации. Действительно, скорость постполимеризации является медленно убывающей функцией времени. Скорость постэффекта и предельно достижимая глубина превращения возрастает с увеличением исходной глубины превращения [6]. Указанные корреляции, а также результаты, полученные для композита без инертного компонента, позволяют сделать следующие выводы относительно механизма самоусиления голограмм. В процессе записи исходной решетки в ФПК-488, для которого характерно наличие гель-эффекта, образуются долгоживущие макрорадикалы, обеспечивающие развитие постэффекта. Постполимеризация сопровождается вытеснением инертного компонента в необлученные области, в результате чего наблюдается самоусиление исходной решетки.

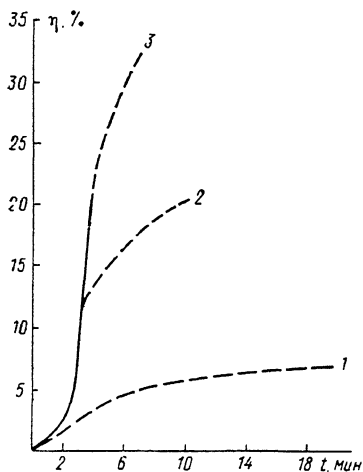


Рис. 3. Кинетические кривые постэкспозиционного самоусиления решеток для различных η_0 .

η_0 , %: 1 — 1.5, 2 — 12, 3 — 21; $d=20$ мкм, $N=2257$ мм⁻¹, $I=0.21$ мВт/см².

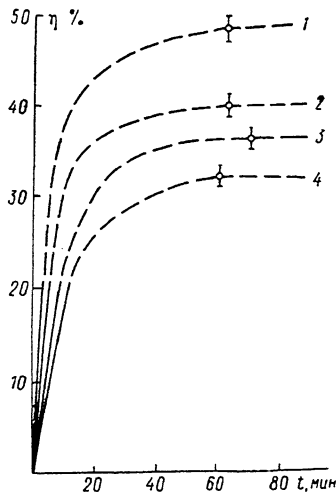


Рис. 4. Кинетические кривые ПСУ решеток.

$d=20$ мкм, $N=2660$ мм⁻¹ и $\eta_0=21$ % при $I=0.45$ (1), 0.32 (2), 0.12 (3), 0.10 мВт/см² (4).

На основании изложенного процесс постэкспозиционного самоусиления голограмм будет называться нами постполимеризационным самоусилением (ПСУ). Представляет интерес изучение зависимости ПСУ от I записывающих пучков, формирующих затравочные решетки, поскольку I определяет средний размер полимерных молекул и связанную с ним величину усадки, проявляющуюся в величине η при записи в реальном масштабе времени [9]. Можно представить также, что I записывающих пучков должна влиять на исходную величину неравновесной концентрации макрорадикалов и свободных радикалов, которые определяют объем полимерных превращений в цикле постполимеризации и соответственно величину ПСУ.

На рис. 4 представлена зависимость кинетики ПСУ от I записывающих пучков. Как было показано в [9], η решеток на ФПК-488 возрастает с увеличением I (при постоянной экспозиции). При ПСУ $\eta_{\text{нак}}$ и скорость ПСУ также возрастают с увеличением I при условии, что облучение для разных I прерывается при равных η_0 . Указанные закономерности можно объяснить в рамках представлений, развитых в [9, 10]. В них высказывалось предположение о том, что рост η вызван увеличением плотности упаковки полимерных молекул с уменьшением степени полимеризации (длины полимерных цепей) $L \sim I^{-1/2}$. В случае композитов, характеризующихся наличием гель-эффекта [8], к которым относится и ФПК-488, это означает увеличение плотности упаковки полимерных молекул в геле.

Таким образом, равные η_0 при разных I должны иметь место при различной плотности упаковки полимерных молекул, причем последняя растет с ростом I . Подвижность макрорадикалов при этом должна уменьшаться и, следовательно,

увеличиваться скорость постполимеризации. Последнее подтверждается наблюдаемым увеличением скорости ПСУ и η_{\max} усиливаемой решетки с увеличением I пучков, записывающих исходную решетку.

Кинетические кривые ПСУ решеток с различными N показаны на рис. 5, а. В таблице приведены максимально достижимые стационарные значения дифракционной эффективности решеток η_{\max} с различными N для разных η_0 .

Из рис. 5, а видно, что с увеличением N начальная скорость ПСУ возрастает. Соответственно уменьшается время достижения η_{\max} — t_{\max} . Так, для решеток с $N=1260, 3660 \text{ мм}^{-1}$ и $\eta_0=10\%$ t_{\max} приблизительно равно 20 час и 30 мин соответственно.

На рис. 5, б приведены зависимости n_1 от периода решетки Λ . Величины n_1 вычислялись из зависимостей $\eta(t)$ по формуле Когельника для фазовых пропускающих решеток [11]

$$\eta(t) = \sin^2 \frac{\pi n_1(t) d}{\lambda \cos \theta_0},$$

где d — толщина решетки, θ_0 — угол Брэгга в среде.

Характер зависимости $n_1(\Lambda)$ (рис. 5, б) при ПСУ решеток для различных

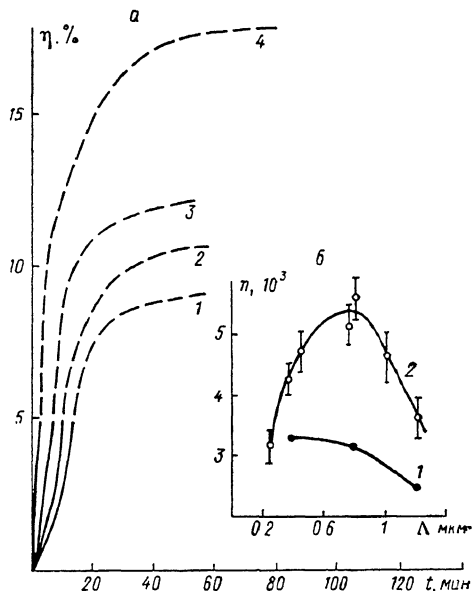


Рис. 5. Кинетические кривые ПСУ решеток с $\eta_0=5\%$ (а) и зависимости $n_1(\Lambda)$ при ПСУ решеток для времен темновой выдержки 5 мин (1) и обеспечивающего достижение η_{\max} (2) (б).

а: $\Lambda=1.2$ (1), 1.05 (2), 0.79 (3), 0.38 мкм (4); $I=0.21 \text{ мВт/см}^2$.

времен темновой выдержки такой же, как при непрерывном экспонировании [12]. При уменьшении Λ в диапазоне $1.2 \geq \Lambda \geq 0.7 \text{ мкм}$ n_1 увеличивается, однако дальнейшее уменьшение Λ приводит к уменьшению n_1 , которое особенно существенно при времени темновой выдержки, равном t_{\max} .

Теоретический анализ процесса голографической записи [12] позволил получить аналитическую зависимость $n_1(\Lambda)$ вида $n_1 \sim 1/\Lambda^2$. При получении этой зависимости коэффициент диффузии инертного компонента полагался постоянным, что справедливо для начальных стадий полимеризации. Так же как и при непрерывном экспонировании, данной зависимостью можно аппроксимировать $n_1(\Lambda)$ только в диапазоне $1.2 \geq \Lambda \geq 0.7 \text{ мкм}$. Поскольку запись при непрерывном экспонировании и ПСУ отличаются только скоростью полимеризации композита, то указанное совпадение является результатом того, что в области значений $1.2 \geq \Lambda \geq 0.7 \text{ мкм}$ зависимость $n_1(\Lambda)$ определяется длиной диффузионного пробега молекул инертного компонента и не зависит от скорости полимеризации композита. Совпадение с теоретически предсказан-

Λ , мкм	η_0 , %	η_{\max} , %	Λ , мкм	η_0 , %	η_{\max} , %
1.20	5	12	0.38	1.5	6
1.05	5	19		5	13
0.79	1	13	0.27	12	23
	5	25		21	50
0.44	12	61		4	15
	1.5	10		14	30
	12	25	30	66	
	20	60		43	75

ной зависимостью свидетельствует также о том, что в указанной области значений Λ при $I \leq 0.45$ мВт/см² полимеризация композита в узлах поля происходит достаточно медленно и не влияет на величину коэффициента диффузии инертного компонента.

Уменьшение n_1 с уменьшением Λ можно объяснить конкуренцией полимеризационных процессов в облученных и необлученных областях слоя. Полимеризация в необлученных областях происходит за счет процессов передачи цепи и роста макрорадикалов из облученных областей в необлученные. С уменьшением Λ вероятность указанных процессов возрастает, что ускоряет полимеризацию необлученных областей, уменьшая тем самым коэффициент диффузии инертного компонента в необлученные области и соответственно n_1 . Однако при непрерывном экспонировании скорость полимеризации в пучностях поля значительно превышает скорость полимеризации в узлах, что позволяет достигать высоких значений η с $\Lambda < 0.7$ мкм. При ПСУ различие в скоростях полимеризации в облученных и необлученных областях слоя, по-видимому, уменьшается за счет уменьшения константы обрыва в облученных областях, что повышает вероятность передачи цепи и роста макрорадикалов из облученных областей в необлученные. Это приводит к уменьшению времени выхода на стационарное значение η_{\max} и уменьшению величины последней. Увеличить η_{\max} при ПСУ на высоких пространственных частотах до предельных для данного материала величин возможно путем увеличения η_0 (см. таблицу).

Использование эффекта ПСУ при записи голограмм

При голографической записи в средах, характеризующихся откликом в реальном масштабе времени, помимо полезной информации записываются также шумовые голограммы, которые возникают в результате интерференции рассеянных пучков с записываемыми. Усиление шумовых голограмм за счет эффекта нестационарной перекачки энергии от сильных записываемых пучков к слабым, рассеянным приводит к уменьшению отношения сигнал/шум в указанных средах [4].

При ПСУ исходные шумовые голограммы также усиливаются, однако нестационарная перекачка энергии отсутствует, что позволяет существенно уменьшить шумы голограмм [4, 5]. Понимание ПСУ голограмм позволило оптимизировать условия записи.

Для подавления шумов необходимо уменьшить время экспонирования голограммы когерентными пучками, самодифракция которых сопровождается перекачкой энергии. Исходную глубину превращения композита, требуемую для эффективного протекания постполимеризации, можно обеспечить путем предварительного облучения слоя активным пространственно однородным некогерентным излучением, которое полимеризует композит, но не формирует шумовых голограмм. Затем предполимеризованный слой экспонируется в интерференционном поле до достижения η_0 , обеспечивающей η_{\max} в результате ПСУ. Рис. 1 демонстрирует возможность увеличения η_{\max} при заданной η_0 путем увеличения времени предзасветки.

Использование эффекта ПСУ совместно с предполимеризацией слоя позволило существенно повысить отношение сигнал/шум в голограммах на ФПК-488. Если определить отношение сигнал/шум как $K = I_1/I_m$, где $I_m = I_0 - I_1 - I_{\text{фр}}$; I_0 , I_1 — интенсивности падающего под углом, близким к нормали к слою, и прошедшего голограмму пучков соответственно; $I_{\text{фр}}$ — интенсивность отраженного пучка (френелевские потери), то в случае непрерывного экспонирования слоя $K=5$, в режиме ПСУ $K=25$.

Заключение

1. Фотополимеризующийся композит для голографической записи информации ФПК-488 характеризуется наличием эффекта постполимеризации, развитие которого после прекращения облучения приводит к ПСУ голограмм с низкой исходной η_0 .

2. Предельно достижимые в результате ПСУ значения η_{\max} при заданной I записывающих пучков определяются выбором рабочей точки и величиной η_0 . Для заданного η_0 в области значений $0.7 \leq \Lambda \leq 1.2$ мкм η_{\max} увеличивается с уменьшением Λ ; при дальнейшем уменьшении Λ η_{\max} уменьшается. Увеличение η_{\max} объясняется уменьшением длины диффузионного пробега инертного компонента и, следовательно, увеличением модуляции ее концентрации по слою. Уменьшение η_{\max} при дальнейшем уменьшении Λ является результатом уменьшения коэффициента диффузии инертного компонента в необлученные области из-за их полимеризации за счет эффекта передачи цепи и роста макрорадикалов из облученных областей в необлученные.

3. Повышение интенсивности записывающих пучков приводит к увеличению скорости ПСУ и η_{\max} . Это объясняется зависимостью степени полимеризации и плотности упаковки полимерных молекул от I облучения.

4. Использование режима ПСУ позволяет существенно снизить шумы голограмм за счет устранения динамического усиления шумовых решеток, которое имеет место при непрерывном экспонировании. Зависимость скорости эффекта постполимеризации и конечной глубины превращения полимера от исходной глубины превращения композита в момент прекращения облучения позволяет путем дозированной предполимеризации слоя некогерентным излучением сократить время экспонирования исходной голограммы интерференционным полем и тем самым дополнительно повысить отношение сигнал/шум. При использовании режима ПСУ с предполимеризацией слоя отношение сигнал/шум для элементарных голограмм увеличивается примерно на порядок.

5. На пространственных частотах выше 3000 мм^{-1} высокую η можно получить, стартуя со значений $\eta_0 \geq 20 \%$. Эта особенность является решающим препятствием для использования ПСУ при записи высокоэффективных отражательных голограмм на данном композите. При оптимальном времени предполимеризации из-за самостирания решетки не удается достигнуть $\eta_0 \geq 20 \%$. Уменьшение η_0 либо увеличение времени предполимеризации для устранения самостирания приводит к уменьшению эффективности ПСУ.

Список литературы

- [1] Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А. // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 5. С. 932—936.
- [2] Тихонов Е. А., Смирнова Т. Н., Гюльназаров Э. С., Бойко Ю. Б. // Высокоэффективные среды для записи голограмм. Л., 1988. С. 137—144.
- [3] Бойко Ю. Б., Рыбак А. М., Тихонов Е. А. // ЖПС. 1987. Т. 46. № 4. С. 667—669.
- [4] Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Суровцев Д. В., Тихонов Е. А. // ЖПС. 1989. Т. 51. Вып. 1. С. 111—117.
- [5] Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А., Шпак М. Т. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 1. С. 8—10.
- [6] Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука, 1974. 244 с.
- [7] Кабанов В. А., Зубов В. П., Семчиков Ю. Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 254 с.
- [8] Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 150 с.
- [9] Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. Вып. 1. С. 175—179.
- [10] Jenney J. A. // Appl. Opt. 1972. Vol. 11. N 6. P. 1371—1381.
- [11] Kogelnik H. // Bell Syst. Tech. J. 1969. Vol. 48. N 9. P. 2909—2947.
- [12] Обуховский В. В., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А., Гюльназаров Э. С. // Тез. докл. XIII Междунар. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Минск. 1988. С. 42—43.