

УДК 535.417 : 773.93

А. В. Константинова, Е. Ф. Пен, А. М. Синюков, В. В. Шелковников

(Новосибирск)

ОПТИЧЕСКОЕ УСИЛЕНИЕ В ФОТОПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ*

Представлены результаты экспериментов по исследованию оптического усиления в фотополимерном материале ГФПМ-633, предназначенном для записи фазовых голограмм излучением He—Ne-лазера ($\lambda = 632,8$ нм). Оптическое усиление состоит в увеличении дифракционной эффективности голограммы при ее облучении одним лазерным пучком. Коэффициент усиления достигает 60, энергия усиления 50—100 мДж/см². Предложена гипотеза механизма оптического усиления в данном материале на основе гель-эффекта.

Введение. Усиление (или самоусиление) голограмм является частным случаем динамической голографии и состоит в увеличении дифракционной эффективности первоначальной голограммы под действием внешних факторов (облучение, нагрев).

Усиление голограмм было впервые обнаружено в электрооптических кристаллах ниобата лития LiNbO₃ [1]. К настоящему времени это явление наблюдалось в нескольких типах регистрирующих сред [2—4]. В [2] дано подробное феноменологическое описание этого эффекта.

Фотополимерные материалы (ФПМ) являются разновидностью органических светочувствительных сред. Под действием света в них происходит радикальная полимеризация исходного мономера, которая приводит к увеличению показателя преломления материала.

Впервые увеличение дифракционной эффективности голограмм в ФПМ при постэкспозиции одним лучом наблюдалось в первой половине 70-х годов [5, 6].

В последнее время подробно исследовано усиление голограмм в жидком фотополимерном композите ФПК-488. В [7] отмечается постполимеризационное усиление (ПСУ) в темновых реакциях, в [8] представлены результаты экспериментов по когерентному динамическому самоусилению (ДСУ) голограмм в этом материале.

ФПМ фирмы Du Pont de Nemours позволяют производить термическое усиление отражательных голограмм. Образцы нагреваются после записи решетки до температур 80—125 °С, и в течение 180 мин наблюдается рост амплитуды модуляции показателя преломления от 0,007 до 0,015—0,022 [9].

В данной статье представлены результаты исследования оптического усиления в аморфных фотополимерных материалах ГФПМ-633 [10—12], которые отличаются высокой чувствительностью в красной области спектра.

Результаты экспериментальных исследований. Эксперименты по оптическому усилению проводились на голографической установке на базе серийного лазера ЛГ-52-1. Симметричная схема записи была выбрана по причине относительной простоты формул теории Когельника [13] для ненаклонных решеток.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-3467).

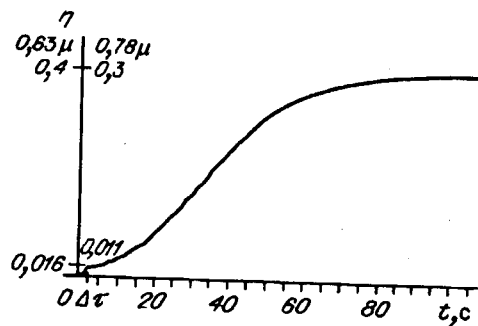


Рис. 1

Полоса поглощения материала находится в пределах 610—690 нм. Запись производилась коллимированными пучками на длине волны 632,8 нм. Одновременно с помощью полупроводникового лазера ИЛПН-205 на длине волны 780 нм велось зондирование дифракционных решеток и наблюдение за динамикой дифракционной эффективности [11].

Угол падения лучей He—Ne-лазера составлял $\sim 34^\circ$, что соответствует пространственной частоте $\sim 1800 \text{ мм}^{-1}$. Такая геометрия

записи была выбрана для надежного выполнения условия Брэгга для полупроводникового лазера (угол падения его луча при этом $\sim 44^\circ$). В ходе эксперимента производилась запись пяти решеток на соседних участках материала, и по полученным данным осуществлялся статистический анализ измеряемых величин.

На рис. 1 показана динамика дифракционной эффективности на $\lambda = 780 \text{ нм}$ при записи с оптическим усилением для ГФПМ-633-2. Первичная решетка с дифракционной эффективностью η_0 записывается за время Δt . После этого сигнальный луч закрывается, и далее облучение продолжается одним опорным пучком. При этом наблюдается увеличение дифракционной эффективности решетки. Если облучение прервать, то рост дифракционной эффективности прекращается. При плотности мощности $\sim 0,8 \text{ мВт/см}^2$ процесс усиления длится $\sim 1 \text{ мин}$. Затем наступает насыщение и дифракционная эффективность достигает своего конечного значения η_k . Коэффициент усиления определяется отношением

$$K_{\text{ус}} = \eta_k / \eta_0. \quad (1)$$

Насыщение происходит после полного просветления материала на записываемом участке. Краситель при этом переходит в лейкоформу, которая невосприимчива к излучению He—Ne-лазера.

При оптическом усилении всегда наблюдается отклонение от угла Брэгга для максимума дифракционной эффективности толстой фазовой пропускающей голограммы.

Это отклонение состоит в том, что величина дифракционной эффективности, полученной после усиления, увеличивается в 1,5—2 раза и достигает значения η'_k при повороте образца на некоторый угол ($\sim 0,5^\circ$) в направлении увеличения угла падения считывающего пучка. В связи с этим, помимо коэффициента усиления (1), нами вводится скорректированный коэффициент усиления:

$$K'_{\text{ус}} = \eta'_k / \eta_0. \quad (2)$$

Таблица 1

Тип материала	Диапазон коэффициентов оптического усиления
ГФПМ-633-1	2—7
ГФПМ-633-2	2—60
ГФПМ-633-3	7—35

В ходе эксперимента дифракционная эффективность первичной голограммы измерялась на длине волны 780 нм, а для 632,8 нм пересчитывалась по формуле:

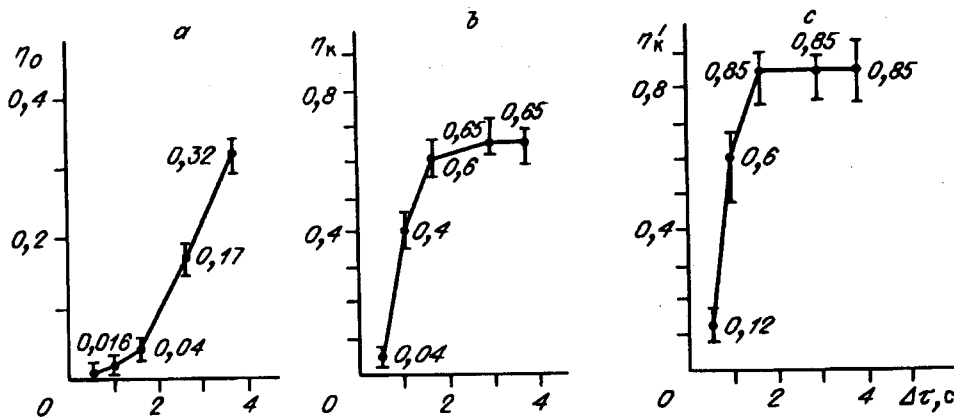


Рис. 2

$$\eta_{0,63} = \sin^2[(\lambda_2/\lambda_1)\arcsin(\sqrt{\eta_{0,78}}) \sqrt{(\bar{n}^2 - \sin^2\Theta_1)/(\bar{n}^2 - \sin^2\Theta_2)}] \quad (3)$$

где Θ_1, Θ_2 — углы падения (в воздухе) для $\lambda_1 = 632,8$ нм и $\lambda_2 = 780$ нм соответственно; \bar{n} — средний показатель преломления (дисперсия не учитывается).

После просветления красителя дифракционная эффективность усиленной решетки может быть измерена на длинах волн 632,8 и 780 нм. Поэтому конечная и скорректированная дифракционные эффективности измерялись на обеих длинах волн и были в хорошем согласии с (3) (в пределах статистического разброса характеристик материала и погрешности эксперимента). Полученные величины коэффициентов усиления K_{yc} и скорректированных коэффициентов усиления K'_{yc} оказались одинаковыми для длин волн 632,8 и 780 нм, что также соответствует выражению (3).

Оптическое усиление наблюдается во всех трех модификациях исследуемого ФПМ, но наибольший коэффициент усиления имеет ГФПМ-633-2 (табл. 1).

Для этого материала были сняты голографические характеристики. На рис. 2 показаны зависимости начальной η_0 (a), конечной η_x (b) и скорректированной η'_x (c) дифракционной эффективности от времени первичной экспозиции для длины волны 632,8 нм. На рис. 3 приведены величины коэффициентов усиления K_{yc} (a) и K'_{yc} (b), соответствующие рис. 2.

Таблица 2

Время первичной экспозиции, с	Голографические характеристики дифракционных решеток для ГФПМ-633-2	
	до усиления	после усиления
1,6	$\eta = 0,4 \%$	$\eta = 18 \%$
	$T = (28 \pm 1) \text{ мкм}$	$T = (54 \pm 2) \text{ мкм}$
	$\Delta n = (4,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$\Delta n = (1,8 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$
3,2	$\eta = 2 \%$	$\eta = 17 \%$
	$T = (33 \pm 2) \text{ мкм}$	$T = (44 \pm 2) \text{ мкм}$
	$\Delta n = (9,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$\Delta n = (2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$

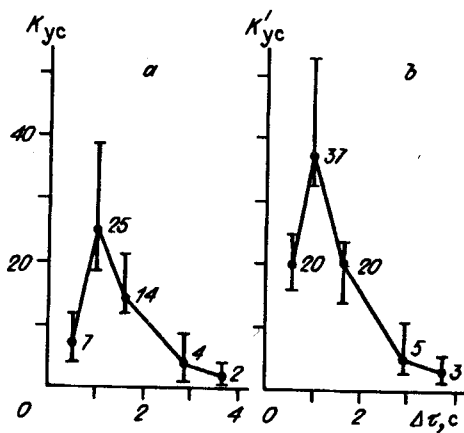


Рис. 3

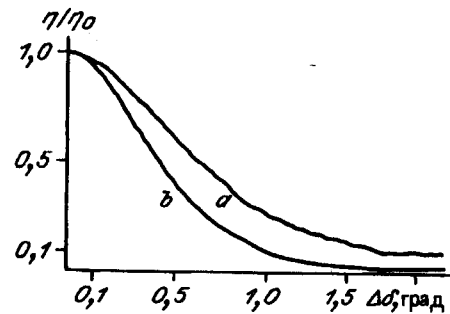


Рис. 4

Видно, что коэффициент усиления имеет отчетливые максимумы в зависимости как от концентрации красителя (модификации материала), так и от времени первичной экспозиции, т. е. дифракционной эффективности первичной решетки. Максимальный коэффициент усиления для ГФПМ-633-2, наблюдаемый экспериментально, составил 60. Скорректированная дифракционная эффективность при этом достигала 80—85 %. Приведенные количественные результаты могут быть приняты лишь в качестве ориентировочных, поскольку помимо статистического разброса параметров материала в одном образце существует разброс параметров для образцов одинаковой модификации, но разных партий приготовления.

На рис. 4 показаны характеристики угловой селективности решетки в ГФПМ-633-2 до (а) и после (б) усиления, записанные на длине волны 780 нм. Анализ этих характеристик проводился методом наименьших квадратов по 10 точкам [11]. Результаты приведены в табл. 2. При оптическом усилении происходит увеличение как эффективной толщины решетки, так и амплитуды модуляции показателя преломления. При этом, как и в случае записи двумя лучами, эффективная толщина конечной решетки составляет около 90 % от реальной толщины регистрирующего слоя.

На рис. 5 показаны характеристики угловой селективности усиленной решетки с дифракционной эффективностью около 40 % на длинах волн 632,8 (а) и 780 нм (б).

Оптическое усиление в ГФПМ-633-2 может производиться с задержкой после записи первичной решетки. На рис. 6 показана экспериментально полученная зависимость коэффициента усиления K_{yc} (1) от величины интервала ΔT между записью первичной решетки и ее усилением при времени первичной экспозиции $\sim 1,5$ с. При $\Delta T = 30$ мин наблюдается уменьшение K_{yc}

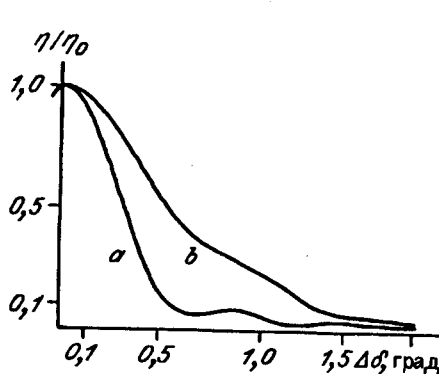


Рис. 5

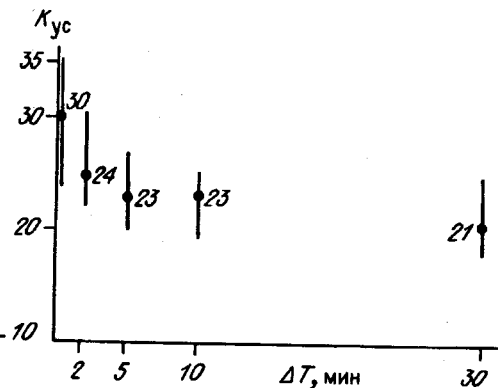


Рис. 6

приблизительно на 30 %. Мы полагаем, что это связано с диффузией полимера из максимумов решетки в минимумы, которая приводит к уменьшению дифракционной эффективности первичной решетки.

Дальнейшее увеличение интервала между первичной экспозицией и усилением требует слишком большой продолжительности эксперимента для набора статистических данных.

Механизм оптического усиления в фотополимерном материале. В [7, 8] механизм наблюдаемого усиления в фотополимерном композите ФПК-488 объясняется гель-эффектом и взаимодиффузией ингредиентов ФПК, при которой принципиальную роль играет вытеснение нейтральной компоненты.

Исследуемый ГФПМ-633 существенно отличается от ФПК-488 по составу и свойствам. Коэффициент усиления в ФПК-488 может достигать 200, но сам процесс усиления длится до полутора часов [8].

Наша гипотеза оптического усиления также основана на проявлении гель-эффекта при протекании реакции полимеризации в блоке или в присутствии большого количества мономера.

Природа гель-эффекта подробно исследована [14, 15] и связана с замедлением реакции обрыва цепи в первоначально полимеризованной среде.

Теория радикальной полимеризации определяет стационарную скорость фотополимеризации выражением

$$V_{\text{п}} = (K_{\text{р}}/K_{\text{об}}^{1/2})[M]V_{\text{ин}}^{1/2}, \quad (4)$$

где $K_{\text{р}}$ и $K_{\text{об}}$ — константы скоростей роста и обрыва полимерной цепи; $[M]$ — концентрация мономера; $V_{\text{ин}} = \Phi I_{\text{погл}}$ — скорость инициирования реакции фотополимеризации (Φ — квантовый выход инициирования, $I_{\text{погл}}$ — интенсивность поглощенного света).

Из выражения (4) видно, что скорость полимеризации при прочих равных условиях (концентрации мономера, интенсивности падающего света) зависит от отношения $K_{\text{р}}/K_{\text{об}}^{1/2}$. Это соотношение может меняться в ходе реакции фотополимеризации, так как при образовании полимера возрастает вязкость среды. Поэтому уменьшается константа скорости реакции обрыва цепи, величина которой зависит от коэффициента диффузии полимерных радикалов.

Снижение константы скорости реакции обрыва приводит к увеличению концентрации полимерных радикалов, а следовательно, к возрастанию скорости полимеризации. Таким образом, скорость фотополимеризации при записи зависит не только от концентрации мономера и поглощенной интенсивности, но и от концентрации образующегося полимера, которая определяет вязкость среды полимеризации.

Согласно данным работы [16], коэффициент диффузии мономера в фотополимере составляет $\sim 10^{-7}$ см²/с. Соответственно для константы роста цепи диффузионный предел, определяемый мономером, из уравнения Смолуховского составляет $K_{\text{р}0} = 10^7$ л/(моль · с). Наблюдаемая в экспериментах константа скорости роста цепи имеет порядок 10^2 — 10^3 [15]. Поэтому очевидно, что реакция роста цепи не определяется диффузией. В то же время известно, что константы скорости обрыва цепи составляют 10^7 л/(моль · с) [17], следовательно, реакция обрыва цепи является диффузионно контролируемой. Вследствие увеличения вязкости среды происходит изменение коэффициента диффузии при полимеризации мономера от 10^{-7} до 10^{-11} см²/с. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению $K_{\text{об}}$ от 10^7 до 10^3 л/(моль · с). В результате

$$(K_{\text{р}}/K_{\text{об}}^{1/2})_1/(K_{\text{р}}/K_{\text{об}}^{1/2})_0 = (10^2/\sqrt{10^3})/(10^2/\sqrt{10^7}) = 100,$$

где индексы 0 и 1 соответствуют соотношениям $K_{\text{р}}/K_{\text{об}}^{1/2}$ в начале и спустя некоторое время после полимеризации.

Таким образом, при записи решетки двумя лучами за некоторое время экспозиции Δt в пучностях интерференционной картины может образоваться количество полимера, достаточное для ускорения реакции полимеризации в этих местах теоретически на два порядка. Поэтому постэкспозиция одним лучом может приводить к росту дифракционной эффективности из-за различия скоростей полимеризации в первоначально облученных и необлученных участках образца.

Заключение. В представленном ФПМ наблюдается оптическое усиление, которое состоит в увеличении дифракционной эффективности первичной решетки в 25—60 раз при ее постэкспозиции одним лучом. Энергия усиления при плотности мощности ~ 1 мВт/см² находится в пределах 40—100 мДж/см² и зависит от концентрации красителя (при постоянной толщине материала). Для максимальных коэффициентов оптического усиления существуют оптимальные значения концентрации красителя и времени первичной экспозиции (начальной дифракционной эффективности решетки).

Механизм оптического усиления мы объясняем проявлением гель-эффекта при полимеризации акрильного мономера в полимерной матрице в местах максимальной интенсивности интерференционной картины.

Оптическое усиление в исследуемом ФПМ может производиться с задержкой между первичной экспозицией и последующим облучением. При оптическом усилении всегда наблюдается отклонение от условия Брэгга для максимума дифракционной эффективности объемной фазовой пропускающей голограммы. Корректировка этого отклонения приводит к росту дифракционной эффективности записанной решетки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staebler D. J., Amodei J. J. Coupled-wave analysis of holographic storage in LiNbO₃ // J. Appl. Phys.—1972.—43, N 4.—P. 1042.
2. Рейнфельде М. Я., Озол А. О., Шварц К. К. Процессы самоусиления голограмм в пленках As₂S₃ // УНФ.—1990.—XXVI.—С. 45.
3. Карнатровский В. С., Цукерман В. Г. О возможности температурного регулирования свойств голограмм в средах на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников // Квантовая электрон.—1977.—4.—С. 1296.
4. Музалевский А. А., Панфилов С. С. Некоторые особенности самоусиления голограмм в аморфных слоях As—S—Se и их использование в фототермопластическом процессе // УНФ.—1990.—XXVI.—С. 66.
5. Colburn W. S., Haines K. A. Volume hologram formation in photopolymer materials // Appl. Opt.—1971.—N 10.—P. 1636.
6. Booth V. L. Photopolymer material for holography // Appl. Opt.—1975.—N 3.—P. 593.
7. Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А. Постполимеризационное самоусиление голограмм на фотополимеризующемся композите ФПК-488 // ЖТФ.—1991.—61, № 1.
8. Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А. Динамическое самоусиление фазовых голограмм, записанных на фотополимерном композите // Там же.—№ 10.
9. Smothers W. K., Monroe B. M., Weber A. M., Keys D. E. Photopolymers for holography // Practical Holography IV: SPIE OE/Laser Conf., Los Angeles, 1990: Proc.—S. 1., s. a.—Paper 1212-03.
10. Kiryushin Yu. et al. Optical amplification in the photopolymer material // OC'92 International Topical Meeting.—Minsk, 1992.
11. Герасимова Т. Н., Константинова А. В., Пен Е. Ф. и др. Исследование голографических характеристик при записи объемных фазовых голограмм в фотополимерном материале // Автометрия.—1993.—№ 4.
12. Константинова А. В. и др. Фотополимерные материалы для оптики и голографии // Применение лазеров: Тез. сем.—Новосибирск, 1992.
13. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография: Пер. с англ.—М.: Мир, 1973.
14. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения.—М.: Наука, 1974.
15. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.—М.: Наука, 1966.
16. Wopschall R. H., Pampalone T. R. Dry photopolymer film for recording holograms // Appl. Opt.—1972.—N 9.—P. 2096.

Поступила в редакцию 9 марта 1993 г.