

УДК 620.1.08:778.38

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ УСАДКИ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© Е. Ф. Пен

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1
E-mail: pen@iae.nsk.su*

Исследована динамика эффективной и физической (геометрической) усадок голографического фотополимерного материала путём измерения эволюции спектров пропускания объёмных отражательных голограмм в процессе их записи. Впервые экспериментально показано, что в значительной степени физическая усадка происходит уже на ранней стадии формирования голограммы, когда её дифракционная эффективность незначительна (менее 0,05). Установлено, что в конце засветки значения эффективной усадки для малых и больших периодов решёток существенно отличаются, в то время как физическая усадка примерно одинаковая. Для исследованных образцов решёток получены оценки средних значений показателей преломления до и после засветки. Разработаны методика и устройство измерений динамики усадки отражательных фотополимерных голограмм, обеспечивающие минимальные погрешности оценки параметров усадки. Результаты исследований могут быть полезны для углубления знаний о механизме формирования голограмм в фотополимерных материалах, а также для практического использования при разработке голографических элементов и устройств на их основе.

Ключевые слова: голографические фотополимерные материалы, отражательные голограммы, спектры пропускания.

DOI: 10.15372/AUT20240510

EDN: CUEBCQ

Введение. Практические возможности голографических элементов и устройств (дисплеи, сенсоры, защитные и изобразительные голограммы, спектральные фильтры [1, 2]) во многом определяются свойствами и характеристиками используемых регистрирующих сред, широкую популярность среди которых в последнее время получили фотополимерные материалы (ФПМ) [3]. Наряду с положительными качествами (отсутствие мокрых процессов обработки, высокая дифракционная эффективность, обширная область спектральной чувствительности и др.), этим материалам присущи некоторые недостатки, наиболее существенным из которых является усадка регистрирующего слоя, обусловленная уменьшением объёма материала из-за фотоиндуцированной конверсии мономера в более плотное вещество — полимер [3, 4].

Установлено, что в процессе записи голограммы и её постобработки обычно происходят как уменьшение физической (геометрической) толщины фотополимерного слоя с коэффициентом S , так и увеличение среднего значения его показателя преломления \bar{n} [4, 5]. В случае объёмной отражательной голограммы уменьшение её толщины приводит к сокращению периода голографической решётки, вызывая коротковолновый сдвиг спектрального отклика (рефлекса), а увеличение \bar{n} означает прирост длины оптического пути света, проходящего сквозь эту решётку, что порождает обратный эффект — длинноволновый сдвиг рефлекса. В связи с этим в [4] введено понятие эффективной усадки с коэффициентом S_{eff} , учитывающей действие обоих факторов.

Известны различные методы измерений и оценки параметров усадки. Применительно к отражательным голограммам в работе [4] предложена методика отдельного определения

изменения \bar{n} и толщины фотополимера, предполагающая для этого запись нескольких голограмм. Однако этот метод не позволяет измерять усадку непосредственно в процессе записи голограммы, что снижает его информативность. Кроме того, авторами не сделан анализ погрешности измерений. В [6] описана иная методика, допускающая использование лишь одной записанной голограммы, сделан анализ погрешности метода, но при этом не реализовано измерение эффективной усадки в процессе записи голограмм.

В [7] сугубо спектроскопическим методом в предположении о независимости физической усадки от периода голографической решётки получены оценки значений показателя преломления неэкспонированного и полностью обработанного ФПМ, а также дисперсии показателя преломления, но не исследована динамика усадки в процессе записи голограмм.

Часто степень усадки оценивают в конце процессов записи голограммы и её постобработки [5–8], сравнивая длину волны экспериментально наблюдаемого значения рефлекса отражательной голограммы $\lambda_r^{(exp)}$ с теоретически ожидаемой величиной $\lambda_r^{(t)}$, которую предварительно вычисляют, опираясь на исходные данные углов схождения записываемых пучков и справочные сведения о показателе преломления n_0 фотополимера до его засветки. В этом случае значение $\lambda_r^{(t)}$ содержит значительные погрешности, поскольку величина n_0 не является константой и на практике может отличаться от характеристик конкретного образца ФПМ. В связи с этим для снижения погрешности оценки степени усадки желательно сравнивать $\lambda_r^{(exp)}$ с некоторыми эталонными значениями (реперами) длин волн спектральных откликов голограмм, не зависящими от параметров ФПМ и схем записи голограмм. Кроме того, для уточнения механизма усадки важно знать картину её динамики в течение всего процесса голографической записи, особенно в начальной стадии.

Цель данной работы — экспериментальное исследование динамики усадки фотополимерного материала в течение процесса записи голограмм, а также оценка значений параметров усадки с минимальной погрешностью. Для достижения поставленной цели важно разработать адекватные методику и средства получения достоверных экспериментальных данных.

Экспериментальные исследования динамики усадки. Ниже описаны структурная схема установки регистрации динамики усадки голографических фотополимерных материалов, а также экспериментальные данные, включающие как общую картину динамики усадки, так и оценку её параметров в отдельные моменты процесса записи голограммы. При разработке данной установки и методики обработки результатов основное внимание было уделено достижению минимальной погрешности измерений.

Экспериментальная установка. На рис. 1 представлена структурная схема экспериментальной установки для исследования динамики усадки голографического светочувствительного материала, где 1 — лазер, 2 — фотозатвор, 3 — зеркало, 4 — первое полупрозрачное зеркало, 5 — опорный пучок, 6 — ФПМ, 7 — второе полупрозрачное зеркало, 8 — предметный пучок, 9 — зондирующий пучок белого света, 10 — источник белого света, 11 — анализатор поляризации излучения, 12 — спектрофотометр, 13 — блок управления, 14 — поворотная платформа.

Установка работает следующим образом. При записи голограммы TE -поляризованное излучение лазера проходит через фотозатвор (открывающийся синхронно с включением источника белого света спектрофотометра), отражается от зеркала, далее направляется на первое полупрозрачное зеркало, выполненное с возможностью как прохождения зондирующего пучка белого света, так и отражения лазерного излучения для формирования опорного пучка, который направляется на ФПМ, проходит сквозь него и отражается от второго полупрозрачного зеркала, вследствие чего образуется предметный пучок, интерферирующий с опорным пучком, и в результате этого в объёме светочувствительного материала формируется отражательная голограмма. Отметим, что зондирующий пучок

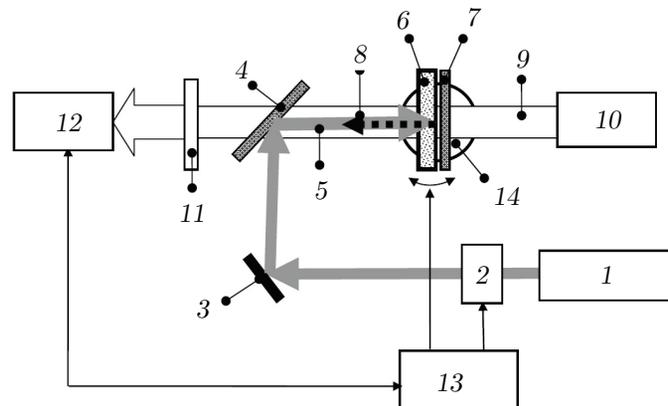


Рис. 1. Структурная схема экспериментальной установки

белого света, направленный строго навстречу опорному пучку, проходит последовательно сквозь второе полупрозрачное зеркало, отражательную голограмму, первое полупрозрачное зеркало, анализатор поляризации и в итоге попадает в спектрофотометр. Анализатор поляризации блокирует паразитную засветку спектрофотометра излучением предметного пучка. По истечении времени засветки ФПМ фотозатвор закрывается, и после некоторой задержки, необходимой для регистрации сигнала финального рефлекса, выключается источник белого света спектрофотометра.

Фотополимерный материал и второе полупрозрачное зеркало 7 размещены на поворотной платформе, обеспечивающей возможность азимутального поворота, при котором изменяется угол падения опорного пучка на голографический светочувствительный материал, поэтому в следующем эксперименте может быть сформирована отражательная голограмма с периодом решётки, отличающимся от аналогичного параметра решётки, сформированной в предыдущем эксперименте. Важно, что опорный и зондирующий пучки направлены навстречу друг другу, а их источники расположены вне поворотной платформы; при любом азимутальном повороте платформы углы падения этих пучков на ФПМ идентичны. Ниже будет показано, что в этом случае достигается условие минимума погрешности оценки степени усадки.

В экспериментах использовались следующее оборудование и материалы: He—Ne-лазер ЛГН 220 (АО «Плазма», Россия) с длиной волны излучения 632,816 нм; голографический фотополимер BAYFOL HX TP из линейки продуктов компании Bayer MaterialScience AG (Германия) с толщиной регистрирующего слоя 55 мкм и показателями преломления 1,5 и 1,505 соответственно до и после засветки [2, 9]; спектрофотометр AVASPEC-ULS2048CL-EVO (Avantes, Голландия) с погрешностью измерения длины волны спектра пропускания $\pm 0,1$ нм; световод FC-UVIR200-1 и коллимирующая линза COL-UV/VIS (диаметр 6 мм, фокальное расстояние 8,7 мм), позволившие сформировать зондирующий пучок с расходимостью $\sim 2^\circ$; поворотная платформа 8MR180-2 с погрешностью цифровой установки угла поворота $\pm 0,1^\circ$ (Standa Ltd., Литва); измеритель мощности лазерного излучения VEGA с фотоэлектрическим датчиком (OPHIR, Израиль); автоматизированный фотозатвор SH05/M (Thorlabs, США); полупрозрачные зеркала BST10R (Thorlabs, США), спектр отражения/пропускания которых в диапазоне 600–650 нм однородный (равномерный) и не искажает спектры голограмм.

Интенсивность опорного пучка в плоскости записи составляла 10 мВт/см^2 , а энергия дозировалась путём длительности засветки с помощью фотозатвора. Весь процесс записи голограмм управлялся блоком 13.

Таблица 1

Геометрические параметры решёток № 1–№ 5

Номер решётки, №	Угол падения опорного пучка, град.	Период решётки, нм
1	$0 \pm 0,1$	210
2	$12 \pm 0,1$	213
3	$22,5 \pm 0,1$	218
4	$30 \pm 0,1$	223
5	$45 \pm 0,1$	240

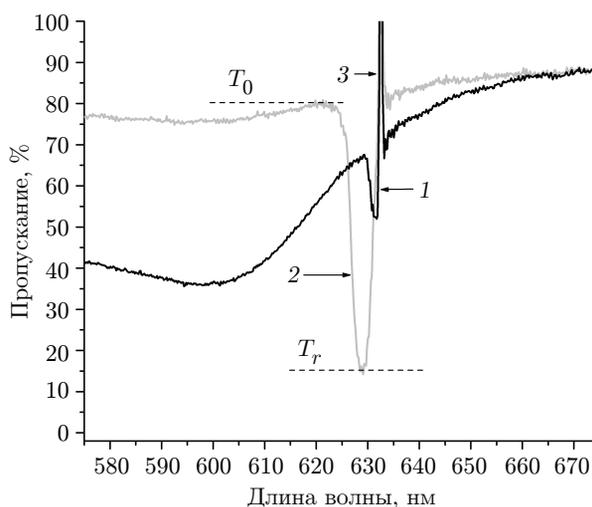


Рис. 2. Графики спектра пропускания отражательной голограммы в разные моменты процесса её записи

С помощью данной установки изготовлены и исследованы несколько образцов отражательных голографических решёток (№ 1–№ 5), приблизительные значения основных геометрических параметров которых приведены в табл. 1.

Непосредственно в процессе записи отражательной решётки регистрируется её спектральный отклик (рефлекс), который характеризуется спектром пропускания, имеющим контур определённой формы и ширины, длину волны в минимуме пропускания и другие параметры.

На рис. 2 показаны рефлексы одной из полученных отражательных голограмм (№ 1) в различные моменты процесса записи: кривая 1 получена спустя 4 с после старта засветки, а кривая 2 — после 15 с, цифрой 3 отмечен сигнал паразитной засветки (блик) лазерного излучения, частично проходившего сквозь фильтр 11 из-за его несовершенства и не строго S-поляризации излучения. Отметим, что влияние этого блика на спектральные характеристики голограмм заметно лишь в отдельных случаях, о которых будет сказано ниже.

Видно, что по мере увеличения длительности (энергии) засветки длина волны рефлекса λ_r смещается в коротковолновую область относительно сигнала 3, который можно рассматривать как репер, а глубина спектрального отклика, соответствующая степени отражения света, увеличивается.

Получив массив таких экспериментальных данных, можно построить полную картину динамики как дифракционной эффективности (ДЭ), так и эффективной усадки S_{eff} .

Дифракционная эффективность вычисляется по формуле

$$ДЭ = 1 - T_r/T_0, \tag{1}$$

где T_r и T_0 — пропускания на длинах волн минимума контура спектрального отклика и вблизи его основания [10, 11]. Мерой величины S_{eff} является отношение длин волн экспериментально наблюдаемого $\lambda_r^{(exp)}$ и теоретически ожидаемого $\lambda_r^{(t)}$ рефлексов:

$$S_{eff} = \lambda_r^{(exp)} / \lambda_r^{(t)}. \quad (2)$$

Очевидно, что оценки степени усадки будут тем точнее, чем меньше погрешностей содержит величина $\lambda_r^{(t)}$. Далее выясним, как это можно достичь.

Известно [5–7], что в случае отсутствия усадки период решётки объёмной отражательной голограммы с симметричной конфигурацией контрнаправленных записывающих пучков равен

$$L_0 = \frac{\lambda_0}{2n_0 \sqrt{1 - (\sin(\theta)/n_0)^2}}, \quad (3)$$

где λ_0 — длина волны лазерного излучения, θ — угол падения записывающих пучков (в воздухе) при формировании голограммы, n_0 — среднее значение показателя преломления фотополимера до засветки.

Если зондирующий пучок падает на такую решётку под углом ρ , то, используя результаты работ [5, 7], длину волны спектрального отклика (рефлекса) голограммы можно выразить как

$$\lambda_r^{(exp)} = \frac{S\bar{n}\lambda_0 \sqrt{1 - (\sin(\rho)/\bar{n})^2}}{n_0 \sqrt{1 - (\sin(\theta)/n_0)^2}}, \quad (4)$$

где \bar{n} — среднее значение показателя преломления фотополимера в результате засветки, S — коэффициент физической усадки.

Из выражения (4) видно, что в случае отсутствия эффективной усадки теоретически ожидаемая длина волны рефлекса равна

$$\lambda_r^{(t)} = \frac{\lambda_0 \sqrt{1 - (\sin(\rho)/n_0)^2}}{\sqrt{1 - (\sin(\theta)/n_0)^2}}. \quad (5)$$

Заметим, что величина $\lambda_r^{(t)}$ может быть установлена лишь с некоторой погрешностью $\pm\delta\lambda$, так как θ и ρ на практике фиксируются с погрешностью $\pm 0,1^\circ$ с цифровым управлением (или $\pm 0,25^\circ$ — с ручным), а значение n_0 заимствуется из справочных данных и на практике отличается от реального показателя для конкретного образца фотополимера. Например, при $\rho = 0 \pm 0,1^\circ$, $\theta = 22,5 \pm 0,1^\circ$, $\lambda_0 = 632,816$ нм, $n_0 = 1,5$ получим $\lambda_r^{(t)} = 654,5 \pm 0,2$ нм. Причём при увеличении значения угла θ возрастают не только абсолютная, но и относительная $\pm\delta\lambda/\lambda$ погрешности. Так, при $\theta = 45 \pm 0,1^\circ$ $\lambda_r^{(t)} = 717,5 \pm 0,4$ нм, а $\delta\lambda/\lambda = 6 \cdot 10^{-4}$.

Вместе с тем из (5) видно, что в случае $\theta = \rho$ (включая частный случай $\theta = \rho = 0^\circ$) величина $\lambda_r^{(t)}$ равна значению длины волны λ_0 использованного нами He—Ne-лазера, известному с погрешностью меньше, чем $\delta\lambda = \pm 0,02$ нм. Таким образом, при конфигурации оптической схемы установки, показанной на рис. 1, достигается минимум погрешности оценки степени усадки. Концепция этой установки защищена патентом [12].

На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости ДЭ (кривая 1) и величины $(S_{eff} - 1)$, наглядно отображающей степень усадки (кривая 2) от длительности засветки для голограммы № 1 с параметрами $\theta = \rho = 0^\circ$.

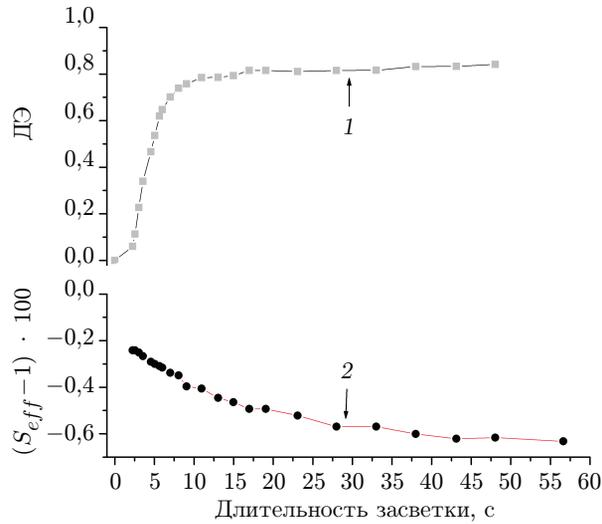


Рис. 3. Экспериментальные графики зависимости дифракционной эффективности (кривая 1) и усадки (кривая 2) от степени засветки

Выделим несколько этапов формирования решётки: вначале имеет место так называемый индукционный период (интервал времени) фотополимеризации [13], когда от начала засветки до некоторого значения $t_0 \approx 2$ с голографическая решётка только зарождается и ДЭ мала; затем в течение ~ 10 с наблюдается быстрый рост дифракционной эффективности до значения порядка 0,5, а далее этот рост замедляется и наступает насыщение ДЭ до уровня $\sim 0,8$. В рассматриваемом случае энергия засветки, соответствующая максимуму ДЭ, составляет ~ 150 мДж/см².

Видно, что до отметки примерно 2 с от начала засветки рефлекс не наблюдается, поэтому невозможно регистрировать λ_r . Далее в спектре пропускания отражательной голограммы появляется слабый провал, свидетельствующий об уровне ДЭ менее 0,05, означающей незначительную модуляцию показателя преломления и, вероятно, столь же малое изменение среднего значения показателя преломления. Следовательно, для данного этапа засветки можно считать $\bar{n}_{t_0} \approx n_0$.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных можно сделать важный вывод о том, что усадка ФПМ в существенной степени происходит уже на стадии индукционного периода, причём в этот момент основной составляющей эффективной усадки S_{eff} является эволюционирующая физическая усадка S , достигающая 1/3 и более от её окончательного значения.

Механизм этого сложного явления, включающий диффузию молекул мономера и фотополимеризацию, сопровождающуюся изменением вязкости всей композиции, нам в полной мере не ясен. Для аргументированного объяснения этого механизма необходимы дополнительные исследования.

В [7] высказано предположение, что физическая усадка S полностью сформировавшихся голограмм не зависит от периода голографической решётки. Нами проведены эксперименты для проверки этого предположения. С этой целью конфигурация оптической схемы, изображённой на рис. 1, перестраивалась таким образом, что при повороте платформы происходило изменение угла падения опорного пучка на ФПМ, приводящее к увеличению периода голографической решётки, но синхронно с этим идентично трансформировался и угол падения на голограмму зондирующего пучка, поэтому условие минимума погрешности измерений $\lambda_r^{(t)} = \lambda_0$ сохранялось.

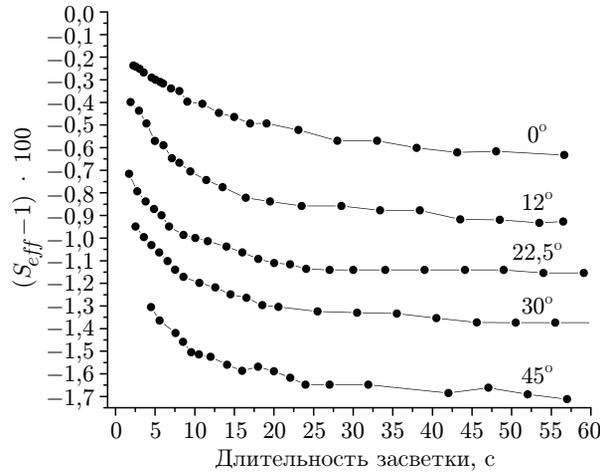


Рис. 4. Графики динамики эффективной усадки для отражательных голограмм с различными периодами решёток

На рис. 4 приведены графики величины $(S_{eff} - 1)$ для пяти голограмм (№ 1–№ 5) с $\theta_1 = \rho_1 = 0 \pm 0,1^\circ$, $\theta_2 = \rho_2 = 12 \pm 0,1^\circ$, $\theta_3 = \rho_3 = 22,5 \pm 0,1^\circ$, $\theta_4 = \rho_4 = 30 \pm 0,1^\circ$, $\theta_5 = \rho_5 = 45 \pm 0,1^\circ$ (отсчёт углов производится относительно нормали к поверхности образцов ФПМ), обладавших различными периодами решёток, в частности, у решёток № 1 и № 5 $L_1 \approx 210$ нм и $L_5 \approx 240$ нм соответственно.

Экспериментальные точки на этих графиках получены путём извлечения временных «срезов» из квазинепрерывного потока данных спектрофотометра «пропускание — время засветки».

Видно, что длительность индукционного периода t_{inh} примерно одинакова для разных периодов решёток (это естественно, поскольку она зависит только от количества поглощённой световой энергии для нейтрализации ингибитора), но значения физической усадки S на этой стадии формирования голограмм оказались существенно отличающимися для меньшего и большего периодов решёток.

Эффекты, связанные с этим явлением, частично рассматривались в [14, 15], однако для убедительной трактовки полученных результатов в дальнейшем потребуются новые теоретические и экспериментальные исследования.

Кроме общей картины динамики усадки предлагаемая нами методика обработки экспериментальных данных позволяет оценить значения коэффициента физической усадки S и показателя преломления \bar{n} для различающихся периодов решёток в отдельные моменты времени записи, наиболее важными из которых являются начальный t_0 и конечный t_f . Отметим, что цель данной части работы — выявить тенденцию изменений показателя преломления \bar{n} , а не пытаться установить их значения с высокой точностью. В этой связи обратим внимание, что указанные оценки получены косвенным (расчётным) способом, а не посредством прямых измерений, как, например, с помощью рефрактометра Аббе или интерференционных методов [16].

Поскольку S и \bar{n} — независимые величины, то для их определения проведены дополнительные эксперименты, в которых конфигурация схемы, изображённой на рис. 1, перестраивалась путём изменения двух параметров: углов падения опорного и зондирующего пучков.

В частности, для голограммы № 3 были измерены длины волн рефлекса $\bar{\lambda}_r^{(3.1)}$ по окончании процесса записи при $\theta_{3.1} = \rho_{3.1} = 22,5 \pm 0,1^\circ$, а затем при $\rho_{3.2} = 0 \pm 0,1^\circ$.

Используя формулы (4) и (5), можно получить

$$\lambda_r^{(3.1)} = \frac{S\bar{n}_{f.3}\lambda_0\sqrt{1 - (\sin(\rho_{3.1})/\bar{n}_{f.3})^2}}{n_0\sqrt{1 - (\sin(\theta_{3.1})/n_0)^2}}, \quad (6)$$

$$\lambda_r^{(3.2)} = \frac{S\bar{n}_{f.3}\lambda_0\sqrt{1 - (\sin(\rho_{3.2})/\bar{n}_{f.3})^2}}{n_0\sqrt{1 - (\sin(\theta_{3.1})/n_0)^2}}.$$

Из соотношений (6) следует, что для данной голограммы ожидаемое среднее значение показателя преломления фотополимера после полной засветки равно

$$\bar{n}_{f.3} = \frac{\sin(\rho_{3.1})}{\sqrt{1 - (\lambda_r^{(3.1)}/\lambda_r^{(3.2)})^2}} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_r^{(3.1)}}{\lambda_r^{(3.2)}}\right)^2 \left(\frac{\sin(\rho_{3.2})}{\sin(\rho_{3.1})}\right)^2}. \quad (7)$$

Поскольку подкоренное выражение в числителе этой формулы близко к единице, применительно к рассматриваемому случаю получим

$$\bar{n}_{f.3} \simeq \frac{\sin(\rho_{3.1})}{\sqrt{1 - (\lambda_r^{(3.1)}/\lambda_r^{(3.2)})^2}}. \quad (8)$$

При использовании экспериментальных данных были учтены следующие обстоятельства: 1) значения длин волн рефлексов, зарегистрированных в процессе записи голограмм и расположенных в области 627–630 нм, были скорректированы на систематическую погрешность +0,1 нм на основании дополнительной обработки результатов измерений путём вычитания сигнала блика и аппроксимации экспериментальных данных вблизи экстремумов рефлексов; 2) рефлексы всех решёток, зарегистрированные по окончании записи голограмм, не испытывают влияние блика, поскольку при этом лазерное излучение выключается; 3) при дополнительной перестройке углов зондирования погрешность оценки измеренных значений длин волн рефлексов возрастает при увеличении этих углов.

С учётом этих поправок экспериментальные значения интересующих нас рефлексов составили $\bar{\lambda}_r^{(3.1)} = 625,5 \pm 0,1$ нм, $\bar{\lambda}_r^{(3.2)} = 646,75 \pm 0,2$ нм, поэтому, согласно выражению (8), для голограммы № 3 оценка соответствующего значения $\bar{n}_{f.3} \approx 1,507 \pm 0,006$.

Погрешность оценки определялась с учётом разброса расчётных значений $\bar{n}_{f.3}$ для возможных комбинаций длин волн рефлексов и угла зондирования в данном эксперименте.

С параметрами оптической схемы $\theta_3 = \rho_3 = 22,5 \pm 0,1^\circ$ выполнен ещё один эксперимент: изготавливалась новая голограмма, у которой засветка была прервана в момент $t_0 \approx 2$ с, когда ДЭ голограммы составляла менее 0,05, и рефлекс лишь появился; в этом случае можно предположить, что изменение величины показателя преломления незначительное, т. е. $\bar{n}_{t_0} \approx n_0$; далее были измерены длины волн рефлексов такой голограммы вначале при $\theta_{3.1} = \rho_{3.1} = 22,5 \pm 0,1^\circ$, а затем при $\rho_{3.2} = 0 \pm 0,1^\circ$. Этим рефлексам соответствуют выражения

$$\lambda_r^{(3.1)} = S\lambda_0, \quad \lambda_r^{(3.2)} = \frac{\lambda_r^{(3.1)}}{\sqrt{1 - (\sin(\theta_{3.1})/\bar{n}_{t_0})^2}}. \quad (9)$$

Применительно к данному эксперименту (длительность засветки t_0), используя формулу (8), получим оценку значения показателя преломления ФПМ

$$\bar{n}_{t_0} \simeq \frac{\sin(\rho_{3.1})}{\sqrt{1 - (\lambda_r^{(3.1)}/\lambda_r^{(3.2)})^2}}. \quad (10)$$

Таблица 2

**Экспериментальные данные значений эффективной усадки
в начальный и конечный моменты засветки**

№	$(S_{eff} - 1) \cdot 100$		\bar{n}_f/n_0		$(S - 1) \cdot 100$	
	Моменты процесса записи		Моменты процесса записи		Моменты процесса записи	
	Начало	Конец	Начало	Конец	Начало	Конец
1	-0,23	-0,65	1	1,011	-0,23	-1,7
2	-0,4	-0,9				
3	-0,7	-1,15	1	1,007	-0,7	-1,9
4	-0,95	-1,4				
5	-1,3	-1,65	1	1,005	-1,3	-2,1

Уточнённые экспериментальные данные $\bar{\lambda}_r^{(3.1)} = 627,5 \pm 0,1$ нм и $\bar{\lambda}_r^{(3.2)} = 649,1 \pm 0,2$ нм были сопоставлены с теоретически ожидаемой величиной (10), в результате чего получено $\bar{n}_{t_0} \approx 1,496 \pm 0,006$.

Аналогичные эксперименты с голограммой № 1, для которой $\theta_{1.1} = \rho_{1.1} = 0 \pm 0,1^\circ$, показали, что $\bar{\lambda}_r^{(1.1)} = 628,7 \pm 0,1$ нм, а после перестройки угла падения зондирующего пучка $\rho_{1.2} = 22,5 \pm 0,1^\circ$ установлено, что $\bar{\lambda}_r^{(1.2)} = 608,2 \pm 0,2$ нм.

Если после перестройки угла зондирования длина волны рефлекса уменьшается, а не увеличивается, как в вышеописанных экспериментах, то можно показать, что вместо формул (7), (8) следует написать

$$\bar{n}_{f.1} = \frac{\sin(\rho_{1.2})}{\sqrt{1 - (\lambda_r^{(1.2)}/\lambda_r^{(1.1)})^2}} \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_r^{(1.2)}}{\lambda_r^{(1.1)}}\right)^2 \left(\frac{\sin(\rho_{1.1})}{\sin(\rho_{1.2})}\right)^2} \quad (11)$$

или с учётом малости величины подкоренное выражение в числителе этой формулы

$$\bar{n}_{1.f} \simeq \frac{\sin(\rho_{1.2})}{\sqrt{1 - (\lambda_r^{(1.2)}/\lambda_r^{(1.1)})^2}}, \quad (12)$$

поэтому среднее значение показателя преломления ФПМ данной голограммы в момент процесса записи t_f оценивается как $\bar{n}_{f.1} \approx 1,512 \pm 0,006$.

Для голограммы № 5 ранее получено $\bar{\lambda}_r^{(5.1)} = 622,1 \pm 0,1$ нм, а после перестройки угла падения зондирующего пучка относительно нормали к поверхности решётки до уровня $0,5 \pm 0,1^\circ$ выяснилось, что $\bar{\lambda}_r^{(5.2)} = 704,8 \pm 0,3^\circ$ нм, поэтому оценка среднего значения показателя преломления ФПМ данной голограммы по окончании процесса записи составляет $\bar{n}_{f.5} \approx 1,504 \pm 0,006$.

Полученные результаты дают возможность вычленив из экспериментальных данных величины S_{eff} оценку величины S (физической усадки), поскольку $S_{eff} = S(\bar{n}_f/n_0)$.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные величины $(S_{eff} - 1)$ для решёток № 1–№ 5 в начальный и конечный моменты времени засветки.

Видно, что по окончании записи голограмм уровень физической усадки S заметно больше эффективной S_{eff} , кроме того, их зависимость от периода голографической решётки различная: эффективная усадка с ростом периода заметно увеличивается, в то время как физическая усадка с погрешностью $\pm 10\%$ остаётся на одном уровне.

Заключение. Исследована динамика эффективной и физической (геометрической) усадок голографического фотополимерного материала путём измерения эволюции спектров пропускания объёмных отражательных голограмм в процессе их записи. Впервые экспериментально установлено, что в значительной степени физическая усадка происходит ещё на ранней стадии формирования голограммы, когда её дифракционная эффективность мала (менее 0,05).

Установлено, что в конце засветки значения эффективной усадки существенно отличаются для малых и больших периодов решёток (0,9935 и 0,9835 соответственно), в то время как зависимость физической усадки от периода решётки незначительна. Для исследованных образцов ФПМ получены оценки средних значений показателя преломления: $\bar{n}_{f,1} \approx 1,512 \pm 0,006$, $\bar{n}_{f,3} \approx 1,507 \pm 0,006$, $\bar{n}_{f,5} \approx 1,504 \pm 0,006$ для решёток № 1, 3 и 5 соответственно. Такое изменение объясняет увеличение эффективной усадки с ростом периода решётки.

Разработаны методика и устройство измерений динамики усадки отражательных фотополимерных голограмм, обеспечивающие минимальные погрешности оценки параметров усадки.

Теоретическое объяснение экспериментальных данных требует дополнительных исследований, учитывающих комплексный механизм усадки ФПМ.

Результаты работы могут быть полезны для углубления знаний о механизме формирования голограмм в фотополимерных материалах, а также для практического использования при проектировании голографических устройств и элементов на их основе.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию № 124041700108-6 (FWNG-2024-0022) в ИАиЭ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Vorzobova N., Sokolov P.** Application of Photopolymer Materials in Holographic Technologies // *Polymers*. 2019. **11**, Iss. 12. DOI: 10.3390/polym11122020.
2. **Bruder F.-K., Bang H., Fäcke T. et al.** Precision holographic optical elements in Bayfol HX photopolymer // *Proc. SPIE*. 2016. 977103. DOI: 10.1117/12.2209636.
3. **Bruder F.-K., Fäcke T., Rölle T. et al.** The Chemistry and Physics of Bayfol® HX Film Holographic Photopolymer // *Polymers*. 2017. **9**, Iss. 10. DOI: 10.3390/polym9100472.
4. **Stevenson S. H., Steijn K. W.** Method for characterization of film thickness and refractive index in volume holographic materials // *Proc. SPIE*. 1995. **2405**. P. 88–97. DOI: 10.1117/12.205352.
5. **Пен Е. Ф., Зарубин И. А., Шелковников В. В., Васильев Е. В.** Методика определения параметров усадки голографических фотополимерных материалов // *Автометрия*. 2016. **52**, № 1. С. 60–69. DOI: 10.15372/AUT20160108.
6. **Trochtchanovitch P. V., Kostrov N. A., Goulanian E. H. et al.** Method of characterization of effective shrinkage in reflection holograms // *Opt. Eng.* 2004. **43**, Iss. 5. P. 1160–1168. DOI: 10.1117/1.1666743.
7. **Altmeyer S., Matrisch J., Bauer N., Frensch M.** Purely spectrometric method to measure the bias refractive index including its dispersion and the swelling or shrinking of holographic materials // *JOSA B*. 2022. **39**, Iss. 2. P. 444–451. DOI: 10.1364/JOSAB.443976.
8. **Бабин С. А., Васильев Е. В., Ковалевский В. И. и др.** Методы и устройства тестирования голографических фотополимерных материалов // *Автометрия*. 2003. **39**, № 2. С. 57–70.

9. **Bayfol®** HX200. URL: https://solutions.covestro.com/en/products/bayfol/bayfol-hx200_86194384-20033146_SelectedCountry=CN (дата обращения: 25.01.2024)
10. **Pat. 5024909 USA.** Dry film process for altering wavelength response of holograms / W. K. Smothers, K. C. Doraiswamy, M. L. Armstrong. Publ. 06.18.1991.
11. **Шелковников В. В., Васильев Е. В., Русских В. В. и др.** Свойства монохромных и двухцветных голограмм в слоистых фотополимерных материалах // *Автометрия*. 2016. **52**, № 4. С. 107–117. DOI: 10.15372/AUT20160413.
12. **Пат. 215245 РФ.** Устройство для тестирования динамики усадки голографического светочувствительного материала / Е. Ф. Пен. Оpub. 05.12.2022. Бюл. № 34.
13. **Gleeson M. R., Kelly J. V., Close C. E. et al.** Effects of absorption and inhibition during grating formation in photopolymer materials // *JOSA B*. 2006. **23**, Iss. 10. P. 2079–2088. DOI: 10.1364/JOSAB.23.002079.
14. **Kelly J. V., Gleeson M. R., Close C. E., Sheridan J. T.** Nonlocal polymerization driven diffusion model: Volume changes during grating formation // *Proc. SPIE*. 2006. 63350Q. DOI: 10.1117/12.680818.
15. **Wei Z., Yu D., Li X. et al.** Shrinkage Simulation of Holographic Grating Using Diffusion Model in PQ-PMMA Photopolymer // *MATEC Web of Conferences*. 2015. **25**. DOI: 10.1051/mateconf/20152502010.
16. **Campbell G., Kim T. J., Kostuk R. K.** Comparison of methods for determining the bias index of a dichromated gelatin hologram // *Appl. Opt.* 1995. **34**, Iss. 14. P. 2548–2555. DOI: 10.1364/AO.34.002548.

Поступила в редакцию 25.01.2024

После доработки 14.05.2024

Принята к публикации 04.06.2024
