

УДК 535.417 : 773.93

Т. Н. Герасимова, А. В. Константинова, Е. Ф. Пен, А. М. Синюков,
В. В. Шелковников
(Новосибирск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПРИ ЗАПИСИ ОБЪЕМНЫХ ФАЗОВЫХ ГОЛОГРАММ
В ФОТОПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ*

Разработан органический светочувствительный материал ГФПМ-633, предназначенный для записи фазовых голограмм в реальном времени излучением He—Ne-лазера ($\lambda = 632,8$ нм) с дифракционной эффективностью до 90 %. Представлены результаты экспериментов по записи (восстановлению) фазовых голограмм на данном материале, отмечена его высокая чувствительность (20 мДж/см²) для дифракционной эффективности 50 %. Рассмотрены вопросы механизма записи. Установлено, что материал не обеспечивает высокой дифракционной эффективности записанных голограмм в течение длительного времени. Показана возможность записи на этом материале фурье-голограмм тестовых изображений с дифракционной эффективностью 9—15 % при среднем контрасте изображения 50 : 1, а также 10 наложенных голограмм.

Введение. Фотополимерные материалы (ФПМ) являются разновидностью органических светочувствительных сред. Под действием света в них происходит полимеризация исходного мономера, которая приводит к увеличению показателя преломления материала. ФПМ просты в обращении, позволяют вести запись толстых фазовых голограмм в реальном времени с дифракционной эффективностью до 100 %, имеют разрешающую способность не менее 2000 мм⁻¹ [1], не требуют дополнительных приспособлений для записи (как, например, фототермопластические носители), мокрых стадий обработки материала (в отличие от дихромированной желатины и фотоэмульсий). ФПМ обладают технологичностью и относительной дешевизной по сравнению с другими регистрирующими средами. К недостаткам разработанных к настоящему времени ФПМ следует отнести низкую чувствительность (10^{-2} — 10^{-1} Дж/см²) и небольшой срок хранения до и после записи.

В данной статье рассмотрен традиционный способ записи объемных фазовых пропускающих голограмм двумя лучами до полного формирования решетки, голографические характеристики исследуемого ФПМ (дифракционная эффективность, чувствительность, угловая селективность), а также возможные применения данного ФПМ.

Следующая статья [2] посвящена результатам исследований записи с оптическим усилением.

Далее предполагается проведение исследований шумов голографической записи, включая шумы рассеяния, шумы динамической записи и межмодуляционные искажения.

Методика приготовления образцов ФПМ. Базовый состав исследуемого ФПМ [3] включает (на 10 мл раствора): 1) тиазиновый краситель (метиленовый голубой) (мг): ГФПМ-633-1 — 1, ГФПМ-633-2 — 2, ГФПМ-633-3 — 3;

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

2) акриловый мономер (акриламид) (мг) — 300; 3) сшивающий мономер (гексаметиленбисметакриламид) (мг) — 25; 4) донор (триэтанолламин) (мл) — 0,3; 5) полимерную матрицу (поливиниловый спирт) (мг) — 600.

Область спектральной чувствительности фотополимерного материала определяется полосой поглощения используемого в нем красителя. Для метиленового голубого она находится в пределах 620—680 нм.

Приготовление образцов ФПМ включало две стадии. Сначала готовился раствор компонент материала в 6 %-ном поливиниловом спирте (ПВС). Затем определенное количество этого раствора наносилось на стеклянные подложки 76 × 76 мм и высушивалось в комнатных условиях в течение 20—50 ч. В результате ФПМ получался в виде аморфной пленки, толщина которой зависела от количества раствора, первоначально нанесенного на подложку, и могла быть в пределах 40—160 мкм. Большинство наших экспериментов проводилось с пленками толщиной 80—100 мкм, причем использовалась только центральная часть поверхности образца, где толщина пленки была достаточно равномерной.

Механизм формирования объемных фазовых решеток в ФПМ. Общая схема реакции фотополимеризации включает три стадии: инициирование, рост цепи и ее обрыв [4]. На первой стадии в процессе экспозиции происходит поглощение света красителем. Возбужденные молекулы красителя вступают в реакцию с молекулами инициатора. Это приводит к образованию первичных радикалов, которые способны к зарождению полимерной цепи. На второй стадии происходит собственно рост образующегося полимера при взаимодействии свободных радикалов с молекулами мономера. Стадия обрыва цепи обусловлена рекомбинацией или диспропорционированием полимерных радикалов.

Стационарная скорость реакции фотополимеризации определяется следующим выражением [5]:

$$V_n = (K_p/K_{ob}^{1/2})[M]\sqrt{\Phi I_0(1 - \exp(-\alpha L))}, \quad (1)$$

где K_p и K_{ob} — химические константы скорости роста и обрыва полимерной цепи, $[M]$ — концентрация мономера, Φ — квантовый выход фотоиницирования (число зарожденных цепей на один поглощенный квант света), α — коэффициент поглощения, L — толщина слоя, I_0 — интенсивность падающего света.

Интерференционная картина, которая является следствием взаимодействия лазерных пучков на участке записи, приводит к неравномерной интенсивности падающего света в поперечном направлении (вдоль границы раздела ФПМ с воздухом). В тех местах, где интенсивность света больше, в соответствии с формулой (1) реакция фотополимеризации протекает быстрее. Поэтому области максимумов интерференционной картины содержат максимальное количество полимера и минимальное количество мономера, красителя и донора, которые расходуются в процессе реакции. Возникающие при этом градиенты концентрации веществ приводят к тому, что мономер, краситель и донор диффундируют из темных областей в светлые и, если экспозиция продолжается, также принимают участие в реакции фотополимеризации. Диффузия указанных компонент ФПМ происходит до тех пор, пока их концентрации не выравняются во всем слое.

Аналогичным образом возникает градиент концентрации полимера. Диффузия полимерных молекул из максимумов в минимумы ИК приводит к рассасыванию решетки и уменьшению ее дифракционной эффективности. Поскольку подвижность молекул образующегося полимера значительно меньше подвижности молекул мономера, красителя и донора, то диффузия полимера проявляется на гораздо больших временных интервалах.

Показатель преломления полимера больше показателя преломления исходного мономера [1]. Таким образом, модуляция показателя преломления Δn в ФПМ возникает как следствие модуляции концентрации полимера. Дифракционная эффективность толстой фазовой пропускающей решетки в

соответствии с теорией связанных волн Когельника [6] определяется выражением

$$\eta = \sin^2(\pi \Delta n T / (\lambda \cos \theta_0)), \quad (2)$$

где T — эффективная толщина решетки, λ — длина волны записи (считывания), θ_0 — угол Брэгга внутри регистрирующей среды. Механизм формирования фазовой решетки в ФПМ, включающий процессы фотополимеризации и диффузии, был впервые предложен в [7]. Альтернативных механизмов записи к настоящему времени в литературе не отмечается.

Результаты экспериментальных исследований. Разработанный фотополимерный материал был использован для записи объемных фазовых пропускающих голограмм в реальном времени излучением He—Ne-лазера на длине волны 632,8 нм по стандартной симметричной схеме. Запись производилась серийным лазером ЛГ-52-1 (выходная мощность 8—10 мВт). В наших экспериментах углы падения лучей He—Ne-лазера составляли ~ 33—35°, поэтому период решеток был равен 0,55—0,58 мкм, что соответствовало пространственным частотам 1720—1820 мм⁻¹. Плотность мощности излучения в опорном и сигнальном каналах была, как правило, одинаковой и составляла ~ 0,8 мВт/см². Диаметр записываемых решеток ~ 4 мм. В ходе эксперимента производилась запись нескольких решеток на соседних участках материала, и по полученным данным проводился статистический анализ измеряемых величин.

Наличие поглощения в области 630 нм не дает возможности наблюдать непосредственно с помощью He—Ne-лазера за динамикой дифракционной эффективности фазовой решетки при записи. Поэтому одновременно с помощью полупроводникового лазера на длине волны 780 нм, которая находится вне полосы поглощения материала, велось зондирование записываемых решеток и измерение их дифракционной эффективности. Для длины волны 632,8 нм дифракционная эффективность пересчитывалась затем по формуле [6]:

$$\eta_{0,63} = \sin^2[(\lambda_2/\lambda_1) \arcsin(\sqrt{\eta_{0,78}}) \sqrt{(\bar{n}^2 - \sin^2 \theta_1)/(\bar{n}^2 - \sin^2 \theta_2)}], \quad (3)$$

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).

В процессе облучения слоя происходит обесцвечивание красителя. После полного просветления красителя дифракционная эффективность решетки может быть измерена как на длине волны 632,8 нм, так и на 780 нм.

На рис. 1 показано относительное изменение дифракционной эффективности решетки в процессе темновой релаксации за первые 90 с после записи в зависимости от времени экспозиции Δt для ГФПМ-633-2 (а) и ГФПМ-633-3 (б). Наблюдение за динамикой дифракционной эффективности велось в этом случае на длине волны 780 нм. Для обоих типов материала релаксация решетки тем меньше, чем больше время экспозиции Δt . Это явление мы объясняем диффузией полимера из максимумов решетки в минимумы.

Коэффициент диффузии D мономера в полимере на начальной стадии по данным [8] уменьшается от 10^{-7} до 10^{-11} см²/с. При малых экспозициях степень конверсии мономера в полимер невелика, поэтому невелика и средняя длина полимерной цепи [4]. В этом случае за время $t \sim 90$ с происходит диффузия полимера на расстояние $L \sim \sqrt{Dt} = 0,3 \div 30$ мкм, что согласуется с $\frac{1}{2} \Lambda \sim 0,3$ мкм. Таким образом, процесс рассасывания полимерной решетки контролируется диффузией.

Полагаем, что отмеченная тенденция является подтверждением диффузионного механизма записи в ФПМ, представленного в предыдущем

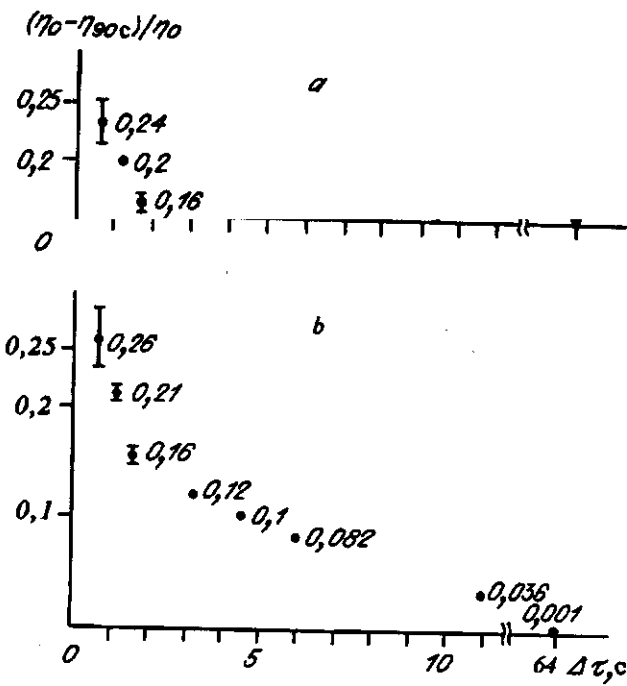


Рис. 1

разделе, хотя детальное исследование этого механизма требует дополнительных экспериментов.

На рис. 2 показана зависимость дифракционной эффективности от времени для ГФПМ-633-1 (А) и ГФПМ-633-3 (В). Из рисунка видно, что чувствительность первого материала существенно выше, чем второго. Однако ГФПМ-633-3 имеет больший динамический диапазон, что играет существенную роль при записи изображений. Максимальные дифракционные эффективности для этих материалов сравнимы и составляют 80—90 % (на длине

волны 632,8 нм). На рис. 2 слева показана шкала дифракционной эффективности для длины волны 632,8 нм, а справа — для 780 нм.

Разработанный фотополномерный материал позволяет вести запись с оптическим усилением. Этот способ записи подробно описан в [2].

На рис. 3 показана зависимость дифракционной эффективности решеток от угла падения считывающего луча для всех трех модификаций материала на длинах волн 632,8 (А) и 780 нм (В) ($\Delta\theta = 0$ соответствует условию Брэгга). Угловая селективность записыва-

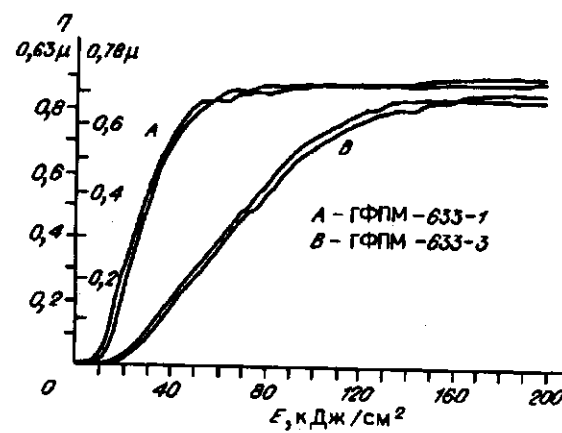


Рис. 2

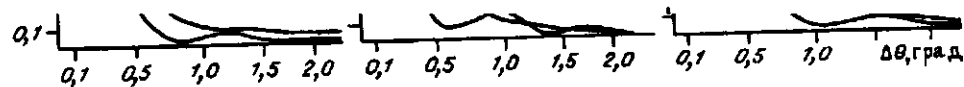


Рис. 3

емых решеток составляет около $0,5^\circ$. Высших порядков дифракции не наблюдалось.

Характер угловой селективности (сглаженные боковые максимумы, ненулевая интенсивность в минимуме) свидетельствует о сильной неоднородности профиля амплитуды модуляции показателя преломления Δn записываемых решеток по глубине [9], что является закономерным. Флуктуации ингредиентов композиции по глубине слоя могут приводить к неодинаковой скорости реакции фотополимеризации при формировании разных слоев решетки. Неоднородность записи решеток по глубине наблюдалась ранее в кристаллах LiNbO_3 [10] (но в этом случае природа возникновения неоднородности другая). Характер угловой зависимости аналогичный наблюдаемому нами. Кроме того, полимеризация всегда сопровождается усадкой материала [4, 5], что также должно сказываться на характеристиках записываемых решеток.

Таким образом, параметры реальных фазовых решеток в ФПМ существенно отличаются от параметров идеальных синусоидальных решеток, рассматриваемых в теории связанных волн Когельника [6]. Однако изначально трудно предположить какой-либо конкретный характер неоднородности Δn по глубине, который к тому же может быть различным не только для разных образцов, но даже для соседних участков одного и того же образца. Кроме того, математическая задача в этом случае существенно усложняется, так как получается система дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами. Поэтому при анализе характеристик угловой селективности использовалась модель, в которой предполагалась одинаковая величина Δn на всей эффективной толщине решетки. В качестве оценочных результаты подобных расчетов могут быть приняты, поскольку они дают параметры эквивалентной решетки (с такой же величиной дифракционной эффективности и аналогичным характером угловой селективности) с постоянным значением Δn по всей глубине.

Анализ характеристик угловой селективности проводился по десяти точкам методом наименьших квадратов. Целью расчетов было получение величины эффективной толщины решетки и амплитуды модуляции показателя преломления, поскольку для ФПМ оба эти параметра решетки неизвестны (физическая толщина светочувствительного слоя изначально неравномерна). Для анализа использовалась только начальная часть характеристики ($\Delta\theta < 0,5^\circ$), где погрешность расчетов не превышала 10 %.

Эффективная толщина решеток в наших экспериментах находилась в пределах 60—90 мкм и составляла около 90 % от реальной толщины слоя. Величина амплитуды модуляции показателя преломления не превышала 0,005.

На рис. 4 показана динамика дифракционной эффективности для ГФПМ-633-3 на $\lambda = 632,8$ нм в процессе хранения. На соседних участках образца были записаны две решетки с различной дифракционной эффективностью. Несмотря на высокую начальную величину, дифракционная эффективность уменьшается приблизительно в 3 раза в течение первых 4 дней. Мы полагаем, что это связано с диффузией полимера из максимума в минимум

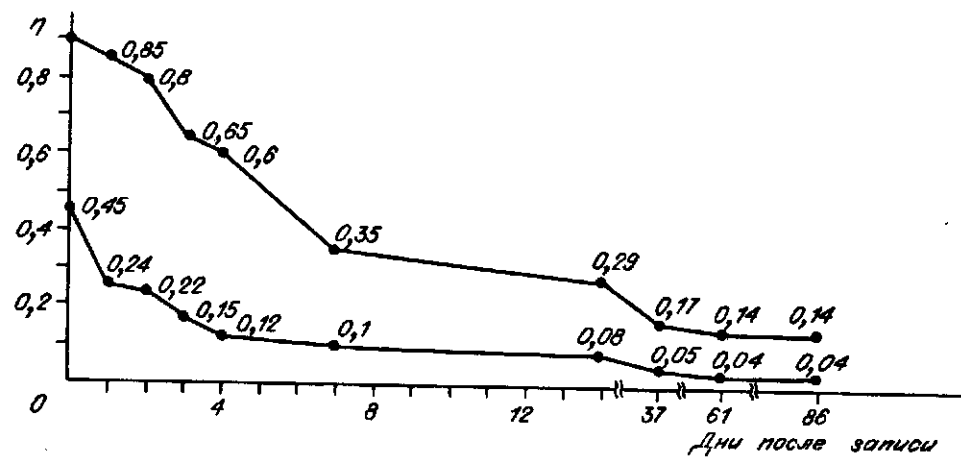


Рис. 4

решетки. Далее решетка стабилизируется, но уже с малой величиной дифракционной эффективности. Аналогичное явление наблюдалось в [11]. Высокостабильные голограммы получались только при $\eta \sim 100\%$.

Этот результат, по-видимому, является принципиальным для рассматриваемых ФПМ. Попытки фиксировать записываемые решетки УФ-засветкой положительного эффекта не дали: в течение 5 мин облучения дифракционная эффективность голограмм уменьшалась в 20—30 раз. Эффективная толщина решеток при этом не изменялась (в пределах погрешности), но сильно уменьшалась величина Δl .

Повышения стабильности следует ожидать лишь после существенного изменения композиционного состава ФПМ, которое требует глубоких синтетических исследований.

Возможные применения фотополимерного материала. Разработанный материал ГФПМ-633 позволяет производить однократную запись голограмм и многократное неразрушающее ее считывание, т. е. является материалом класса WORM (Write Once Read Many). Представленные модификации фотополимерного материала апробированы в качестве объемной фазовой среды для записи и интерференционного копирования фурье-голограмм цифровых данных в голографической памяти, а также для изготовления голографических оптических элементов ввода/вывода излучения в устройствах оптических межсоединений.

Запись голограмм производилась на образцах ГФПМ-633-1. Помимо стеклянных подложек использовался гибкий прозрачный пластик (оргстекло), а также отрезки лавсановой пленки толщиной ~ 100 мкм.

На свежеприготовленных образцах записывалась серия фурье-голограмм с изменением времени первичной экспозиции Δt и соотношения интенсивностей опорного и сигнального пучков R . В качестве объекта записи использовались фототранспаранты с негативным изображением страницы цифровых данных 32×32 бит (размеры элементов 0,2 мм, расстояние между ними 0,25 мм) и позитивным изображением телевизионной тест-таблицы. Диаметр голограмм составлял ~ 2 мм.

После первичной экспозиции производилось облучение голограмм лазерным пучком или некогерентным светом от стандартного волоконного осветителя ОСВ-1.

Установлено, что при суммарной плотности мощности опорного и сигнального пучков в плоскости голограммы ~ 10 мВт/см², $R = 8:1$ и $\Delta t \sim 1$ с дифракционная эффективность голограмм η после облучения составляла $\sim 6,5\%$, а при увеличении времени первичной экспозиции до 5 с эф-

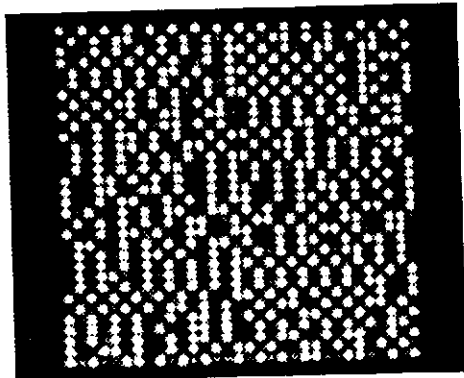


Рис. 5

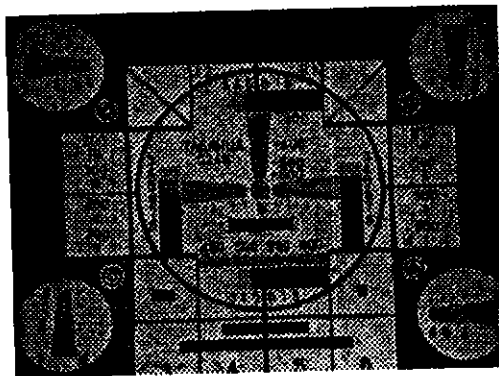


Рис. 6

эффективность возросла до 30 %. С ростом η увеличиваются и нелинейные искажения, которые при дифракционной эффективности более 20 % становятся неприемлемыми (вероятность ошибки последующего фотосчитывания может достигать 10^{-6} и более).

На рис. 5, 6 представлены восстановленные на $\lambda = 632,8$ нм изображения страницы цифровых данных ($\eta \sim 15$ %, средний контраст K изображений «1» и «0» не хуже 50 : 1) и телевизионной тест-таблицы ($\eta \sim 9$ %).

На образцах ГФПМ-633-3 реализована запись десяти наложенных голограмм методом азимутального кодирования с шагом по углу $\sim 5^\circ$. Дифракционная эффективность каждой из голограмм составила ~ 1 %, при этом взаимных помех голограмм не наблюдалось.

Разработанные материалы использовались также для записи голографических решеток ввода/вывода излучения в устройствах оптических межсоединений [12]. Основным преимуществом ФПМ по сравнению с дихромированной желатиной в этом случае является отсутствие мокрых процессов обработки и возможность контроля величины дифракционной эффективности во время записи. Такое применение ФПМ хорошо согласуется с тенденцией использования полимеров в интегрально-оптических устройствах [13].

В наших экспериментах получены решетки ввода/вывода излучения с дифракционной эффективностью ~ 60 %, и на их основе изготовлен макет планарного расщепителя пучков 1×8 .

Одно из возможных применений рассматриваемых ФПМ состоит в изготовлении фазовых копий амплитудных шаблонов синтезированных голографических элементов. Об одном из таких экспериментов сообщается в [14]. Нами получены фазовые копии шаблона линзы Френеля (ширина последней зоны ~ 30 мкм) с дифракционной эффективностью ~ 30 %. Облучение при изготовлении такой копии проводилось некогерентным светом с плотностью мощности в красной области спектра ~ 10 мВт/см² в течение 1 мин.

Опыт работы с ФПМ показал также возможность эффективного и наглядного применения этих материалов в модельных экспериментах по голографической интерферометрии и оптической обработке информации.

Заключение. Исследуемые модификации фотополимерных материалов позволяют вести запись объемных фазовых пропускающих голограмм с дифракционной эффективностью до 90 % в реальном времени на длине волны 632,8 нм He—Ne-лазера. Материалы имеют высокую чувствительность (для ГФПМ-633-1 около 10 мДж/см² при $\eta \sim 50$ %), но не обеспечивают длительную сохранность записываемых голограмм и не позволяют проводить их фиксацию.

Экспериментально исследована запись фурье-голограмм тестовых изображений. Дифракционная эффективность в этом случае достигает 10 %.

Методом контактного копирования на данные ФПМ была также изготовлена фазовая копия амплитудного шаблона с дифракционной эффективностью ~ 30 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Передереева С. И., Козенков В. М., Кисляца П. П. Фотополимеры для голографии // Несеребряные и необычные среды для голографии.—Л.: Наука, 1978.
2. Константинова А. В., Пен Е. Ф., Синюков А. М., Шелковников В. В. Оптическое усиление в фотополимерном материале // Автометрия.—1993.—№ 4.
3. Calixto S. Dry photopolymer for holographic recording // Appl. Opt.—1987.—N 18.—P. 3904.
4. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения.—М.: Наука, 1974.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.—М.: Наука, 1966.
6. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография: Пер. с англ.—М.: Мир, 1973.
7. Colburn W. S., Haines K. A. Volume hologram formation in photopolymer materials // Appl. Opt.—1971.—N 10.—P. 1636.
8. Wopschall R. H., Rampalone T. R. Dry photopolymer film for recording holograms // Appl. Opt.—1972.—N 9.—P. 2096.
9. Якимович А. П. Многослойные объемные голографические решетки // Оптика и спектроскопия.—1980.—49, вып. 1.
10. Марков В. В., Одулов С. Г., Соскин М. С. Исследование параметров объемных фазовых голограмм в активированных и восстановленных кристаллах LiNbO_3 // Изв. АН СССР. Сер. физ.—1977.—41, № 1.
11. Friesem A. A., Rav-Noy Z., Reich S. Photodielectric polymer for holographic recording // Appl. Opt.—1977.—16, N 2.—P. 427.
12. Pen E. F., Sinyukov A. M., Shelkovnikov V. V. High efficiency substrate mode holograms in photopolymer for interconnects // OC'92 International Topical Meeting.—Minsk, 1992.
13. Booth B. L. Versatile photopolymer integrated optic system developed at Du Pont // Opt. Comput. SPIE's Working Group Newslett.—1992.—2, N 1.
14. Boiko Y. B., Calixto S. Dry photopolymer films for computer generated middle infrared focusing elements fabrication // Diffractive Optics: Design, Fabrication and Applications: Proc. Conf., New Orleans, Louisiana, Apr. 1992.—P. MB4-1.—(Techn. digest ser.; V. 9).

Поступила в редакцию 9 марта 1993 г.