

УДК 535-31; 535-41; 535.421; 544.542

МЕХАНИЗМЫ СОЗДАНИЯ РЕЛЬЕФНЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА БИХРОМИРОВАННОМ ЖЕЛАТИНЕ, ОБЛУЧЁННОМ КОРТКОВОЛНОВЫМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЕМ

© Н. М. Ганжерли¹, С. Н. Гуляев², И. А. Маурер¹, А. В. Архипов²

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе,
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195521, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29

E-mail: nina.holo@mail.ioffe.ru

gulyaev@rphf.spbstu.ru

Рассмотрено применение двух видов альтернативного воздействия на желатин в слоях бихромированного желатина (БХЖ): структурирования с помощью избирательного светового дублирования излучением He—Cd-лазера ($\lambda = 440$ нм) и деструкции, осуществляемой облучением слоёв коротковолновым УФ-излучением ($\lambda < 270$ нм). Показана решающая роль УФ-облучения образцов в формировании высокочастотных рельефно-фазовых решёток с дифракционной эффективностью более 50 % на слоях БХЖ толщиной менее 2 мкм. Отмечено, что применение традиционных методов обработки слоёв БХЖ приводит к сглаживанию рельефа за счёт влияния сил поверхностного натяжения на высоких пространственных частотах. Кроме того, существенное расширение области регистрируемых пространственных частот (до 1500 мм^{-1}) для записи рельефных голографических решёток достигнуто применением усовершенствованной методики обработки желатина, основанной на сокращении времени водных процедур, и использованием изопропаноловых ванн для быстрого обезвоживания слоя.

Ключевые слова: структурирование, деструкция, голографические дифракционные решётки, поверхностный рельеф, коротковолновое УФ-излучение, бихромированный желатин, изопропанол.

DOI: 10.15372/AUT20200210

Введение. Рельефные дифракционные решётки с высокой пространственной частотой от 1000 мм^{-1} до субволнового диапазона имеют широкое применение в телекоммуникационных системах и лазерной технике в качестве дифракционных оптических элементов, антиотражающих поверхностей, модуляторов, оптических датчиков линейных и угловых перемещений, фильтров, поляризационных элементов, светоделителей и т. д. [1–5]. Бихромированный желатин является одним из самых распространённых регистрирующих материалов для голографии благодаря своим высоким оптическим параметрам [6]. Поэтому при использовании слоёв БХЖ в качестве светочувствительной среды важное значение имеет поиск методов обработки, позволяющих в отличие от применяемых стандартных методик [7] существенно расширить диапазон пространственных частот рельефно-фазовых голографических структур.

С этой целью в работе исследовались образцы слоёв БХЖ, изготовленные и обработанные в лабораторных условиях по методике, описанной в [7]. На первом этапе производилось экспонирование образцов решёток излучением He—Cd-лазера с длиной волны 440 нм по симметричной оптической схеме. При этом в слоях БХЖ происходит избирательное световое дублирование, т. е. структурирование, в результате которого образуется большое число поперечных связей между макромолекулами желатина в максимумах интерферен-

ционной картины. Дальнейшее купание в водных растворах, сопровождающееся удалением соединений хрома из слоя, завершает процессы избирательного дублирования. На втором этапе высушенные образцы решёток засвечиваются УФ-излучением с помощью ртутно-кварцевой лампы высокого давления, вследствие этого происходит фотостимулированная деструкция желатина под действием высокоэнергетических фотонов УФ-излучения с длиной волны менее 270 нм, т. е. разрыв связей основных цепей желатиновых молекул. Более задублинные места желатинового слоя, соответствующие максимумам первоначально записанной интерференционной картины, сильнее сопротивляются разрушающему действию УФ-излучения. Таким образом, воздействие УФ-излучения на желатин носит такой же избирательный характер, как и действие когерентного излучения He—Cd-лазера.

Последующая обработка образцов заключалась в сравнительно длительной водной процедуре и медленной сушке на воздухе [7], при этом формирование поверхностного рельефа осуществлялось за счёт вымывания фотодеградированных участков желатина в местах, соответствующих минимумам первоначально записанной интерференционной картины.

Модифицированная методика обработки слоёв. Описанная стандартная методика обработки желатиновых слоёв не позволяет получить достаточно высокий поверхностный рельеф на пространственных частотах более $200\text{--}300\text{ мм}^{-1}$ вследствие сглаживающего воздействия сил поверхностного натяжения, поэтому для расширения области регистрируемых пространственных частот в данной работе была предложена усовершенствованная методика обработки слоя после УФ-облучения. При этом продолжительность водной процедуры была сокращена до 10 с и были введены изопропаноловые ванны для обезвоживания слоя [8]. Предполагалось, что это будет препятствовать набуханию внутренних слоёв БХЖ, а следовательно, и нивелировать действие сил поверхностного натяжения.

Выбранное значение пространственной частоты при записи решёток 1500 мм^{-1} лежит близко к краю субволнового диапазона для красной области видимого света. В данных исследованиях мы ограничились этим значением пространственной частоты, исходя из удобства регистрации голографических решёток и проведения оптических измерений без учёта поляризации света по упрощённым оптическим схемам. Очевидно, что установление верхней границы регистрируемых пространственных частот эффективных рельефных решёток потребует дополнительных более сложных экспериментов.

Использование усовершенствованной методики обработки слоёв позволило получить рельефные высокочастотные голографические решётки на пространственной частоте 1500 мм^{-1} с дифракционной эффективностью (ДЭ) более 50 % при считывании голограмм излучением He—Ne-лазера ($\lambda = 630\text{ нм}$) [8]. Однако следует отметить, что введение быстрого обезвоживания с помощью изопропанола может существенно изменить характер голографической структуры. Низкочастотные решётки, полученные по стандартной методике, имели рельефный характер, обусловленный процессом равновесного проявления изменений физико-химических свойств желатина [7]. Равновесное проявление связано с медленной сушкой желатинового слоя на воздухе, при этом поверхностный рельеф образуется травлением фотодеградированных участков желатина и перемещением внутренних объёмов за счёт сил поверхностного натяжения.

Модифицированная обработка содержит короткую по времени водную процедуру, которая прерывается купанием слоя БХЖ в 100 %-ном изопропанолу. При этом предполагается, что фотодеградированные участки желатина успевают раствориться в воде быстрее, чем набухнут внутренние слои. Применение для быстрого обезвоживания изопропанола позволяет отнести такой вид обработки к неравновесному типу [9]. Неравновесные виды проявления впервые были введены в [10] для слоёв БХЖ и усовершенствованы для галоидосеребряных фотоэмульсий в рамках метода SHSG [11, 12] и метода микропустотных структур [13, 14]. Независимо от обсуждаемых в этих работах механизмов процессов, происходящих в подвергнутом избирательному световому или химическому дублированию

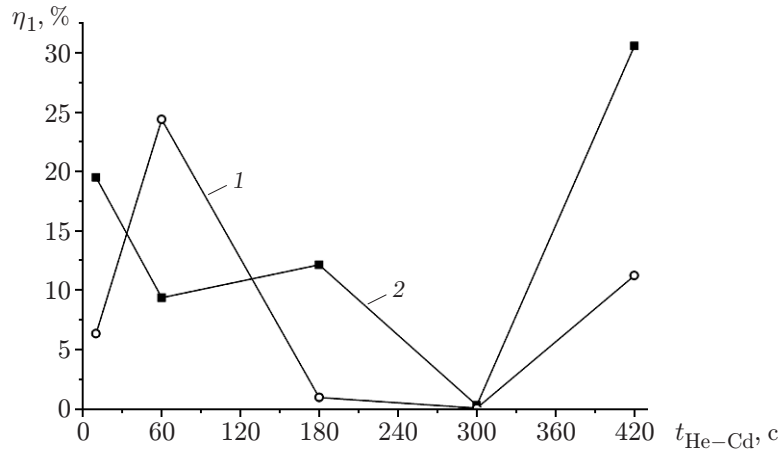


Рис. 1. Зависимости ДЭ решёток η_1 с нанесённой иммерсионной жидкостью (кривая 1) и без неё (кривая 2) от времени экспонирования излучением He—Cd-лазера $t_{\text{He—Cd}}$

желатине, неравновесное проявление с участием изопропанола ведёт к образованию микропустотной структуры в толщине желатиновой матрицы [15]. Таким образом, внутри желатинового слоя образуется решётка показателя преломления, что позволяет получать на слоях толщиной более нескольких микрон высокоэффективные пропускающие и отражательные голографические брэгговские структуры [9], вплоть до пространственных частот в несколько тысяч мм^{-1} .

Исследуемая в данной работе модифицированная процедура обработки принципиально отличается от вышеупомянутых методик введением операции облучения слоёв коротковолновым УФ-излучением. Это приводит к избирательной фотодеструкции желатина и образованию поверхностного рельефа за счёт избирательного растворения в воде облучённых незадублированных участков. Таким образом, на желатиновом слое возможно одновременное существование поверхностной (рельефной) и объёмной (за счёт модуляции показателя преломления) голографических решёток, которые образуют гибридную дифракционную структуру [16]. Какая из этих решёток вносит решающий вклад в дифракционную эффективность, очевидно, определяется общей толщиной гибридной структуры и параметрами голографической записи и обработки слоёв. Поэтому главной задачей данной работы является исследование механизмов дифракции света на высокочастотных голографических решётках, полученных на слоях БХЖ разной толщины путём модифицированной обработки.

Эксперимент. Для определения вклада решёток поверхностного рельефа в дифракционную эффективность проводился эксперимент с применением иммерсионного метода. На образцах решёток без иммерсии ДЭ достигала в максимуме 55 %. Как правило, для большинства исследованных образцов погружение голографической структуры в иммерсионную жидкость приводило к существенному падению ДЭ решёток. Например, для образцов толщиной порядка 5 мкм ДЭ уменьшалась в 6 раз, а для тонких образцов толщиной около 1 мкм — в 16 раз [8]. Применение иммерсионного метода приводит к нивелированию действия поверхностной рельефной решётки, которая, очевидно, вносит решающий вклад в величину ДЭ.

Однако для некоторых образцов толщиной более 4 мкм наблюдается существенное возрастание ДЭ решёток с нанесённой иммерсионной жидкостью, что иллюстрирует рис. 1, на котором кривой 1 отражена ДЭ внутренней объёмной решётки. Возрастание ДЭ после применения иммерсионной жидкости при времени экспонирования $t_{\text{He—Cd}} = 60$ с можно

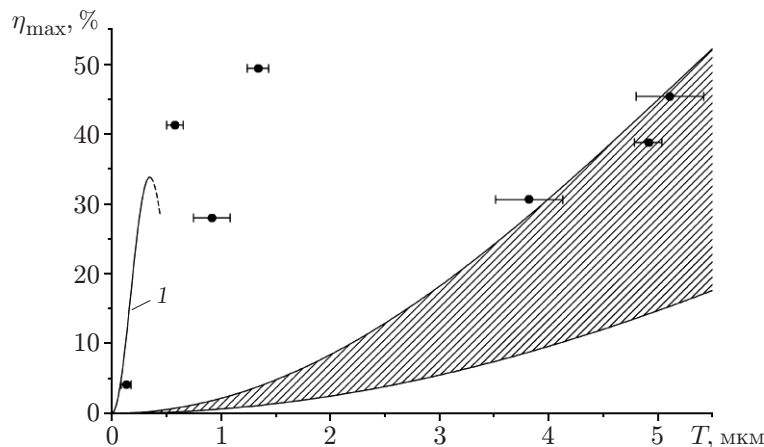


Рис. 2. Зависимость максимальной ДЭ η_{\max} от толщины слоя БХЖ в области решётки T с учётом неоднородности толщины образцов, показанной «усами» с засечками

объяснить фазовым рассогласованием поверхностной и объёмной решёток. Действительно, сдвиг по фазе между волнами 1-го порядка дифракции, образованными объёмной и поверхностной решётками, определяется толщиной голографической структуры в данном месте образца, на которую влияют как неоднородность полива слоя БХЖ, так и другие факторы.

В ходе эксперимента было изготовлено большое количество образцов слоёв БХЖ разных толщин. На рис. 2 отражены обобщённые данные по измерению зависимости ДЭ η_{\max} от толщины слоя БХЖ T с учётом неоднородности полива.

Экспериментальные данные (чёрные кружки) на рисунке сопоставляются со значениями ДЭ, полученными в результате применения скалярных теорий дифракции света на пространственно-периодических структурах [17, 18]. Заштрихованная область отражает теоретические значения ДЭ объёмных решёток показателя преломления по Когельнику, которые получены на основе оценённой в наших экспериментах глубины модуляции показателя преломления желатина ($n_1 = 0,015-0,028$). Эта величина заведомо меньше рекордных значений n_1 порядка 0,05, достигнутых для БХЖ и галогидосеребряных фотоэмульсий [9]. Для малых значений толщины T приведены значения ДЭ, вычисленные согласно теории «тонких» голограмм в приближении Рамана — Ната, с учётом высоты поверхностного рельефа h_1 , равной удвоенной средней толщине T слоя БХЖ (см. рис. 2, кривая 1).

Дополнительную информацию о характере голографической структуры также могут дать угловые зависимости ДЭ образцов. Для этого в экспериментах измерялась величина ДЭ в зависимости от угла брэгговского рассогласования $\delta\theta$ считывающего луча He—Не-лазера ($\lambda = 630$ нм). Угловые зависимости ДЭ решёток на слоях разной толщины T приведены на рис. 3. На рис. 4 также представлена взаимная конфигурация падающего и дифрагированного пучков относительно положения образца для характерных значений $\delta\theta$, указанных стрелками на рис. 3, а. Значение $\delta\theta$, равное 0, на графиках соответствует точному выполнению условия Брэгга. На рис. 3 видно, что максимумы экспериментальных зависимостей (сплошные кривые с экспериментальными точками) соответствуют условию дифракции Брэгга. На рисунке также приведены результаты теоретической оценки угловых зависимостей ДЭ (пунктирные кривые) для объёмных решёток указанных толщин согласно Когельнику [18]. Оценка ДЭ сделана для сравнительно малых значений глубины модуляции показателя преломления n_1 . Величина n_1 была выбрана равной 0,005, поскольку

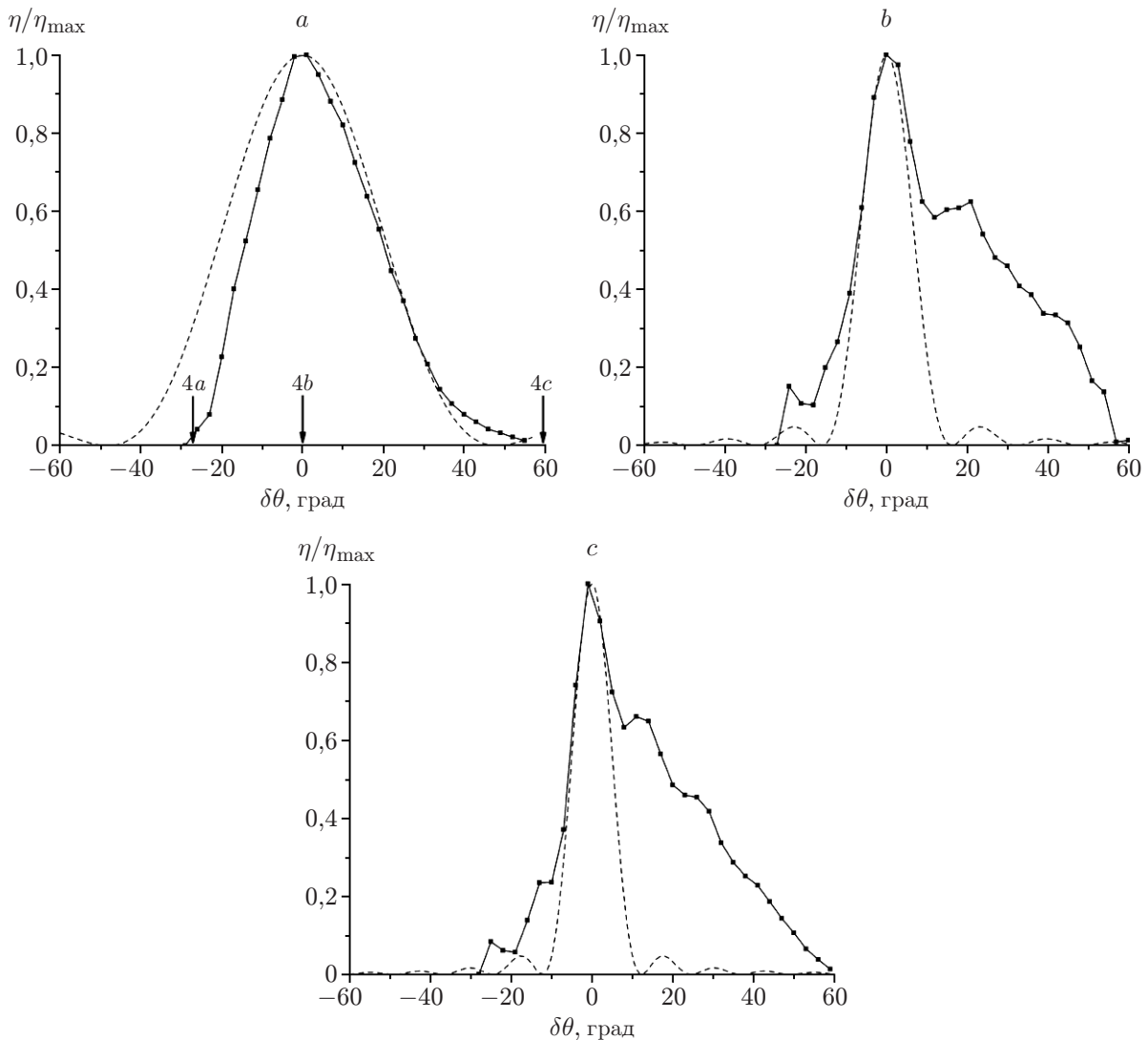


Рис. 3. Угловые зависимости нормированной ДЭ для решёток разной средней толщины T : 1,3 мкм (а), 3,9 (b), 5,1 (с)

согласно теории угловые зависимости ДЭ очень слабо определяются величиной n_1 . Также при расчёте был взят средний показатель преломления желатина $n_0 = 1,53$.

Из сравнения кривых на рис. 3 следует, что толщина слоя БХЖ слабо влияет на ширину экспериментальной угловой зависимости ДЭ в отличие от теоретических кривых для объёмных решёток показателя преломления (пунктирные кривые). При этом полная ширина экспериментальных кривых для всех толщин определяется значениями углов падения света на образец, при которых либо пучок лазера падает под скользким углом к поверхности образца (рис. 4, с), либо дифрагированный пучок первого порядка выходит под скользким углом к поверхности образца (рис. 4, а). Такое поведение угловой зависимости ДЭ характерно для тонкой рельефной структуры.

Как видно на рис. 3, б, с, брэгговские пики на угловых зависимостях начинают проявляться на толщинах 3,9 и 5,1 мкм, что свидетельствует о присутствии слабых внутренних решёток показателя преломления.

В дополнение к вышепредставленным исследованиям, в которых о характере голографической структуры мы судили по косвенным данным, также проведено прямое измерение

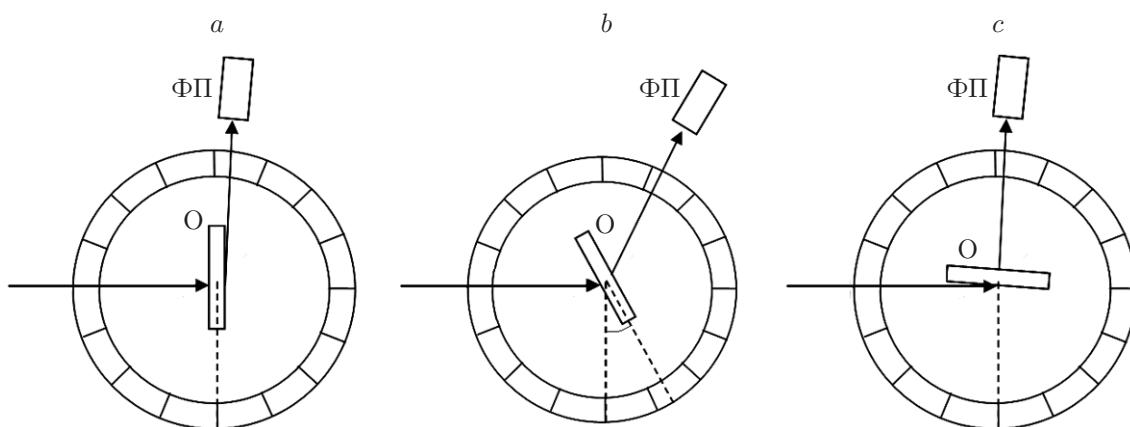


Рис. 4. Схема установки измерения угловой зависимости при нормальном угле падения пучка лазера: на образец (a), при угле падения пучка, соответствующем условию Брэгга (b), и при скользящем падении пучка (c) (O — образец, ФП — фотоприёмник)



Рис. 5. Изображение участка поверхности решётки толщиной 1,3 мкм

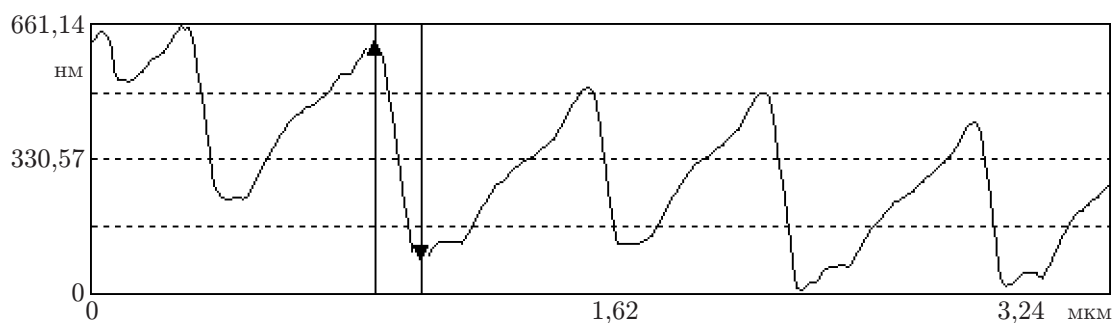


Рис. 6. Профилограмма участка поверхности голографической решётки толщиной 1,3 мкм

поверхностной структуры решёток методом атомно-силовой микроскопии. Были получены изображения поверхности (рис. 5) и профили рельефа голографических решёток (рис. 6) с помощью атомно-силового микроскопа Nano DST (Pacific Nanotechnology Inc., USA).

Измеренная на профилограмме высота поверхностного рельефа составила величину 0,54 мкм, которая лежит в диапазоне длин волн видимого света. Строгая электромагнитная теория пропускающих дифракционных решёток предсказывает для такой высоты рельефа значительную величину ДЭ в несколько десятков процентов [19]. Таким образом, данные, полученные методом атомно-силовой микроскопии, также подтверждают рельефно-фазовый характер голографических структур, записанных на слоях БХЖ на высокой пространственной частоте 1500 мм^{-1} .

Заключение. Благодаря сопоставлению экспериментальных результатов с выводами скалярных теорий дифракции света на пространственно-периодических структурах и прямым измерениям рельефа методом атомно-силовой микроскопии показано, что преимущественным механизмом дифракции света на высокочастотных решётках, полученных с помощью модифицированной обработки, является рельефно-фазовый. Внутренняя решётка показателя преломления может вносить вклад только при толщинах слоя БХЖ, превышающих несколько микрон.

Таким образом, впервые продемонстрирована возможность создания высокочастотных высокоэффективных рельефно-фазовых структур на сверхтонких слоях желатина (менее 2 мкм). Результаты работы будут способствовать расширению области применения рельефных голографических решёток, регистрируемых на такой широко распространённой и обладающей высокими оптическими параметрами среде, как слой БХЖ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность Д. Р. Хазвалиевой за активное участие в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Popov E.** Introduction to Diffraction Gratings: Summary of Applications // Gratings: Theory and Numeric Applications /Ed. E. Popov. Marseille: PUP, 2012. Ch. 1. P. 3–27. URL: <https://www.fresnel.fr/files/gratings/GratingsTheoryandNumericApplications.pdf> (дата обращения: 14.02.2020).
2. **Bonod N., Neauport J.** Diffraction gratings: from principles to applications in high-intensity lasers // Adv. Opt. Photon. 2016. **8**, N 1. P. 156–199. DOI: 10.1364/AOP.8.000156.
3. **Shiraishi K., Oyama S., Tsai Ch. S.** A polarizer using thin metallic-film subwavelength grating for infrared to terahertz region // Journ. Lightwave Technol. 2011. **29**, Iss. 5. P. 670–677. DOI: 10.1109/JLT.2010.2103303.
4. **Zhong Q., Veerasubramanian V., Wang Y. et al.** Focusing-curved subwavelength grating couplers for ultra-broadband silicon photonics optical interfaces // Opt. Express. 2014. **22**, Iss. 15. P. 18224–18231. DOI: 10.1364/OE.22.018224.
5. **Harzendorf T., Michaelis D., Flügel-Paul T. et al.** Surface relief gratings manufactured by lithographic means being a candidate for VLT MOONS instrument's main dispersers // Proc. SPIE. 2018. **10706**. 1070621. DOI: 10.1117/12.2313164.
6. **Calixto S., Ganzherli N., Gulyaev S., Figueroa-Gerstenmaier S.** Gelatin as a photosensitive material // Molecules. 2018. N 23. 2064. DOI: 10.3390/molecules23082064.
7. **Ганжерли Н. М., Гуляев С. Н., Маурер И. А.** Влияние УФ-излучения на свойства дифракционных решёток на бихромированном желатине // Письма в ЖТФ. 2016. **42**, № 19. С. 26–30.

8. **Ганжерли Н. М., Гуляев С. Н., Маурер И. А., Хазвалиева Д. Р.** Высококачественные рельефно-фазовые голографические решётки на обработанном коротковолновым УФ-излучением бихромированном желатине // Письма в ЖТФ. 2019. **45**, № 12. С. 30–32. DOI: 10.21883/PJTF.2019.12.47915.17787.
9. **Гуляев С. Н.** Фазовые голограммы на галлоидосеребряных фотоматериалах // Рельефно-фазовые голограммы на фотоэмульсионных слоях, облученных ультрафиолетовым излучением. Дис. : канд. физ.-мат. наук /С. Н. Гуляев. СПб., 2006. Гл. 1. С. 8–52.
10. **Shankoff T. A.** Phase holograms in dichromated gelatin // Appl. Opt. 1968. **7**, Iss. 10. P. 2101–2105. DOI: 10.1364/AO.7.002101.
11. **Kim J. M., Choi B. S., Kim S. I. et al.** Holographic optical elements recorded in silver halide sensitized gelatin emulsions. Part 1. Transmission holographic optical elements // Appl. Opt. 2001. **40**, N 5. P. 622–632. DOI: 10.1364/AO.40.000622.
12. **Kim J. M., Choi B. S., Choi Y. S. et al.** Holographic optical elements recorded in silver halide sensitized gelatin emulsions. Part 2. Reflection holographic optical elements // Appl. Opt. 2002. **41**, N 8. P. 1522–1533. DOI: 10.1364/AO.41.001522.
13. **Усанов Ю. Е., Шевцов М. К.** Принципы получения микропустотных галогенидосеребряных желатиновых голограмм // Оптика и спектроскопия. 1990. **69**, № 1. С. 183–187.
14. **Усанов Ю. Е., Шевцов М. К., Кособокова Н. Л., Кириенко Е. А.** Механизм образования микропустотной структуры и методы получения галогенидосеребряных желатиновых голограмм // Оптика и спектроскопия. 1991. **71**, № 4. С. 651–658.
15. **Кузилин Ю. Е., Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В.** Формирование голографической структуры голограммного зеркала при послеэкспозиционной обработке слоя БХЖ // Оптика и спектроскопия. 1990. **69**, № 1. С. 174–177.
16. **Пен Е. Ф.** Энергетическая эффективность фотоэлектрических панелей при использовании голографических решёток в качестве пассивных трекеров солнечного излучения // Автометрия. 2019. **55**, № 3. С. 71–81.
17. **Raman C. V., Nagendra Nathe N. S.** The diffraction of light by high frequency sound waves // Proc. Ind. Acad. Sci. 1935. **2A**, Pt. I. P. 406–412; 1935. **2A**, Pt. II. P. 413–420; 1936. **3A**, Pt. III. P. 75–84; 1936. **3A**, Pt. IV. P. 119–125; 1936. **3A**, Pt. V. P. 459–469.
18. **Kogelnik H.** Coupled wave theory for thick hologram gratings // Bell Syst. Techn. Journ. 1969. **48**, N 9. P. 2909–2947. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1969.tb01198.x.
19. **Досколович Л. Л.** Расчёт дифракционных решёток в рамках строгой электромагнитной теории. Самара: Изд-во СГАУ, 2007. С. 80.

Поступила в редакцию 22.11.2019

После доработки 30.12.2019

Принята к публикации 21.01.2020