

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт автоматки и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук

на правах рукописи

Жижченко Алексей Юрьевич

**ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА,
ДОПИРОВАННОГО АНТРАЦЕНОИЛАЦЕТОНАТОМ
ДИФТОРИДА БОРА**

01.04.21 - Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор О.Б. Витрик

Владивосток – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Влияние лазерного излучения на оптические свойства объёмных образцов полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора (AntBF_2)	27
1.1. Лазерно-индуцированная модуляция оптических параметров полиметилметакрилата, допированного AntBF_2	28
1.2. Частотно-контрастная характеристика полиметилметакрилата, допированного AntBF_2	39
1.3. Диффузионные механизмы оптимизации оптических свойств полиметилметакрилата, допированного AntBF_2 при записи фазовых голографических решёток	50
1.4. Выводы к главе 1.....	71
Глава 2. Модификация оптических свойств волноводных плёнок на основе допированного AntBF_2 полиметилметакрилата под действием лазерного излучения	75
2.1. Методика формирования планарных волноводов на основе плёнок полиметилметакрилата, допированного AntBF_2	75
2.2. Лазерная запись решеточных интегрально-оптических элементов в плёнках полиметилметакрилата, допированного AntBF_2	84
2.3. Лазерно-индуцированное формирование полосковых волноводов в плёнках полиметилметакрилата, допированного AntBF_2	94
2.4. Выводы к главе 2.....	101
Глава 3. Нелинейно-оптические свойства объёмных образцов полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора в поле лазерного излучения	103
3.1. Формирование динамических неоднородностей показателя преломления в полиметилметакрилате, допированном AntBF_2 в поле низкоинтенсивного лазерного излучения.....	104

3.2. Лазерно-индуцированная динамическая фазовая модуляция излучения в полиметилметакрилате, допированном AntBF ₂	110
3.3. Двухфотонная модификация AntBF ₂ в полиметилметакрилате под действием фемтосекундного лазерного излучения.....	115
3.4. Выводы к главе 3.....	123
Заключение.....	125
Список литературы.....	128

Список сокращений

ХСП	– халькогенидные стеклообразные полупроводники
ДОЭ	– дифракционный оптический элемент
ПММА	– полиметилметакрилат
ММА	– метилметакрилат
AntBF ₂	– антраценоилацетонат дифторида бора
DiAntBF ₂	– фотодимер антраценоилацетоната дифторида бора
ПП	– показатель преломления
КП	– коэффициент поглощения
ЧКХ	– частотно-контрастная характеристика
ГР	– голографическая решётка
АСМ	– атомно-силовой микроскоп

Введение

Бурное развитие информационных систем в настоящее время требует создания высокоскоростных систем передачи/обработки информации и её сверхплотной записи, разработки помехоустойчивых преобразователей физических величин широкого назначения. Фотоника является перспективной технологической основой для решения этой проблемы, поскольку имеет потенциал необходимый для удовлетворения требования постоянно растущей полосы пропускания и плотности записи информации в совокупности с её высокой надёжностью и помехозащищённостью.

Функциональными элементами фотоники являются дифракционные и голографические преобразователи волновых фронтов [1– 4] и спектрального состава [5 –8] излучения, пассивные и активные волноводы [9 – 15], разветвители [15 –17], микрорезонаторы [18], микроинтерферометры [19, 20] амплитудные и поляризационные модуляторы [21], фотонные кристаллы [22,23], а также источники излучения. Для создания таких элементов широко используются методы электронной [24, 25] и ионно-лучевой литографии [26, 27], которые позволяют формировать на плоской подложке 2D фотонные элементы практически любого типа с предельно высоким пространственным разрешением (лучше 100нм). Однако такие методы обладают относительно низкой производительностью и предполагают использование сложного и дорогого вакуумного оборудования, вследствие чего применяются в основном при создании шаблона для дальнейшего тиражирования с использованием методов рентгеновской [28, 29] или оптической литографии [30 – 32]. Такой многоэтапный подход малопригоден для изготовления трёхмерных оптических структур, которые необходимы при создании объёмных дифракционных оптических элементов или многоуровневых интегрально-оптических схем. Поэтому наряду с методами электронно-лучевой и ионной литографии в задачах не требующих суб 100-нанометрового пространственного разрешения широко используется оптическое, в частности лазерное, излучение, которое

представляется весьма гибким и удобным инструментом для прямой записи планарных и объёмных элементов фотоники. Вследствие существования доступных мощных когерентных источников излучения и сверхбыстрых оптических модуляторов, отсутствия необходимости применения вакуумных камер оптические методы обеспечивают экономическую эффективность производства элементов фотоники. Естественно, что для раскрытия всего потенциала методов оптической записи необходимы специальные фоторегистрирующие материалы, в которых, собственно, осуществляется запись дифракционных элементов, голограмм, волноводов, спектральных фильтров и других фотонных элементов.

Одними из самых первых фоторегистрирующих материалов, которые начали широко использоваться для записи амплитудных и фазовых элементов дифракционной оптики, были классические фотоэмульсии на основе галогенидов серебра [33 – 37]. Эти материалы представляют собой коллоидный раствор микрокристаллов (размерами от 0.03 до 0.5 мкм) галогенида серебра (в основном бромида серебра) в желатине, нанесённого на жёсткую стеклянную подложку или гибкую полимерную плёнку. Размеры зёрен $AgBr$ определяют разрешающую способность (около 1000 – 3000 лин/мм) и светорассеяние таких фотоэмульсий. Под действием экспонирующего излучения видимого диапазона в фотоплёнке происходит фотолитическая диссоциация зёрен бромида серебра с выходом свободного электрона



В результате свободный электрон может перемещаться по кристаллической решётке зерна, пока не захватывается дефектом кристалла. Затем, объединяясь с ионом серебра, образует атом серебра



Время жизни одного атома серебра составляет около 1 с прежде чем он термически распадётся обратно до иона. Если во время экспозиции зерно бромида серебра поглощает второй фотон, то по реакции (1) образуется второй ион серебра, который объединяясь с первым атомом серебра (2) образует

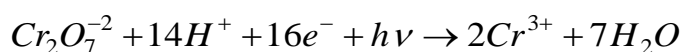
стабильный димер Ag_2 . При достаточно длительной экспозиции этот процесс повторяется, и весь бромид может перейти в металлическое серебро. Однако прямое разложение солей серебра не используется на практике, поскольку требует длительного экспонирования фотоэмульсии. Поэтому при записи голограмм в фотоплёнках обычно используются малые дозы экспозиции (10^{-5} – 10^{-3} Дж/см²), достаточные для образования скрытого изображения из зародышей, состоящих из более чем четырёх атомов серебра, которые в процессе постэкспозиционной химической обработки становятся каталитическими центрами процесса проявления. Скрытое изображение практически не вызывает искажения волнового фронта экспонирующего излучения, поэтому при таком способе фоторегистрации возможно достичь минимальных нелинейных пространственных искажений связанных с само дифракцией экспонирующего излучения на записываемой структуре.

Возможность значительного (до 10^5 раз) постэкспозиционного усиления скрытого изображения за счёт многоэтапной жидкой химической обработки (проявление, фиксация и отбеливание) обуславливает рекордную фоточувствительность галогенидосеребряных фотоэмульсий, которая не достигнута в других фотоматериалах. При этом после отбеливания, достигается высокая амплитуда модуляции показателя преломления материала позволяющая записывать стабильные голограммы с дифракционной эффективностью $\sim 60\%$. Благодаря высокой фоточувствительности возможности достижения высокой дифракционной эффективности галогенидосеребряные фотоматериалы нашли широкое научное и практическое применение.

Тем не менее, необходимость жидкостной постэкспозиционной обработки значительно усложняет процесс изготовления дифракционных оптических элементов, что является существенным недостатком таких материалов. Следует также отметить, что удаление бромида серебра во время фиксации сопровождается усадкой эмульсионного слоя и уменьшением его средней толщины на $\sim 15\%$, что может вызывать искажение восстанавливаемого

волнового фронта в случае толстых голограмм и ограничивать тем самым возможную для практического применения толщину фотослоя от 5 до 15 мкм. При этом высокое светорассеяние на зёрнах металлического серебра может ограничивать глубину записи голограмм и объёмных дифракционных оптических элементов.

Это стимулировало поиск других фоточувствительных материалов для изготовления дифракционных, голографических и интегрально-оптических элементов, для которых указанные выше недостатки являются критическими. В частности были созданы фоторегистрирующие среды на основе бихромированного желатина [37 – 41]. Основной фотохимической реакцией, происходящей в слоях бихромированного желатина под действием излучения сине-зелёного спектра, является уменьшение валентности шестивалентного хрома до трёхвалентного по схеме



Образованные при экспонировании ионы Cr^{3+} приводят к образованию связей между молекулами желатина (происходит сшивка молекул), изменяя его плотность и растворимость. Фоточувствительность бихромированного желатина хуже чем для галогенидосеребряных фотоэмульсий и в видимой области спектра составляет от 10^{-2} Дж/см² (на $\lambda = 488$ нм) до ~ 1 Дж/см² (на $\lambda = 514$ нм). Однако континуальная природа желатина обеспечивает ему низкое светорассеяние и более высокую разрешающую способность по сравнению с фотоплёнками. При этом частотно-контрастная характеристика бихромированного желатина практически равномерна в диапазоне пространственных частот от 100 до 5000 лин/мм. Амплитуда модуляции показателя преломления в указанном диапазоне пространственных частот оказывается на уровне 4×10^{-2} , достаточном для записи объёмных голограмм с дифракционной эффективностью $\sim 90\%$. Кроме того фотоиндуцированное изменение растворимости желатина позволяет использовать его в качестве фоторезиста и создания поверхностного рельефа.

Указанные характеристики позволили применять бихромированный желатин для создания как толстых голограмм (~100 мкм) и высокоселективных дифракционно-оптических элементов, так и тонких (~ 1 – 5 мкм) волноводных плёнок, пассивных интегрально-оптических элементов рефракционного и дифракционного типов.

Тем не менее, высокая дифракционная эффективность голограмм записанных в слоях бихромированного желатина достигается после их постэкспозиционной обработки, которая насчитывает до 8 этапов промывки со средней продолжительностью каждого этапа около 30 минут. При этом гидрофильность желатиновой основы может приводить к изменению толщины и показателя преломления записанных оптических элементов при изменении влажности воздуха, что предполагает использование специальных защитных покрытий [40]. Кроме того фоточувствительность слоя бихромированного желатина довольно быстро уменьшается со временем хранения (сохраняется не более нескольких часов), что значительно ограничивает его коммерческое распространение.

Для создания элементов интегральной и волоконной оптики, ячеек памяти, тонкоплёночных дифракционно-оптических элементов широкое применение также нашли фоторегистрирующие среды на основе халькогенидных стекловидных полупроводников (ХСП) [42 – 49] обладающих малым поглощением в ближнем и среднем ИК диапазоне длин волн (от 0.6 до 16 мкм). Основным механизмом фоточувствительности слоёв халькогенидных полупроводников является фото и термоиндуцированные обратимые фазовые переходы из аморфного в кристаллическое состояние под действием видимого или коротковолнового излучения ($\lambda < 600$ нм), что приводит к изменению показателя преломления (Δn до 10^{-2}) и спектра поглощения материала при экспозиции $10^{-2} - 10$ Дж/см². Фазовые переходы для некоторых видов халькогенидных полупроводников обратимы и могут протекать с высокой скоростью (~ 1 нс). Помимо модуляции оптических свойств, экспонирование ХСП плёнок приводит к изменению их химической стойкости, что позволяет

формировать заданный поверхностный рельеф при травлении экспонированных плёнок. Выгодной особенностью халькогенидных аморфных полупроводников является высокие значения коэффициента керровской нелинейности, который для некоторых видов ХСП оказывается в 10^3 раз больше чем для плавленого кварца.

Указанные достоинства халькогенидных стеклообразных полупроводников определили применение этих материалов для создания элементов фотоники ИК диапазона: волоконных и планарных световодов, элементов интегральной оптики, акустооптических модуляторов, сверхбыстрых полупроводниковых переключателей, ячеек энергонезависимой фазовой памяти, дифракционных оптических элементов и голограмм. Также ХСП используются как фоторезисты для субмикронной литографии.

В то же время, вследствие высокого поглощения халькогенидных стеклообразных полупроводников в видимой и ультрафиолетовой области ($\lambda < 600$ нм), в указанной спектральной области применение фотонных элементов на основе таких материалов ограничивается только отражательной геометрией. Следует также отметить высокую склонность ХСП к образованию микрокристаллов в ходе фотомодификации, что приводит к высокому контрасту характеристической кривой, ограничению разрешающей способности (~ 1000 лин/мм), появлению шероховатости поверхности, а также нестабильности оптических свойств материала в условиях температурных флуктуаций и высоких уровнях освещённости. Высокий контраст характеристической кривой ХСП материалов кроме того приводит к нелинейным пространственным искажениям записанных дифракционно-оптических элементов (ДОЭ), что ограничивает сферу применения таких материалов при производстве фотонных элементов.

Для записи рельефных ДОЭ видимого диапазона часто используют полимерные плёнки [50 – 59], в которых под действием света происходит либо полимеризация (негативный фоторезист) либо фоторазложение (позитивный фоторезист) полимерных цепей. Это приводит к изменению растворимости

экспонированных и не экспонированных областей плёнки фоторезиста с образованием поверхностного рельефа при постэкспозиционном травлении. В связи с этим фоторезисты применяются как в качестве маски для травления, так и непосредственно для создания тонкоплёночных рельефно-фазовых элементов дифракционной и интегральной оптики. Класс материалов относящихся к фоторезистам обычно предполагают формирование поверхностного рельефа, в связи с чем не подходит для записи объёмных дифракционно-оптических элементов.

К перспективным полимерным материалам для создания объёмных элементов фотоники можно отнести оптически-прозрачные полимеры, в которых под действием света изменения показателя преломления происходят в глубине фоточувствительного слоя, что позволяет формировать многослойные и объёмные оптические элементы. К достоинствам фоточувствительных полимерных материалов также можно отнести отсутствие жидкостной постэкспозиционной обработки, что предельно упрощает технологический процесс от формирования оптических элементов до их применения.

Первые полимерные фоторегистрирующие материалы представляли собой тонкие плёнки или заключённые между стеклянными подложками толстые слои жидкого раствора фотополимеризуемого мономера, фотоинициатора и сенсбилизатора [60 – 70]. Светочувствительность этих материалов обусловлена цепной реакцией радикальной полимеризации мономеров с образованием жёсткого каркаса, состоящего из макромолекул полимера. Образованные в экспонированной области макромолекулы обладают большей плотностью, чем исходные молекулы мономера. Это приводит к формированию скачка показателя преломления между облучённой и не облучённой областями фотополимера, достигающего значения 0.01. Цепной характер реакции фотополимеризации обуславливает высокий общий квантовый выход реакции (отношение числа прореагировавших молекул мономера к количеству поглощённых квантов света достигает значения порядка 10^6) и, соответственно, высокую светочувствительность ($10^{-4} - 10^{-2}$

Дж/см²). При этом формируемое в таких материалах фазовое изображение проявляется непосредственно в процессе экспонирования, либо при дополнительном облучении ультрафиолетовым светом. Это обусловило возможность применения таких материалов в системах оптической обработки информации и устройствах для мониторинга напряжённо-деформированного состояния объектов на основе голографической интерферометрии.

Следует отметить, что цепная реакция фотополимеризации может приводить к образованию крупных макромолекул полимера ~ 70 нм [66, 71 – 73], что обуславливает повышенное светорассеяние жидкостных фотополимеризующихся материалов и ограничивает их разрешающую способность. Кроме того высокая подвижность молекул радикалов в жидких фотополимерных материалах приводит к появлению эффекта нелокального зарождения процесса фотополимеризации, за счёт того, что на начальной стадии процесса цепной полимеризации радикал с малым молекулярным весом может диффундировать на некоторое расстояние. Это дополнительно ограничивает разрешающую способность материала (~1000 лин/мм) [74]. При этом вследствие высокого квантового выхода такие материалы чувствительны к рассеянному в фоточувствительном слое излучению, что обуславливает низкое значение для соотношения сигнал шум. Дополнительное ограничение при использовании таких материалов состоит в их плохой механической стабильности, вследствие чего инициируемая во время оптической экспозиции цепная реакция полимеризации приводит к значительной (до 20%) усадке материала, что ограничивает использование жидких фотополимерных материалов для создания элементов интегральной и дифракционной оптики.

Для уменьшения усадки фотополимеризующихся материалов предложена методика предполимеризации [75], использование которой позволяет синтезировать материал, состоящий из жёсткой полимерной матрицы содержащей небольшую долю (< 10%) не прореагировавших молекул мономера. Предварительное допирование такого материала светочувствительными центрами обеспечивает возможность фотосшивки

молекул остаточного мономера с образованием структуры показателя преломления в облучённой области. За счёт формирования жёсткого полимерного каркаса (матрицы), предполимеризация обеспечивает стабильность геометрических размеров материала во время экспонирования и уменьшает его усадку при хранении до уровня 0.1%, однако, приводит к некоторому уменьшению фоточувствительности материала. При этом разрешающая способность материала остаётся на низком уровне (~1000 лин/мм).

Увеличения разрешающей способности материала в совокупности с обеспечением его низкой постэкспозиционной усадки можно добиться с использованием пористой жёсткой матрицы (с размером пор менее 20 нм) [76 – 78], в которую затем внедряются фоточувствительные, в том числе фотополимеризующиеся центры. При фоточувствительности ($10^{-2} - 1$ Дж/см²) такие гетерогенные материалы за счёт использования жесткой нано-пористой матрицы наряду с высоким значением разрешающей способности (>3000 лин/мм), могут обладать хорошими прочностными характеристиками и устойчивостью к изменениям температуры и влажности окружающей среды. Однако этапы изготовления и постэкспозиционной обработки таких гетероматериалов сопряжены с высокими временными затратами и необходимостью использования сложных методик, обеспечивающих равномерное распределение фоточувствительного материала по матрице и однородности его проявления. При этом наличие развитой капиллярной сети в объёме пористого стекла ухудшает его оптическую однородность, а также может привести к потемнению стекла за счёт сорбции органических веществ из окружающей среды, что ограничивает их практическое применение.

Достаточно высокое пространственное разрешение для фотоматериала можно обеспечить, не прибегая к использованию пористой матрицы, за счёт уменьшения размеров фоточувствительных центров. Для этого однородную полимерную матрицу допируют фоточувствительным субстратом, который не имеет склонности к образованию крупных молекул. Среди оптических

полимерных материалов в качестве жёсткой матрицы для фоторегистрирующих сред наибольшее применение нашёл полиметилметакрилат (ПММА) [79]. Этот материал обладает низким затуханием (~200 дБ/км) во всём видимом диапазоне [81 – 85]. В инфракрасном диапазоне окна прозрачности ПММА находятся в области телекоммуникационных длин волн (1300 нм и 1555 нм). Низкая температура размягчения (~90 °С) чистого ПММА позволяет использовать его для изготовления фотонных элементов при помощи методов формовки, вытяжки и тиснения, в том числе наноимпринтинга с пространственным разрешением ~ 20 нм [86, 87]. При этом вследствие относительно низкой температуры формовки (~150 °С) ПММА, в него возможно внедрение широкого класса фоточувствительных соединений с исключением их термодеструкции. Возможность применения метода блочной полимеризации [88] при синтезе фоторегистрирующих материалов на основе ПММА обеспечивает лёгкое внедрение в него фоточувствительных соединений, для которых исходный мономер метилметакрилат является растворителем. Эта методика позволяет изготавливать слои фоточувствительного материала практически любой толщины в диапазоне от 0.1 мм до 10 см и исключает необходимость использования дополнительного растворителя, который может привести к ухудшению повторяемости свойств и появлению усадки синтезированного материала вследствие испарения. Для создания тонких (от 0.1 до 10 мкм), оптически гладких плёнок ПММА возможно применение метода центрифугирования [89], который относится к одним из наиболее производительных и в тоже время простых и дешёвых методов формирования тонкоплёночных покрытий. Указанные свойства обуславливают применение полиметилметакрилата для создания планарных и волоконных световодов и пассивных фотонных элементов на их основе.

Помимо высокой технологичности, чистый ПММА обладает собственной фоточувствительностью к ультрафиолетовому ($\lambda = 200 - 325$ нм) излучению и достаточно высокой разрешающей способностью (~5000 лин/мм) [90 – 93]. Под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 200 – 325 нм

происходит деструкция макромолекул полиметилметакрилата до простых фрагментов [50, 91]. Этот процесс сопровождается некоторым уменьшением показателя преломления, а также изменением растворимости экспонированной области. Последнее обуславливает возможность использования полиметилметакрилата в качестве фоторезиста [50]. Другим механизмом фоточувствительности объёмных образцов полиметилметакрилата, приводящим к повышению его показателя преломления, является фотополимеризация молекул мономера метилметакрилата (ММА), которые остаются в малых количествах (менее 1%) при обычном синтезе ПММА или вследствие принудительного обрыва процесса роста полимерных цепей на этапе полимеризации ПММА. Инициатором данной фотополимеризации являются пероксиды как ММА, так и ПММА, которые образуются вследствие диффузии кислорода из окружающей среды в глубину материала и фотоокисления соответствующих молекул [93]. Однако светочувствительность чистого ПММА относительно мала ($\sim 10^2$ Дж/см² при $\lambda = 325$ нм) при этом находится в УФ области. Для увеличения фоточувствительности, а также для сдвига спектральной области фоточувствительности в видимую область ПММА обычно допируют светочувствительными соединениями.

Среди фотоактивных добавок, таких как фенантренхинон [94 – 98], азобензол [99 – 101], соли диазония [102, 78], и т.д. в качестве фотоактивных допантов в ПММА особое внимание привлекает антрацен и его соединения [78, 98, 103 – 106]. Это связано с высоким изменением показателя преломления антрацена при фотомодификации и возможностью обеспечения высокого пространственного разрешения. Один из наиболее исследованных материалов на основе антрацена является “Реоксан” [78, 98]. Этот полимерный материал состоит из жёсткой матрицы полиметилметакрилата, в которую молекулярно диспергированы молекулы антрацена и красителя сенсibilизатора. Светочувствительность реоксана, обусловленная сенсibilизированным фотоокислением антрацена с участием молекулярного кислорода, оказывается $\sim 10^{-1} - 1$ Дж/см², что на несколько порядков выше чувствительности чистого

ПММА. При этом спектральная область светочувствительности реоксана находится в видимом и ближнем диапазоне длин волн (400 – 900 нм). Малый размер молекул антрацена наряду с малым временем жизни возбуждённых молекул кислорода обуславливают высокую разрешающую способность реоксана, которая оказывается ~5000 лин/мм. Прозрачная полимерная матрица реоксана в совокупности с относительно низким поглощением антрацена для модифицирующего излучения позволяют формировать на его основе объёмные голограммы как пропускающего, так и отражающего типов в слоях толщиной несколько миллиметров. При этом такие голограммы обладают высокой спектральной (< 1 нм) и угловой (< 1 мрад) селективностью наряду с высокой дифракционной эффективностью, которая может достигать значений превышающих 90%. Основным недостатком реоксана является необходимость в насыщении его матрицы кислородом перед экспонированием и в дегазации материала после окончания процесса записи, что сопряжено с большими временными затратами (~ 1 месяц при толщине фотопластинки 2 мм). Кроме того конкуренция процессов насыщения и дегазации кислорода зачастую приводит к неравномерному распределению последнего по глубине полимерной матрицы обуславливая тем самым неравномерное распределение фоточувствительности реоксана по глубине. Это может привести к искажению толстых дифракционных оптических элементов при записи, обуславливающему уменьшению дифракционной эффективности и ухудшению их спектральной и угловой селективности.

Особенность рассмотренных выше полимерных фоторегистрирующих полимерных материалов заключается в том, что фотоиндуцированные структуры показателя преломления образуются в них непосредственно в процессе экспонирования. При записи дифракционных элементов или голограмм с использованием сложного распределения экспонирующего излучения это может приводить к перестройке и искажению волнового фронта этого излучения в процессе записи и, соответственно, к искажению записываемой структуры. Кроме того, в случае положительной

фотоиндуцированной добавки к показателю преломления фотополимера в нём возможно самоканалирование экспонирующего излучения с образованием волноводных структур. Хотя данный эффект находит применение в некоторых приложениях, например, для создания само-согласующихся волноводных элементов или изготовления полимерных зондов на торце кварцевых волоконных световодов выращенных из жидкого фотополимеризующегося раствора [107 – 111]. Однако при записи объёмных дифракционных элементов когерентным лазерным излучением это явление обычно приводит к возникновению дополнительного шума, при этом в совокупности с общим изменением показателя преломления оно ограничивает значение возможно достижимой дифракционной эффективности, которое в случае отражательных решёток (полученных с использованием схемы регистрации во встречных пучках) оказывается не выше 65%.

Поэтому для повышения дифракционной эффективности, уменьшения шума и нелинейных искажений записываемых дифракционных структур требуются фоточувствительные материалы, обладающие возможностью записи скрытого (или очень слабого) изображения, не искажающего распределение регистрируемого поля с последующим постэкспозиционным проявлением. При этом процедура проявления не должна включать длительных и сложных процессов связанных с проникновением проявителя в глубину фоточувствительного слоя. По-видимому, подобными свойствами может обладать полиметилметакрилат, допированный фотоактивным соединением антраценоилацетонатом дифторида бора. Это соединение [112, 113] является производным антрацена, поэтому вслед за ним помимо фотоокисления, дополнительным механизмом фоточувствительности антраценоилацетоната дифторида бора (AntBF_2) является фотодимеризация [103]. Данная реакция происходит при воздействии экспонирующего излучения на преддимерные пары, которые образуются из двух близкорасположенных молекул AntBF_2 за счёт сил Ван-дер-Ваальса, аналогичным образом как это наблюдается в соединениях антрацена и его производных [103, 104]. Отсутствие

необходимости в насыщении кислородом материала при использовании механизма фотодимеризации должно обеспечить высокую однородность пространственного распределения фоточувствительных центров по его глубине, что крайне желательно при записи дифракционных оптических элементов и голограмм с низкими гармоническими искажениями. Кроме того, процесс фотодимеризации не нуждается в жидкостном проявлении и не требует наличие фотоинициатора, который в большинстве фотополимеризующихся материалов приводит к повышению коэффициентов поглощения и светорассеяния.

Предварительные исследования [112] фотохимических свойств кристаллов и жидких растворов антраценоилацетоната дифторида бора показали, что фотодимеризация соединения AntBF_2 происходит под действием излучения с длиной волны 365 нм и приводит к значительному сдвигу спектра поглощения в коротковолновую область и, соответственно, к уменьшению коэффициента поглощения материала на длине волны экспонирования. При этом в видимом и ближнем ИК (от 500 до 900 нм) диапазоне длин волн (в окне прозрачности мономера AntBF_2) не появляется полос поглощения, что должно обеспечивать равномерную спектральную зависимость фотоиндуцированного изменения показателя преломления в указанном диапазоне длин волн. Уменьшение коэффициента поглощения жидкого раствора AntBF_2 при облучении, в свою очередь обеспечивающее увеличение глубины проникновения экспонирующего света в материал, в перспективе делает возможным создание толстых дифракционных элементов на основе твёрдых растворов AntBF_2 . Однако процессы фотомодификации антраценоилацетоната дифторида бора в твёрдых полимерных растворах ранее не изучались. Не исследованы также спектральные области поглощения, фоточувствительности и дисперсионные зависимости показателя преломления твёрдых растворов AntBF_2 .

Вероятно процессы фотоиндуцированного изменения оптических свойств материала на основе жёсткой матрицы ПММА, допированной соединением

AntBF_2 , будут схожими с таковыми, происходящими в других полимерных фотодимеризующихся материалах [103, 114 - 116]. Исходя из аналогии с такими материалами, можно предположить, что в процессе облучения материала ПММА+ AntBF_2 , по-видимому, будет формироваться относительно слабый скачок показателя преломления, вследствие конкуренции процессов повышения плотности и уменьшения поляризуемости молекул антраценоилацетоната дифторида бора при фотодимеризации, обеспечивая тем самым возможность формирования скрытого изображения. Поскольку низкомолекулярные примеси могут относительно легко диффундировать в матрице полиметилметакрилата [117 – 121], то можно ожидать эффектов связанных с постэкспозиционной диффузией молекул антраценоилацетоната дифторида бора, приводящих к изменению скачка показателя преломления записанной структуры. Однако особенности формирования структур показателя преломления и влияния диффузионных процессов, протекающих в жёсткой полимерной матрице ПММА, допированной антраценоилацетонатом дифторида бора, на их усиление ранее не изучались. Понятно, что диффузия будет оказывать различное влияние на разные пространственные частоты записанного изображения, что приведет, в конечном счете, к изменению частотно-контрастной характеристики материала. Однако особенности влияния процессов диффузии на частотно-контрастную характеристику материала ПММА+ AntBF_2 ранее не исследовались.

Известно, что при фотодимеризации обычно происходит увеличение объёма фотоактивных молекул [103], поэтому по аналогии с этим предполагается, что помимо изменения поляризуемости молекул AntBF_2 , в результате экспонирования может происходить некоторое изменение их объёма. При записи низкочастотных голограмм это может приводить к формированию рельефа на поверхности фоторегистрирующего материала, обеспечивая этим возможность формирования рельефно-фазовых дифракционных элементов. Однако эти предположения до настоящего времени экспериментально не проверялись. Не изучена возможность модификации

поверхности ПММА допированного антраценоилацетонатом дифторида бора с целью формирования поверхностного рельефа.

Соединения β -дикетонатов дифторида бора, к которым относится антраценоилацетонат дифторида бора, обладают выраженными нелинейно-оптическими свойствами. В частности для них наблюдается заметное двухфотонное поглощение [122]. Это обуславливает возможность оптической записи с использованием мощного импульсного излучения с длиной волны удвоенной, по сравнению со случаем однофотонной фотодимеризации. Поскольку спектральная область фоточувствительности соединения AntBF_2 находится в окрестности 400 нм [112], и удвоенная длина волны лежит в окне прозрачности как соединения AntBF_2 , так и матрицы ПММА [81], то открывается возможность записи толстых оптических элементов с использованием мощного лазерного излучения. Однако особенности двухфотонной модификации полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора с целью создания фотонных элементов ранее не изучались.

В работе [122] показано, что вследствие высокой гиперполяризуемости соединений β -дикетонатов дифторида бора, последние обладают возможностью получения материалов с высоким коэффициентом керровской нелинейности, отвечающим за динамическое изменение показателя преломления материала вследствие воздействия на него мощного лазерного излучения. Это может привести к появлению динамических эффектов самофокусировки мощного лазерного пучка в процессе фотомодификации материала. При этом вследствие высокого термооптического коэффициента матрицы ПММА [197] возможны динамические тепловые эффекты самовоздействия лазерного пучка. Однако нелинейно-оптические явления связанные с динамическим изменением показателя преломления полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора вследствие воздействия на него импульсов лазерного излучения высокой интенсивности в настоящее время подлежат изучению, с целью создания элементов управления типа свет-свет.

Хорошие плёнообразующие свойства матрицы ПММА в совокупности с хорошим растворением соединения AntBF_2 в органических ПММА растворителях (хлороформ, дихлорэтане) [112] обеспечивает возможность формирования фоточувствительных планарных волноводов с использованием методов центрифугирования. Однако особенности формирования таких волноводов и их оптические характеристики ранее не изучались.

Предполагаемая фоточувствительность плёнок ПММА, допированных антраценоилацетонатом дифторида бора, вероятно, позволит использовать лазерное излучение для прямой записи интегрально-оптических пассивных элементов как рефракционного, так и дифракционного типов. Однако возможность оптической записи фотонных элементов в волноводных плёнках на основе ПММА+ AntBF_2 до настоящего времени не исследовалась.

В связи с вышеизложенным, в настоящей работе следует решить следующие задачи:

1. Исследовать процессы лазерно-индуцированного изменения показателя преломления, протекающие в объёмных образцах и образцах планарных волноводов на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного антраценоилацетонатом дифторида бора (AntBF_2). Определить оптические и фотофизические характеристики композиции ПММА+ AntBF_2 .
2. Исследовать влияние диффузионных процессов на особенности лазерно-индуцированного формирования структур показателя преломления в материале ПММА+ AntBF_2 . Разработать методики оптимизации частотно-контрастной характеристики объёмных образцов и планарных волноводов на основе ПММА+ AntBF_2 .
3. Исследовать нелинейно-оптические процессы динамического и статического изменения оптических характеристик ПММА+ AntBF_2 в поле лазерного излучения.
4. Разработать физические основы для построения пассивных элементов дифракционной и интегральной оптики, а также динамических элементов

управления типа “свет-свет” на основе полимерного фоторегистрирующего материала ПММА+AntBF₂.

Целью настоящей работы является исследование процессов, обуславливающих статические и динамические изменения оптических свойств нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе антраценоилацетоната дифторида бора (AntBF₂), вследствие воздействия лазерного излучения и создание физических основ для построения элементной базы дифракционной и интегральной оптики на основе данного материала.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Допирование полиметилметакрилата (ПММА) антраценоилацетонатом дифторида бора (AntBF₂) обеспечивает фоточувствительность материалу в диапазоне длин волн от 350 до 475 нм и позволяет применять ПММА, допированный AntBF₂ для лазерной записи толстых (толщиной > 1 мм) дифракционных и рефракционных оптических элементов, без использования жидкостной постэкспозиционной обработки.
2. Амплитуда модуляции показателя преломления оптических элементов (ОЭ), записываемых в материале ПММА+AntBF₂ определяется как фотохимическими процессами, так и диффузией молекул фотопродукта. Постэкспозиционный нагрев материала обеспечивает за счёт ускорения процессов диффузии четырёхкратное увеличение амплитуды модуляции показателя преломления (до 2×10^{-4}) для записанных ОЭ, даёт возможность достигнуть пространственного разрешения до 2500 лин/мм, при этом не снижает времени деградации ОЭ, составляющего более 1 года.
3. Низкий порог термооптического эффекта в материале ПММА+AntBF₂ (~ 20 Вт/см²) обеспечивает возможность создания нелинейных элементов управления типа “свет-свет” ($\lambda_{\text{упр}} = 406$ нм, $\lambda_{\text{чит}} = 633$ нм) в частотном диапазоне от 3 до 50 Гц.
4. На основе ПММА+AntBF₂ методом центрифугирования возможно изготовление фоточувствительных планарных волноводов с потерями менее 1.8 дБ/см (для $\lambda = 655$ нм). С использованием стандартных

технологий лазерной записи и постэкспозиционного химического травления таких волноводов возможно создавать фазовые и рельефно-фазовые элементы интегральной оптики с дифракционной эффективностью $> 50\%$ и глубиной рельефа более 0.1 мкм.

5. Низкий порог (2.4×10^8 Вт/см² при $\lambda \sim 800$ нм) двухфотонной фотомодификации ПММА+AntBF₂ обеспечивает фоторегистрацию, наведённой в материале, картины множественной филаментации фемтосекундных лазерных импульсов. Предварительная запись 2D решётки на входном торце материала приводит к упорядочиванию картины филаментов.

Апробация результатов работы проводилась на следующих международных и всероссийских конференциях:

- Научная сессия НИЯУ МИФИ, Москва (Россия) 2011.
- International Congress on organic chemistry, Казань (Россия) 2011.
- Всероссийская молодежная конференция "Использование синхротронного излучения", Новосибирск (Россия) 2012.
- Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, Dalian (China) 2012.
- Школа-семинар молодых учёных "Фотоника нано- и микроструктур" (ФНМС2013), Владивосток (Россия) 2013.
- Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, Harbin (China) 2013.
- 10-ая Международная научно-практическая конференция "ГОЛОЭКСПО-2013" "Голография. Наука и практика", Москва (Россия) 2013.
- Second Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT, Vladivostok (Russia) 2013.

Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 печатных работах, включая 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке полимерного фоторегистрирующего материала на основе нового соединения антраценоилацетоната дифторида бора. Разработанный материал не нуждается в жидкостной постэкспозиционной обработке, обладает низким светорассеянием, высоким пространственным разрешением (~2500 лин/мм) и возможностью фазовой записи толстых оптических элементов с высокой дифракционной эффективностью (~70%). Указанные свойства позволяют применять материал как для создания высокоэффективных голографических решёток, так и элементов интегральной оптики с низкими оптическими потерями (<1.8 дБ/см). Низкий порог (2.4×10^8 Вт/см² при $\lambda \sim 800$ нм) двухфотонной фотомодификации материала обеспечивает возможность его применения для лазерной записи глубоких структур показателя преломления, что открывает возможность создания толстых дифракционных оптических элементов, фотонных кристаллов и других оптических микроструктур. Созданная физико-математическая модель позволяет оптимизировать свойства записываемых в материале оптических элементов, а также создавать с использованием лазерного излучения структуры показателя преломления с заданными оптическими характеристиками, в зависимости от решаемой задачи.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработан новый фоторегистрирующий материал на основе полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора (ПММА+AntBF₂), не требующий жидкостной постэкспозиционной обработки.
2. Установлено, что облучение ПММА+AntBF₂ лазерным излучением с длиной волны ~ 400 нм в диапазоне экспозиций $(0.1 - 2) \times 10^3$ Дж/см² обеспечивает линейный режим фоторегистрации. При достижении верхней границы диапазона доз экспозиции показатель преломления материала уменьшается на 6×10^{-4} в спектральном диапазоне от 500 до 900 нм (в окне прозрачности материала).
3. Показано, что для голографической решётки, записываемой в

ПММА+AntBF₂, зависимость амплитуды модуляции показателя преломления от времени имеет М-образный характер. При этом первый максимум данной зависимости (до 0.5×10^{-4} в линейном режиме фоторегистрации) обусловлен фотохимическими процессами, а второй более высокий максимум (до 2×10^{-4}) – постэкспозиционной диффузией молекул фотопродуктов.

4. Показано, что формирование динамических неоднородностей показателя преломления в ПММА+AntBF₂ под действием импульсов модифицирующего излучения (~400 нм) происходит вследствие термооптического эффекта. Низкий порог термооптического эффекта (~ 20 Вт/см²) позволяет создавать модуляторы типа “свет-свет” с возможностью использования низкоинтенсивных источников лазерного излучения для управления.
5. Показано, что в процессе облучения ПММА + AntBF₂ фемтосекундными импульсами лазерного излучения (~ 800 нм) с интенсивностью от 2.4×10^8 до 7×10^{10} Вт/см² в материале формируется картина множественной филаментации. При этом за счёт двухфотонной фотомодификации материала происходит фоторегистрация филаментов и образование параллельных нитевидных структур показателя преломления. Предварительная запись 2D решётки на входном торце материала приводит к упорядочиванию картины филаментов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием многократно апробированных теоретических моделей и экспериментальных методов. Изложенные в работе экспериментальные результаты согласуются с результатами расчётов и результатами других исследователей. Обоснованность результатов работы подтверждается экспертными оценками рецензентов научных журналов, в которых они были опубликованы.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 148 страниц, включая список литературы, 33 рисунка. Список цитированной литературы

содержит 221 наименование, включая публикации автора по теме диссертации [214 - 221].

Содержание диссертации отражает личный вклад автора в опубликованные работы. Постановка задач, обсуждение полученных результатов и написание статей осуществлялась совместно с научным руководителем, доктором физико-математических наук, профессором О.Б. Витриком.

Отдельные этапы работы, связанные с синтезом объёмных образцов и образцов планарных волноводов на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного антраценоилацетонатом дифторида бора (AntBF_2), выполнялись в соавторстве с сотрудниками Института химии ДВО РАН (группа д.х.н. А.Г. Мирочника). При непосредственном участии автора были определены концентрации фотоактивной добавки AntBF_2 и условия синтеза образцов ПММА + AntBF_2 обеспечивающих им сочетание хорошей фоточувствительности и низких оптических потерь.

Автором диссертационной работы лично проведены исследования оптических свойств объёмных образцов и образцов планарных волноводов на основе ПММА + AntBF_2 . Автором лично экспериментально обнаружены и объяснены физические явления, связанные с формированием в ПММА + AntBF_2 динамических фазовых оптических неоднородностей под действием квазинепрерывного лазерного излучения, образованием нитевидных структур показателя преломления вследствие облучения материала фемтосекундными лазерными импульсами и постэкспозиционной модификацией оптических свойств ПММА + AntBF_2 . Предложены методики оптимизации частотно-контрастной характеристики материала за счёт его постэкспозиционного нагрева (в случае записи объёмных дифракционно-оптических элементов) и жидкостной постэкспозиционной обработки (в случае записи нитегрально-оптических элементов), а также способ упорядочивания филаментов в глубине толстых образцов ПММА + AntBF_2 за счёт предварительной записи в материале фазовой двумерной решётки.

Глава 1. Влияние лазерного излучения на оптические свойства объёмных образцов полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора

Первая глава настоящей диссертации посвящена исследованию процессов лазерно-индуцированной модификации оптических свойств объёмных образцов полимерной фоторегистрирующей среды на основе матрицы полиметилметакрилата (ПММА), допированной антраценоилацетонатом дифторида бора (AntBF_2).

В первом разделе описана методика синтеза полимерной композиции ПММА + AntBF_2 и исследованы особенности взаимодействия однородных лазерных полей с этим материалом. Выявлены спектральный диапазон fotocувствительности и рабочий диапазон длин волн материала, в котором возможно считывание результата записи структур показателя преломления и коэффициента поглощения. Для этих диапазонов исследованы зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления материала от дозы экспозиции на стадии записи. Проведена оценка глубины проникновения экспонирующего и считывающего излучения в исследуемый материал и исследована его лучевая прочность.

Второй раздел посвящён исследованию частотно-контрастной характеристики, которая обуславливает особенности взаимодействия неоднородных лазерных полей с исследуемым материалом. В этом разделе описаны используемые в работе методы, и представлены результаты измерения величины фотоиндуцированного изменения показателя преломления материала в зависимости от пространственной частоты регистрируемого поля. Экспериментально определена максимальная величина амплитуды модуляции показателя преломления и разрешающая способность исследуемого материала.

В третьем разделе будет рассмотрена возможность оптимизации оптических характеристик материала за счёт его постэкспозиционной

термической обработки. Будут предложены физические механизмы, приводящие к изменению показателя преломления и разрешающей способности материала в постэкспозиционный период.

1.1. Лазерно-индуцированная модуляция оптических параметров полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора

Для синтеза объёмных образцов исследуемой фоторегистрирующей среды используется блочный метод полимеризации [123]. Для этого синтезируется фотоактивная добавка AntBF₂ согласно методике приведённой в работе [112] и смешивается с перекисью бензоила. Затем полученная смесь растворяется в форполимере, в качестве которого выступает метилметакрилат (ММА). При массовой доле фотоактивной добавки больше ~1.1% в полученном растворе выпадает осадок, поэтому для синтеза объёмных образцов исследуемого материала выбирается немного меньшая концентрация (~1%). Молярная масса и плотность добавки AntBF₂ равны соответственно $M_1 = 310$ гр/моль и $\rho_1 = 1.407$ г/см³ [112], при указанной массовой доли 1% количество вещества AntBF₂ в единице объёма полученного раствора составляет $C_0 = 2.42 \times 10^{-5}$ моль/см³. После полного растворения фотоактивной добавки в метилметакрилате раствор фильтруется, дегазируется и полимеризуется в ампуле при температуре $T_0 \sim 60$ °С в течение ~ 40 ч. Указанные концентрация фотоактивной добавки и температура полимеризации раствора, как было выяснено экспериментально, обеспечивают наилучшую однородность синтезированного полимерного материала. Для формирования образцов исследуемого материала, после завершения процесса полимеризации синтезированный полимерный блок нарезается на пластины толщиной $L \approx 1$ мм и полируется.

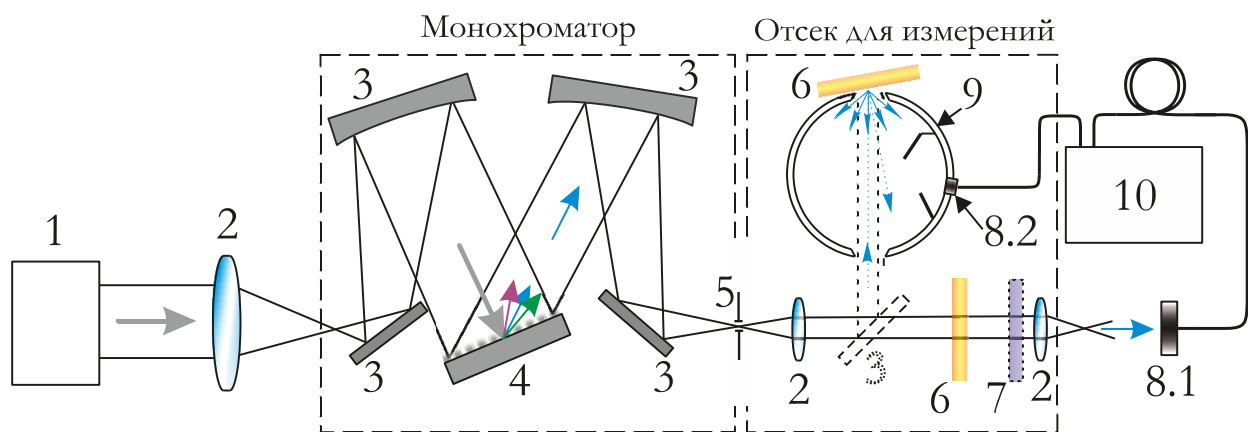


Рисунок 1.1. Оптическая схема спектрофотометра используемого для исследования спектров поглощения полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора; 1 – источник белого света, 2 – линза, 3 – зеркало, 4 – дифракционная решётка, 5 – щель, 6 – исследуемый образец, 7 – светофильтр СС4, 8.1 и 8.2 – фотоприёмники, 9 – интегрирующая сфера, 10 – измеритель мощности

Экспериментальное исследование спектра поглощения $\alpha(\lambda)$ образцов исследуемого материала проводится по стандартной методике [124 – 126] с использованием спектрофотометра, оптическая схема которого представлена на рис.1.1. Белый свет от лампы (1) проходит через монохроматор и при помощи дифракционной решётки (4) разлагается в спектр. При помощи щели (5) с полученного спектра выделяется участок с разрешением $\Delta\lambda \sim 1$ нм и направляется на исследуемый образец (6). Мощность падающего $P_{\text{пад}}$ на образец и прошедшего $P_{\text{пр}}$ через него излучения измеряется фотоприёмником (8.1). Мощность отражённого $P_{\text{отр}}$ от образца излучения детектируется фотоприёмником (8.2) с использованием интегрирующей сферы (9). Сканирование по длине волны λ осуществляется за счёт поворота дифракционной решётки (4). Ослабление мощности проходящего через образец излучения определяется коэффициентом пропускания $T(\lambda) = P_{\text{пр}}(\lambda)/P_{\text{пад}}(\lambda)$ и коэффициентом отражения $R(\lambda) = P_{\text{отр}}(\lambda)/P_{\text{пад}}(\lambda)$. Поскольку исследуемый материал относится к люминофорам [112] с полосой возбуждения от 300 до 450 нм, для того чтобы сигнал люминесценции не исказил измерения величин $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$ ставится светофильтр (7) поглощающий сигнал на длине волны

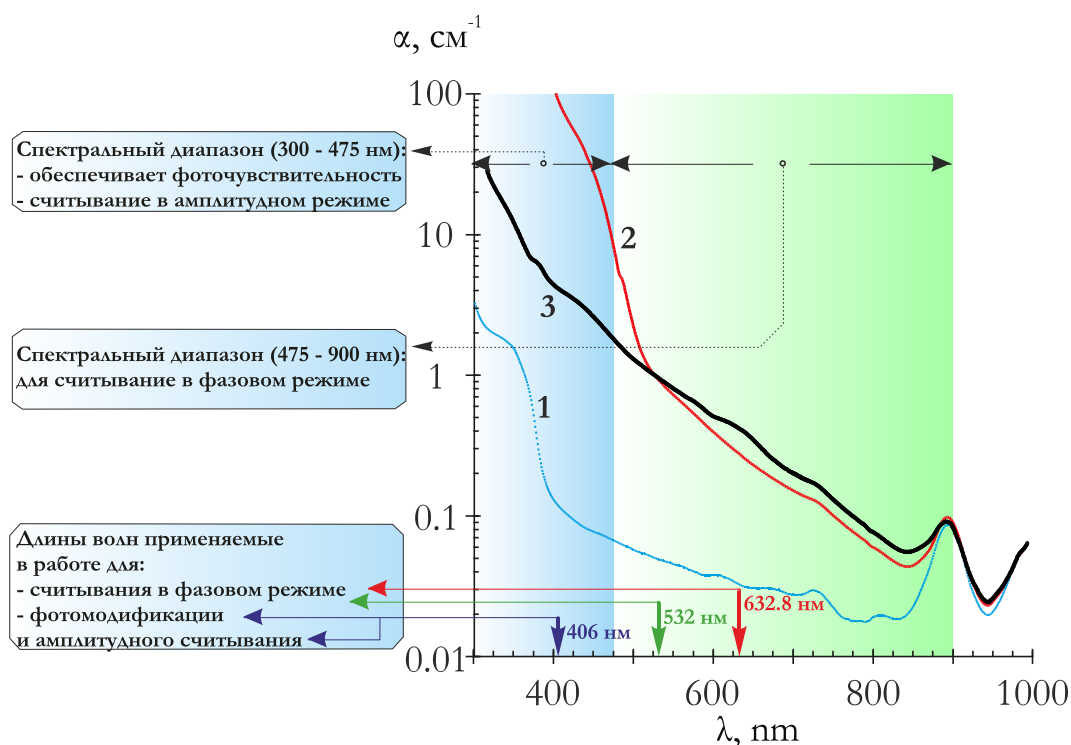


Рисунок 1.2. Спектры поглощения: 1 – чистого ПММА; 2 – ПММА допированного 1% антраценоилацетонатом дифторида бора; 3 – тоже, что и 2 только после экспозиции излучением с длиной волны 406 нм

люминесценции. Полученные таким образом данные используются для определения спектра поглощения материала $\alpha(\lambda)$ с применением, основанного на законе Бугера - Ламберта [125, 126], выражения:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{L} \ln \left(\frac{T(\lambda)}{[1 - R(\lambda)]^2} \right). \quad (1.1.1)$$

Зависимости коэффициентов поглощения от длины волны излучения для случая чистого и допированного соединением AntBF₂ полиметилметакрилата представлены на рис.1.2 кривыми 1 и 2 соответственно. Из этого рисунка видно, что наибольшее поглощение ПММА, допированного AntBF₂ наблюдается в диапазоне длин волн от 300 до 475 нм. Это указывает на то, что фоточувствительность данного материала, если она имеется, будет проявляться в этом спектральном диапазоне.

Проведённые эксперименты показывают, что действительно под действием лазерного излучения с длиной волны λ_M из указанного диапазона (в

настоящей работе выбирается $\lambda_M = 405.9$ нм) происходит фотомодификация исследуемого материала, которая приводит к изменению его коэффициента поглощения в широком спектральном диапазоне. Это иллюстрируется зависимостью $\alpha_{\text{мод}}(\lambda)$ для фотомодифицированного материала, приведённой на рис.1.2 кривой 3. Как видно из сравнения кривых 2 и 3, представленных на этом рисунке, экспонирование излучением с длиной волны ~ 406 нм (которое в дальнейшем будет называться модифицирующим излучением) приводит к изменению спектра поглощения исследуемого материала в диапазоне от 300 до 900 нм. При этом по величине разности коэффициентов поглощения экспонированного ($\alpha_{\text{мод}}$) и не экспонированного (α) образцов ПММА+AntBF₂ можно выделить два спектральных диапазона. Первый из них соответствует полосе длин волн от 300 до 475 нм, в которой экспонирование материала приводит к значительному изменению коэффициента поглощения ($\Delta\alpha = \alpha - \alpha_{\text{мод}} \sim$ от 150 до 5 см⁻¹). Это говорит о возможности записи амплитудных дифракционных элементов [127 – 130], для данного диапазона. Второй диапазон соответствует полосе длин волн 475 – 900 нм, в которой изменение коэффициента поглощения оказывается незначительной ($\Delta\alpha < 5$ см⁻¹), поэтому запись амплитудных дифракционных элементов для этого диапазона длин волн не целесообразна. Далее будет показано, что экспонирование материала приводит к изменению показателя преломления в этом спектральном диапазоне. Заметим также, что диапазон 475 – 900 нм включает в себя окна прозрачности вблизи телекоммуникационных длин волн 655 и 850 нм используемых в полимерной оптике, поэтому перспективен для создания дифракционно-оптических элементов и оптических устройств передачи-обработки информации.

Для исследуемых образцов ПММА + AntBF₂ зависимость коэффициента поглощения (α) от величины экспозиции модифицирующим излучением определяется при помощи установки представленной на рис.1.3. Экспонирующее излучение с длиной волны λ_M от источника (1) фокусируется

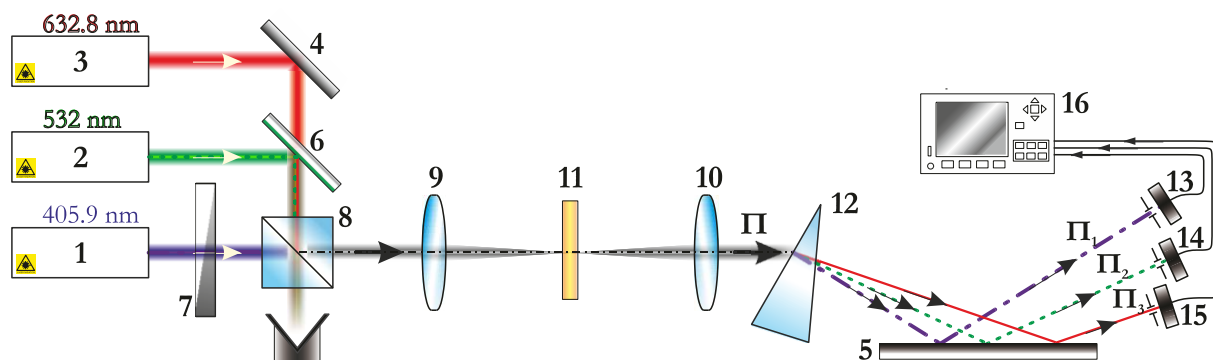


Рисунок 1.3. Оптическая схема экспериментальной установки для исследования зависимости коэффициента поглощения исследуемого материала на длинах волн 406 нм (пучок Π_1), 532 нм (пучок Π_2) и 633 нм (пучок Π_3) от величины его экспозиции модифицирующим излучением (406 нм); 1-3 лазерные источники с длинами волн 406, 532 и 633 нм, соответственно, 4,5 – металлические зеркала, 6 – дихроическое зеркало, 7 – переменный светофильтр, 8 – светоделительный куб, 9, 10 – линзы, 11 – образец исследуемого материала, 12 – призма, 13-15 – фотоприёмники, 16 – измеритель мощности

линзой (9), в фокальную плоскость которой устанавливается исследуемый образец (6). При этом величина интенсивности экспонирующего излучения варьируется при помощи нейтрального светофильтра (7) в диапазоне от 0,1 до 1×10^3 Вт/см². Затем ослабленное прошедшее через образец модифицирующее излучение собирается линзой (10) в пучок Π_1 и детектируется фотоприёмником (13).

Таким образом, в данной схеме излучение с длиной волны 406 нм одновременно является как записывающим, так и считывающим. В процессе облучения исследуемого материала наблюдается увеличение мощности прошедшего излучения, что свидетельствует об уменьшении коэффициента поглощения модифицирующего излучения. На рисунке 1.4а кривыми 1 – 5 показаны зависимости величины α на длине волны ~406 нм от дозы экспозиции (E_x) модифицирующим излучением с различной интенсивностью. Видно, что эти зависимости линейны в диапазоне от нуля до уровня $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3$ Дж/см², когда коэффициент поглощения материала уменьшается с 95 см^{-1} до 20 см^{-1} . В диапазоне от 2×10^3 до 5×10^3 Дж/см² изменение величины α незначительно (с 30

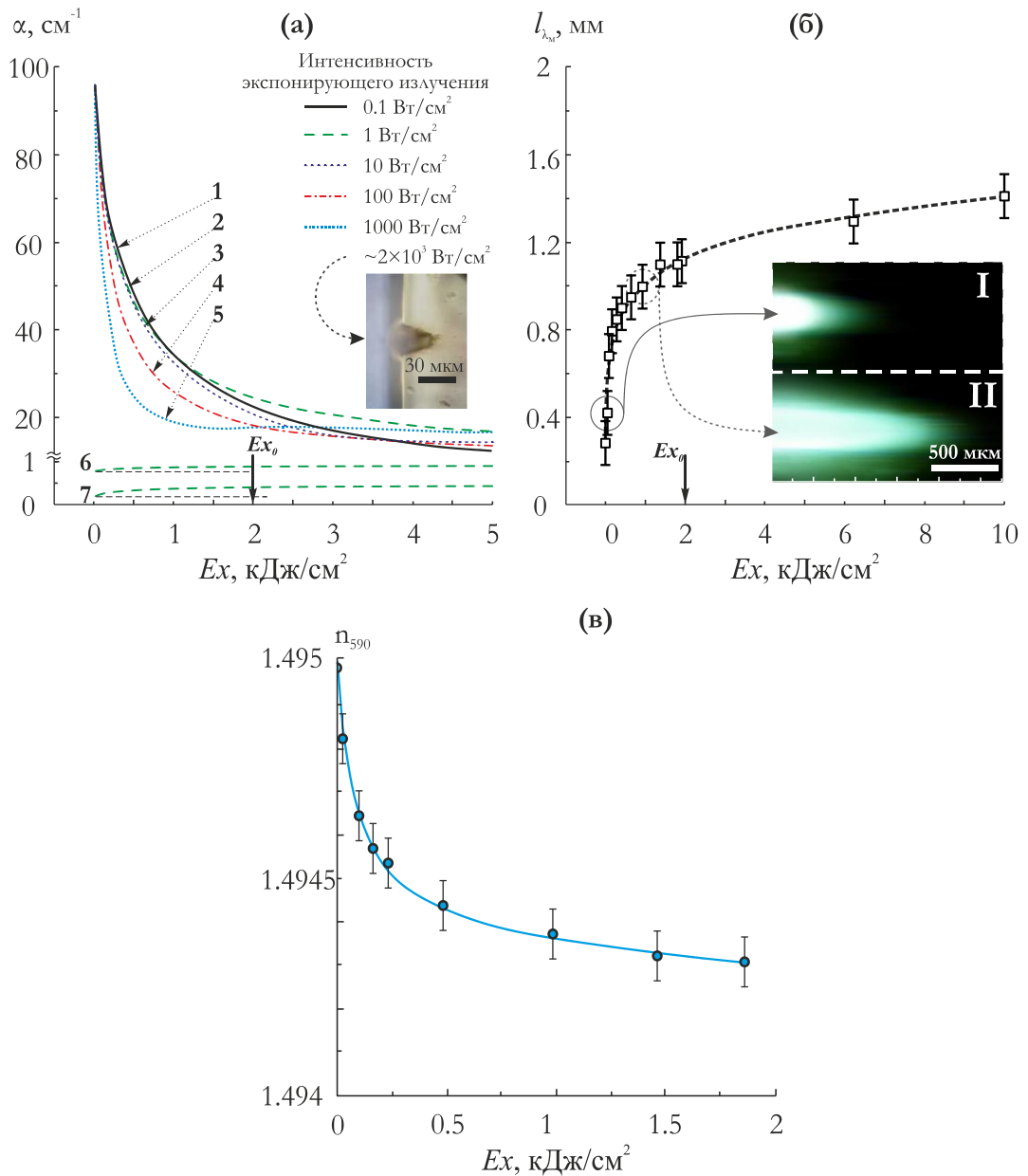


Рисунок 1.4. Изменение оптических характеристик ПММА + AntBF₂ под действием лазерного излучения с длиной волны 406 нм: (а) Зависимости коэффициента поглощения на длине волны 406 нм (кривые 1 – 5), 532 нм (кривая 6) и 633 нм (кривая 7) от величины экспозиции модифицирующим излучением с интенсивностью 0.1, 1, 10, 100 и 1000 Вт/см^2 , на врезке представлена фотография углубления в исследуемом образце, которое образовалось в результате воздействия непрерывного лазерного излучения с интенсивностью $\sim 2 \times 10^3 \text{ Вт/см}^2$; (б) Зависимость глубины проникновения модифицирующего излучения в исследуемый материал от величины его экспозиции светом с интенсивностью $\sim 10 \text{ Вт/см}^2$, на врезках I и II представлены фотографии люминесценции исследуемого образца под действием модифицирующего излучения при дозе экспозиции 50 и 900 Дж/см^2 , соответственно; (в) Зависимость показателя преломления материала на длине волны $\lambda \approx 590 \text{ нм}$ от величины его экспозиции модифицирующим излучением

до 10 см^{-1}). Насыщение зависимости $\alpha(E_x)$ происходит при величине экспозиции $E_x > 5 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$, при этом коэффициент поглощения материала может уменьшиться до минимального значения $\alpha_{\text{мод}} \sim 10 \text{ см}^{-1}$. Видно, что когда экспозиция составляет $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$ обеспечивается значительное ($\Delta\alpha_{E_{x_0}} \sim 70 \text{ см}^{-1}$) изменение коэффициента поглощения наряду с высокой крутизной зависимости $\alpha(E_x)$, поэтому уровень E_{x_0} можно рекомендовать при записи оптических элементов. Как показывают эксперименты, исследуемый материал обладает фоточувствительностью в диапазоне длин волн $300 - 475 \text{ нм}$. Из-за этого, при амплитудном считывании оптических элементов светом с длиной волны из указанного диапазона возможна их деградация (перезапись). Поэтому в этом случае величина экспозиции считывающего излучения амплитудных элементов, должна выбираться много меньше E_{x_0} . Из сравнения кривых 1 – 3 рисунка 1.4а также видно, что в диапазоне интенсивностей от 0.1 до 10 Вт/см^2 коэффициент поглощения исследуемого материала определяется только энергией экспозиции, т.е. выполняется закон взаимозаменяемости. Поэтому излучение с интенсивностью от 0.1 до 10 Вт/см^2 является оптимальным при записи оптических элементов и должна обуславливать воспроизводимость их характеристик. Из рис.1.4а также видно, что при интенсивности выше 10 Вт/см^2 (кривые 4 и 5) наблюдается некоторое отклонение от этого закона. По-видимому, это связано с ускорением фотохимических реакций при нагревании исследуемого материала под действием экспонирующего излучения. Более того, длительное экспонирование излучением с интенсивностью более 10 Вт/см^2 приводит к плавлению поверхности материала с образованием линзо-подобной неоднородности. При увеличении интенсивности выше $1 \times 10^3 \text{ Вт/см}^2$, в зоне облучения, по-видимому за счёт абляции поверхности образца, формируется углубление, фотография которого представлена на врезке рис.1.4а. Таким образом, при сканировании вдоль заданной траектории экспонирующего пучка с интенсивностью $> 1 \times 10^3 \text{ Вт/см}^2$ возможно

создавать рельеф на поверхности материала, который может служить основой для дифракционно-оптических элементов (ДОЭ).

Следствием уменьшения коэффициента поглощения на длине волны λ_M при экспонировании, является увеличение глубины проникновения (l_{λ_M}) модифицирующего излучения внутрь исследуемого материала. На врезке рисунка 1.4б представлены, соответствующие дозе экспозиции 50 и 900 Дж/см², фотографии люминесценции исследуемого образца под действием модифицирующего излучения. На рисунке 1.4б представлена измеренная по сигналу люминесценции зависимость глубины проникновения модифицирующего излучения по уровню e^{-2} от времени экспозиции образца ПММА+AntBF₂. Из этих данных видно, что при дозе экспозиции меньше 50 Дж/см² модифицирующее излучение не воздействует на слои фоторегистрирующего материала, находящиеся на глубине больше чем 0.4 мм. При рекомендуемой дозе экспозиции $E_{x0} \sim 2 \times 10^3$ Дж/см² глубина проникновения приближается к $L_{opt} \sim 1.1$ мм. Таким образом, эти данные с одной стороны указывают на возможность управления эффективной толщиной записываемых в исследуемом материале оптических элементов, а с другой они говорят об ограничении (~ 2 мм) оптической толщины таких элементов. Глубина проникновения считывающего в фазовом режиме излучения оказывается значительно больше и согласно спектрам поглощения составляет 25 мм и 40 мм для длин волн 532 и 633 нм соответственно.

При исследовании зависимости $\alpha(E_x)$ для длин волн 532 и 632.8 нм в схеме установки, показанной на рис.1.3, используются соответствующие источники считывающего излучения (2) и (3). При помощи зеркал (4), (6) и светоделительного кубика (8) их излучение направляется на экспонированную область образца (11). После этого при помощи призмы (12) происходит разделение прошедшего через образец пучка (П) на пучки (П₂) и (П₃) с длинами волн 532 и 632.8 нм, и детектирование их фотоприёмниками (14) и (15). На рис.1.4а показаны измеренные таким образом зависимости коэффициента

поглощения исследуемого материала на длинах волн 532 и 632.8 нм (кривые 2 и 3, соответственно) от величины экспозиции его модифицирующим излучением. Видно, что экспонирование материала приводит к некоторому $\sim 0.2 \text{ см}^{-1}$ увеличению коэффициента поглощения на длинах волн 532 и 633 нм. Как показывают эксперименты, облучение исследуемого материала излучением с такими длинами волн не приводит к его фотомодификации. При этом малое поглощение $\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$ в диапазоне длин волн 532 – 900 нм обеспечивает высокую лучевую прочность материала за счёт малой диссипации энергии излучения, что позволяет ему выдерживать непрерывное излучение с интенсивностью $\sim 1 \times 10^5 \text{ Вт/см}^2$ без разрушения (расплавления).

Выше было показано, что для диапазона длин волн от 475 до 900 нм запись амплитудных дифракционных элементов не целесообразна, поскольку разница между коэффициентами поглощения экспонированного и не экспонированного материалов становится в этом диапазоне весьма незначительной. Однако, как выяснилось, в данном спектральном диапазоне происходит изменение показателя преломления исследуемого материала, что предполагает возможность оптической записи в нем структур показателя преломления [131 – 135]. На рис. 1.4в представлена, полученная с использованием стандартного рефрактометра Аббе [136], экспериментальная зависимость показателя преломления (ПП) материала (на длине волны ≈ 590 нм) от величины его экспозиции модифицирующим излучением с длиной волны ~ 406 нм. Видно, что показатель преломления не экспонированного материала составляет $n_0 \sim 1.495$. С ростом экспозиции наблюдается уменьшение показателя преломления, который достигает минимального значения $n_{\min} \sim 1.4944$ при $E_x \sim 2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$. При этом, как видно, указанный уровень экспозиции обеспечивает изменение величины показателя преломления равное $\Delta n \sim -6 \times 10^{-4}$.

Стоит отметить, что характер полученной зависимости аналогичен характеру зависимости $n(E_x)$ для других фоторегистрирующих материалов на

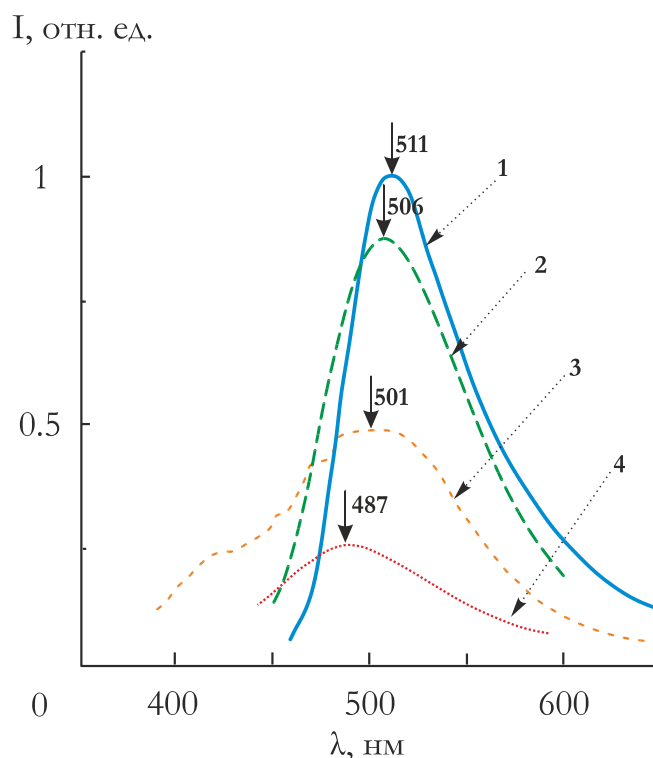


Рисунок 1.5. Спектры люминесценции: кривая 1 – для неэкспонированного ПММА+ AntBF₂; кривые 2 и 3 для экспонированного ПММА+ AntBF₂ до уровня экспозиции 1×10^2 и 7×10^2 Дж/см², соответственно; кривая 4 – для фотодимера DiAntBF₂

основе производных антрацена, для которых так же наблюдается уменьшение показателя преломления вследствие уменьшения молекулярной рефракции при фотодимеризации [103]. Измеренная при помощи рефрактометра дисперсионная кривая для экспонированного материала показывает, что фотоиндуцированное изменение показателя преломления примерно одинаково в диапазоне длин волн 500 – 700 нм. Таким образом, в исследуемом материале возможна запись структур показателя преломления излучением с длиной волны ~406 нм при считывании их в фазовом режиме светом с длиной волны от 500 до 700 нм.

Для выяснения природы фотохимических процессов, происходящих в исследуемом полимерном материале, были измерены его спектры фотолюминесценции до и после экспонирования модифицирующим излучением до уровня экспозиции 1×10^2 и 7×10^2 Дж/см², которые представлены

на рис.1.5 кривыми 1 – 3, соответственно. Для сравнения на этом же рисунке кривой 4 представлен спектр люминесценции фотодимера (DiAntBF_2). Видно, что вследствие экспонирования полоса люминесценции исходного материала (кривая 1) гипсохромно смещается в область, где наблюдается максимум люминесценции фотодимера AntBF_2 . Такое смещение, по-видимому, можно объяснить тем, что облучение исследуемого полимерного материала излучением с длиной волны 406 нм приводит к фотодимеризации в нём фотоактивной добавки AntBF_2 , как наблюдалось в жидких растворах и чистых кристаллах AntBF_2 [112].

Таким образом, в данном разделе представлены результаты экспериментального исследования процессов модуляции оптических характеристик полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора под воздействием непрерывного лазерного излучения. Исследованы спектры поглощения и люминесценции данного материала. Показано, что ПММА+ AntBF_2 обладает фоточувствительностью к свету с длиной волны 406 нм. Показано, что экспонирование исследуемого материала светом с длиной волны 406 нм приводит к фотодимеризации фотоактивной добавки AntBF_2 в исследуемом материале. Это приводит к изменению его коэффициента поглощения в диапазоне длин волн от 300 до 900 нм и показателя преломления в диапазоне от 500 до 700 нм. При этом рекомендуемая доза экспозиции составляет $E_{x0} \sim 2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$, которая обеспечивает значительное изменение коэффициента поглощения и показателя преломления исследуемого материала наряду с высокой крутизной зависимостей $\alpha(E_x)$ и $n(E_x)$. Показано, что при рекомендуемой дозе экспозиции в диапазоне длин волн 300 – 475 нм характерно фотоиндуцированное изменение коэффициента поглощения равное $\Delta\alpha_{406} \sim 70 \text{ см}^{-1}$, что говорит о возможности записи амплитудных оптических элементов. При этом в диапазоне длин волн 500 – 700 нм модуляция коэффициента поглощения невелика $\Delta\alpha_{633} \sim 0.2 \text{ см}^{-1}$, однако существует модуляция показателя

преломления, величина которого достигает $\Delta n \sim -6 \times 10^{-4}$ (при $E_x = E_{x0}$). Это указывает, на перспективность использования диапазона длин волн 500 – 700 нм для фазового считывания записанных оптических элементов. Установлено, что оптимальная интенсивность модифицирующего излучения при экспонировании материала лежит в диапазоне от 0.1 до 10 Вт/см². При этом показано, что при увеличении дозы экспозиции возрастает глубина проникновения модифицирующего излучения внутрь ПММА+AntBF₂, и достигает $l_{\lambda m} \sim 1.1$ мм при рекомендуемом уровне экспозиции E_{x0} . Установлено, что средняя глубина проникновения считывающего излучения с длиной волны от 500 до 700 нм составляет величину не менее 1 см.

1.2. Частотно-контрастная характеристика полиметилметакрилата, допированного AntBF₂

В первом разделе главы 1 показано, что полимерный материал на основе антраценоилацетоната дифторида бора (AntBF₂) обладает фоточувствительностью к свету с длиной волны ~406 нм. Облучение таким светом приводит к изменению коэффициента поглощения и показателя преломления материала. При этом в спектральном диапазоне от 300 до 475 нм исследуемый материал проявляет себя в качестве амплитудной фоторегистрирующей среды для записи оптических структур, а в диапазоне от 500 до 700 – в качестве фазовой. С практической точки зрения более интересным является второй диапазон длин волн, в котором наличие фотоиндуцированной добавки к показателю преломления сочетается с низким поглощением материала (<1 см⁻¹). В этом диапазоне возможно считывание с низкими потерями структур показателя преломления, например фазовых голографических решёток [137 – 139] или других элементов фотоники и интегральной оптики [140 – 145]. Известно, что оптические характеристики

записанных фазовых дифракционно-оптических элементов (ДОЭ), определяются не только, исследованной в предыдущем разделе, зависимостью величины показателя преломления фоторегистрирующего материала от уровня экспозиции, но и свойствами фазового отклика среды при воздействии неоднородного оптического поля. Эти свойства задаются частотно контрастной характеристикой (ЧКХ), результаты исследования которой для фоторегистрирующего материала ПММА+AntBF₂ и будут представлены в настоящем разделе.

В случае фазовой регистрации ЧКХ характеризует изменение амплитуды модуляции показателя преломления n_1 исследуемого фоторегистрирующего материала в зависимости от пространственной частоты (Ω), регистрируемой в нём гармонической фазовой решётки. Последняя записывается в объёме исследуемого материала при экспонировании его светом, интенсивность которого в пространстве распределена по закону (ко)синуса. При этом, вследствие нелинейной зависимости показателя преломления от величины экспозиции (рис.1.4в), наряду с основной решёткой с пространственной частотой Ω так же формируются и гармоники с кратными величине Ω пространственными частотами. Тем не менее, согласно оценкам приведённым на основании данных рис. 1.4в для случая когда доза экспозиции не превышает рекомендованного уровня $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3$ Дж/см², амплитуды высших гармоник незначительны, т.е. реализуется квази-линейный режим регистрации. Чтобы обеспечить равномерное распределение ПП регистрируемой решётки по её глубине, толщина образца ПММА + AntBF₂ выбирается равной 1 мм, т.е. меньше глубины проникновения экспонирующего излучения при $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3$ Дж/см², что следует из рисунка 1.4б. В этом случае, согласно данным литературы [146, 147], можно считать, что оптическая толщина решётки L_0 определяется толщиной образца, т.е. $L_0 \approx L$. Для формирования синусоидального оптического поля с пространственной частотой от 1 до 30 лин/мм в настоящей работе используются маски с периодическим рельефом показателя

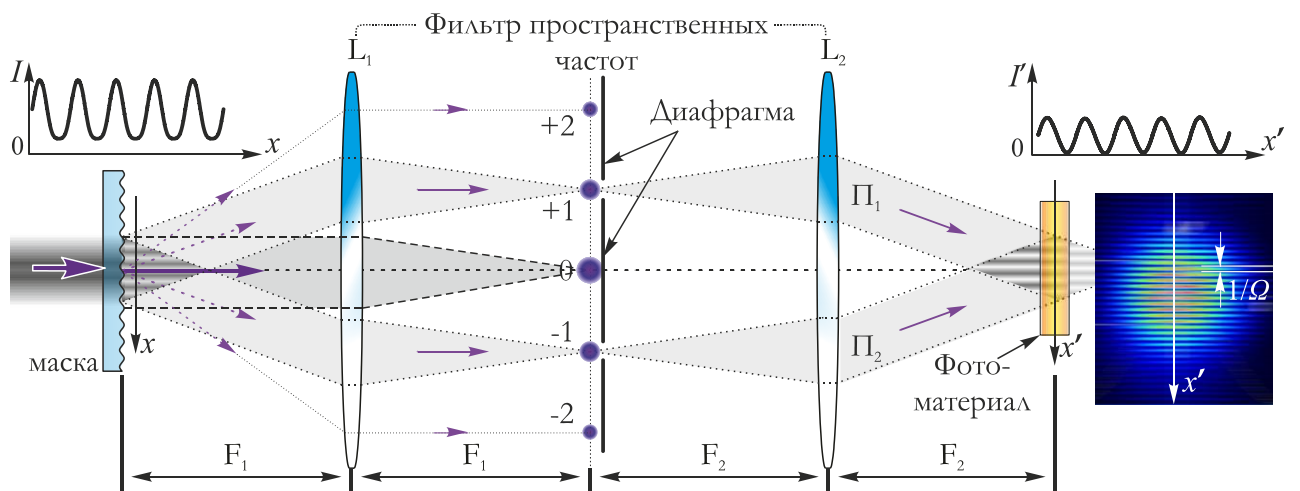


Рисунок 1.6. Схема записи низкочастотных дифракционных решёток с применением фазовой маски. На врезке представлено, полученное при помощи ПЗС профилометра, изображение регистрируемого поля в плоскости OX'

преломления. Такой подход является стандартным и хорошо отработанным для формирования низкочастотных дифракционных решеток [148]. Количество оптических элементов схемы регистрации решёток при использовании такого подхода сводится к минимуму, что повышает вибростабильность установки и облегчает её настройку. Используемая в настоящей работе схема записи синусоидальных низкочастотных решёток с применением фазовой маски представлена на рисунке 1.6. Пучок света с длиной волны ~ 406 нм падает на маску, в качестве которой используется стандартная фазовая дифракционная решётка, и в дальнейшем направляется в плоскость наблюдения OX , в которой формируется периодическое распределение поля. Из-за несовершенства решётки, распределение такого поля может быть не гармоническим, поэтому для создания поля с синусоидальным распределением используется фильтр пространственных гармоник [138, 148, 149], который представляет собой систему линз L_1 и L_2 и диафрагму, находящуюся в Фурье плоскости (Рис.1.6). Эта диафрагма пропускает +1 и -1 порядки дифракции, которые проходя через линзу L_2 образуют скрещенные когерентные пучки Π_1 и Π_2 (Рис.1.6). Вследствие интерференции этих пучков в плоскости наблюдения OX' формируется высококонтрастное гармоническое поле, пространственная

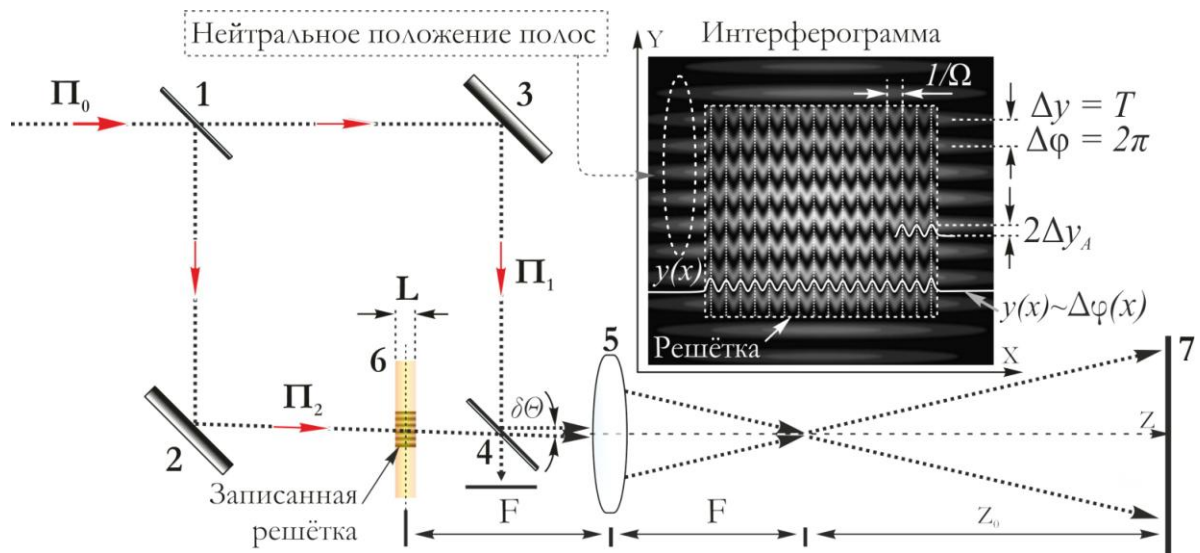


Рисунок 1.7. Схема экспериментальной установки для измерения амплитуды модуляции показателя преломления низкочастотных решёток. 1, 4 – светоделительные пластины, 2, 3 – зеркала, 5 – объектив, 6 – исследуемый образец, 7 – плоскость наблюдения. На врезке представлена интерферограмма решётки в режиме полос конечной ширины

частота которого Ω_0 задаётся в пределах от 1 до 50 лин/мм за счёт подбора периода штрихов используемой фазовой маски Λ_m и отношения фокусных расстояний F_1 и F_2 используемых линз. Далее полученное поле направляется на исследуемый фоторегистрирующий материал, в котором формируется периодическая решётка показателя преломления, профиль которого в первом приближении представляется в виде

$$n(x) = n_0 + n_1 \sin(2\pi\Omega x), \quad (1.2.1)$$

где n_0 – средний показатель преломления, n_1 – амплитуда модуляции ПП, Ω – пространственная частота записанной решётки, при этом $n_0 + n_1$ – показатель преломления, не экспонированного материала.

Измерение амплитуды модуляции показателя преломления записанной решётки производится с использованием интерферометра Маха-Цендера [125, 150], схема которого представлена на рис.1.7. Расширенный когерентный пучок света Π_0 He-Ne лазера (с длиной волны $\lambda_u = 632.8$ нм) разделяется светоделительной пластиной (1) образуя опорный Π_1 и объектный Π_2 пучки

одинаковой интенсивности, которые сводятся пластиной (4) на экране (5) образуя при этом интерференционную картину в виде параллельных полос. Для обеспечения высокого контраста этих полос разность хода между плечами интерферометра Π_1 и Π_2 выбирается такой, чтобы она была намного меньшей длины когерентности используемого лазера. Период полос T интерферометра задаётся углом свода пучков Π_1 и Π_2 , регулируемым при помощи юстировки зеркала (3) и светоделительной пластины (4). На выходе из интерферометра с помощью объектива (5) формируется увеличенное изображение сечения светового пучка. В случае когда интенсивности пучков Π_1 и Π_2 равны и коэффициент увеличения объектива равен единице на экране наблюдаются интерференционная картина полос конечной ширины, распределение интенсивности которой описывается соотношением

$$I(x, y) = 2I_0 \left(1 + \cos \left[\frac{2\pi}{\lambda_u} 2 \sin \left(\frac{\delta\Theta}{2} \right) y + \Delta\varphi(x, y) \right] \right), \quad (1.2.2)$$

где $I_0 = I_1 = I_2$ – интенсивность света в одном плече, λ_u – рабочая длина волны интерферометра, $\delta\Theta$ – угол свода пучков Π_1 и Π_2 , $\Delta\varphi(x, y)$ – добавочная разность фаз вносимая исследуемым объектом б. В отсутствие исследуемого образца величина $\Delta\varphi(x, y)$ оказывается равной нулю, и интерференционная картина принимает вид полос расположенных с периодом $T = \lambda_u / 2 \sin[\delta\Theta/2]$ (нейтральное положение полос на врезке рис.1.7). В случае когда в объектное плечо Π_2 интерферометра помещена исследуемая решётка, добавочная разность фаз, как это следует из выражения (1.2.1), будет описываться выражением

$$\Delta\phi = \left[\frac{2\pi}{\lambda_u} (n_0 - 1) + \frac{2\pi}{\lambda_u} n_1 \sin(2\pi\Omega x) \right] L, \quad (1.2.3)$$

где L – толщина образца, n_1 – амплитуда модуляции показателя преломления решётки, Ω – пространственная частота модуляции ПП. Как видно из выражений (1.2.2) и (1.2.3) запись гармонической решётки в исследуемом материале приводит к синусоидальному искривлению полос по закону

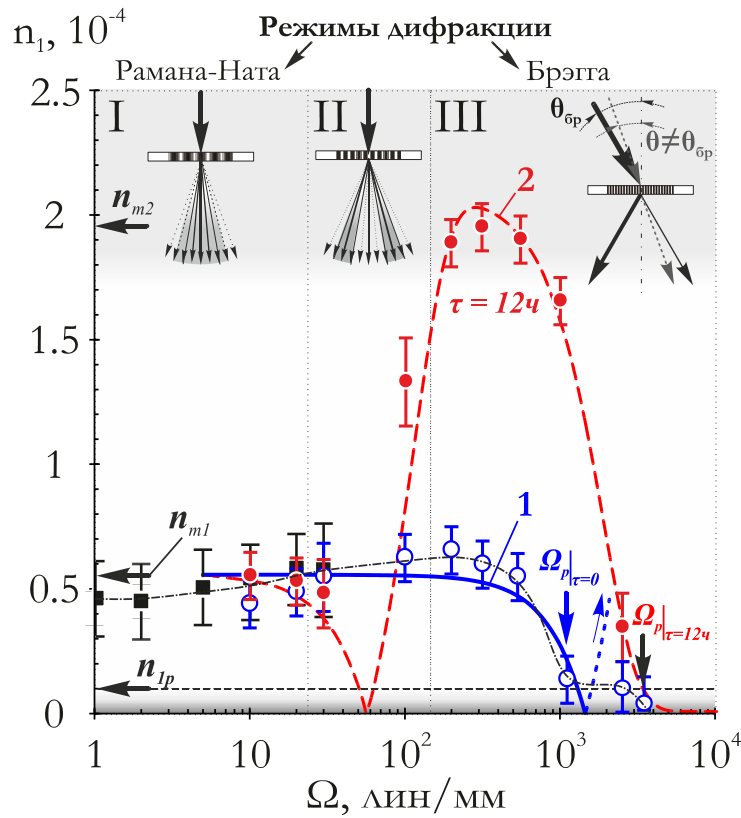


Рисунок 1.8. Частотно-контрастная характеристика материала ПММА+1%AntBF₂: маркеры ■ и ○ показывают экспериментальные значения $n_1(\Omega)$, полученные в момент “сразу после записи решёток” при помощи интерферометрического и голографического методов, соответственно; экспериментальная зависимость $n_1(\Omega)$ полученная после постэкспозиционной выдержки решёток в течение 8 ч при температуре 75°С показана маркером ●. Расчётные зависимости $n_1(\Omega)$ для случаев “сразу после записи” и после постэкспозиционной выдержки (8 ч) показаны кривыми 1 и 2, соответственно. На врезках I, II и III показаны используемые схемы считывания тонких, промежуточного типа и толстых решёток при определении величины n_1 голографическим методом

$y(x) = \frac{T}{\lambda_u} n_1 \sin(2\pi\Omega x)L$. Из этого следует, что амплитуда модуляции ПП (n_1) может быть найдена исходя из результатов измерения амплитуды отклонения полос $\Delta y_A = \frac{Tn_1L}{\lambda_u}$ от нейтрального положения, как это показано на врезке рисунка 1.7.

На рис.1.8 точками ■ представлены результаты измерения величины n_1 в зависимости от пространственной частоты записанных решёток. Из этого рисунка видно, что амплитуда модуляции показателя преломления остаётся

примерно постоянной при увеличении пространственной частоты решёток и составляет $n_I \sim 5 \times 10^{-5}$.

Погрешность измеренной таким образом амплитуды модуляции ПП ограничивается неопределённостью при нахождении амплитуды отклонения Δu_A , которая в наших экспериментах составляет $\sim \Lambda/10$. При исследовании решёток толщиной 1 – 2 мм это соответствует погрешности определения величины $\delta n_I \sim 2 \times 10^{-5}$. Латеральное разрешение используемой схемы интерферометра определяется разрешением объектива (5) и составляет ~ 3 мкм, что не позволяет обеспечить указанную выше погрешность ($\delta n_I \sim 2 \times 10^{-5}$) при измерении амплитуды модуляции показателя преломления в случае записи решёток с пространственной частотой выше 30 лин/мм. Поэтому, для определения частотно-контрастной характеристики решёток с пространственными частотами выше 30 лин/мм используются косвенные методы [151 – 155], которые заключаются в расчёте амплитуды модуляции ПП из результатов обработки формируемых решётками картин дифракции.

Для записи решёток с пространственными частотами от 10 до 3500 лин/мм в настоящей работе используются интерференционная схема, представленная на рис. 1.9. Хотя амплитуда модуляции ПП для диапазона пространственных частот от 10 до 50 лин/мм уже была измерена при помощи описанного выше интерферометрического метода, мы включили этот диапазон в эксперимент с двух-пучковой схемой записи, чтобы иметь возможность сравнивать результаты двух подходов. Излучение непрерывного лазера (1) с длиной волны $\lambda_M \approx 406$ нм фильтруется (11), разделяется на два пучка P_1 и P_2 равной интенсивности и затем сводится под углом 2θ в образце (12), в котором под действием интерференционного поля этих пучков записывается голографическая решётка (ГР). Перед записью решёток проводится контроль контраста регистрируемого поля. Для этого в место образца устанавливается объектив с высокой числовой апертурой $NA = 0.8$, при помощи которого в плоскости наблюдения (15) строится увеличенное изображение полос

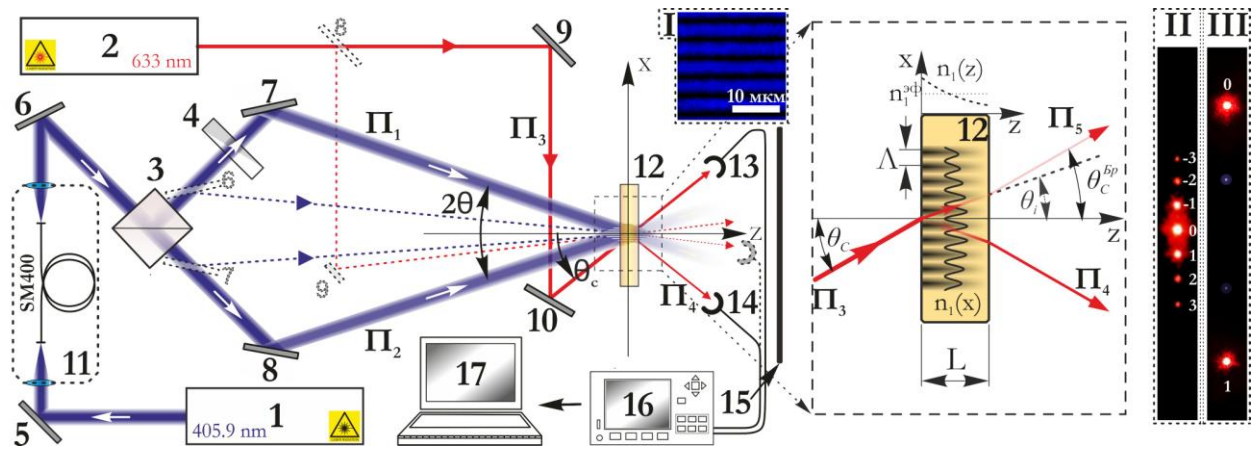


Рисунок 1.9. Схема экспериментальной установки для записи и считывания фазовых решёток: 1, 2 – лазерные источники с длинами волн излучения 405.9 и 632.8 нм, соответственно, 3 – светоделительный куб, 4 – переменный светофильтр, 5-10 – зеркала, 11 – пространственный фильтр, 12 – фоторегистрирующая среда, 13,14 – фотоприемники, 15 – плоскость наблюдения, 16 – измеритель мощности, 17 – компьютер. На врезке I представлено, сделанное при помощи ПЗС-профилометра, изображение записывающего пучка с $\Omega \sim 500$ лин/мм. На врезках II и III показана фотография дифракции считывающего пучка Π_4 для случая записи решёток с пространственной частотой 10 и 500 лин/мм соответственно

интерференции пучков Π_1 и Π_2 . Это изображение регистрируется ПЗС-профилометром и затем при помощи переменного светофильтра (4) и перемещения зеркал (6) и (7) устанавливается контраст регистрируемого поля равный $m \sim 0.8$. На врезке I рисунка 1.9 представлено полученное при помощи ПЗС-профилометра увеличенное изображение поля интерференции скрещенных пучков Π_1 и Π_2 . Числовая апертура используемого объектива позволяет сводить записывающие пучки под углом не более 45 градусов, что, согласно приведённому в работе [157] выражению $\Omega = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda_M}$, обеспечивает возможность контроля контраста регистрируемого поля с пространственной частотой не более 3500 лин/мм.

При записи ГР суммарная интенсивность пучков Π_1 и Π_2 не превышает $I_0 \sim 10$ Вт/см², что как показано в разделе 1.1 гарантирует исследуемый материал от лучевого разрушения (расплавления). Измеренное нами среднее время

стабильности интерференционного поля записывающих пучков, обеспечиваемое принятыми мерами по изолированию установки от флуктуаций температуры и других факторов окружающей среды, составляет $\tau_0 \sim 10$ мин. Достижение рекомендованного уровня экспозиции материала $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3$ Дж/см² при указанной выше средней интенсивности пучков Π_1 и Π_2 и $I_0 \sim 10$ Вт/см² достигается за время ~ 3.5 мин, что как видно обеспечивает требование по стабильности установки. Считывание решёток осуществляется светом He-Ne лазера (пучок Π_3). При этом перемещение и поворот зеркал (9) и (10) позволяет варьировать в диапазоне от 0° до $\sim 90^\circ$ угол падения θ_c считывающего излучения на образец, как показано на рис.1.9. Длина волны считывающего излучения (λ_c) лежит в окне прозрачности (см. рис.1.2) исследуемого фоторегистрирующего материала, поэтому такое считывание не влияет на процесс записи решётки. В результате считывания решёток при помощи фотоприёмника (13) происходит измерение мощности (P_1) дифрагирующего в первый порядок излучения (пучок Π_4). Мощность падающего (P_0) на образец пучка Π_3 измеряется фотоприёмником (13) при отсутствии исследуемого образца (12).

В случае, когда пространственная частота записанных решёток $\Omega < 25$ лин/мм в плоскости наблюдения (15) картины дифракции возникает большое количество световых пятен, соответствующих различным порядкам дифракции, как это показано на врезке II Рис. 1.9. Такая картина характерна для режима дифракции тонкой решётки Рамана-Ната [156]. Эффективность первого порядка дифракции ($\eta_1 = P_1/P_0$) в этом случае согласно работам [138, 158, 159] определяется следующим выражением

$$\eta_{P_1} = J_1^2(2\gamma), \quad (1.2.6)$$

где J_1 – функция Бесселя 1-ого порядка, $\gamma = \frac{\pi n_1 L}{\lambda_c \cos(\theta_i)}$ – коэффициент модуляции, θ_i – половина угла дифракции внутри материала, n_1 – амплитуда модуляции показателя преломления, L – толщина образца (рис.1.9).

Решётки с пространственными частотами $\Omega > 100$ лин/мм являются оптически толстыми и для них характерен режим дифракции Брэгга [160]. При дифракции света на таких решётках происходит интерференционное усиление одного дифракционного максимума за счёт ослабления высших порядков дифракции. Картина дифракции на решётке с пространственной частотой 500 лин/мм представлена на врезке III рис.1.9. Эффективность первого порядка дифракции в этом случае хорошо описывается, известным из теории связанных волн [137], выражением

$$\eta_{\text{бр } 1} = \frac{\sin^2 \left(\sqrt{\gamma^2 + \xi^2} \right)}{\left(1 + \frac{\xi^2}{\gamma^2} \right)}, \quad (1.2.7)$$

где $\gamma = \frac{\pi n_1 L}{\lambda_c \cos(\theta_i)}$ – коэффициент модуляции, $\xi = \frac{L}{2 \cos(\theta_i)} \left[\frac{2\pi}{\Lambda} \sin(\theta_i) - \frac{\pi\lambda}{\Lambda^2 n_0} \right]$, n_0

– средний показатель преломления решётки, Λ – период решётки (рис.1.9). Из выражения (1.2.7) видно, что дифракционная эффективность решёток с пространственными частотами больше 100 лин/мм зависит от угла их считывания θ_i . При этом максимальная эффективность дифракции наблюдается для определённого угла считывания $\theta_i = \theta_i^{\text{бр}}$, при котором параметр ξ становится равным нулю. Угол $\theta_i^{\text{бр}}$ удовлетворяет условию Вульфа-Брэгга

$\sin(\theta_i^{\text{бр}}) = \frac{\lambda_c}{2 n_0 \Lambda}$ [137] и связан с углом считывания θ_c законом Снелиуса

$n_0 \sin(\theta_i^{\text{бр}}) = \sin(\theta_c^{\text{бр}})$. Из выражения (1.2.7) видно, что при соблюдении условия Брэгговского резонанса $\theta_c = \theta_c^{\text{бр}}$ зависимость эффективности решёток в первый дифракционный максимум от амплитуды модуляции ПП определяется следующим выражением

$$\eta_{\text{бр } 1} = \sin^2 \left(\frac{\pi n_1 L}{\lambda_c \cos(\theta_i^{\text{бр}})} \right) = \sin^2(\gamma). \quad (1.2.8)$$

На основании этого выражения с использованием экспериментальных данных о величине $\eta_{\text{Бр } 1}$ вычисляется амплитуда модуляции ПП решёток с пространственными частотами выше 100 лин/мм.

Когда пространственная частота решёток находится в диапазоне от 25 до 100 лин/мм в плоскости (15) (рис.1.9) наблюдается переходный режим дифракции. При этом так же, как и в случае дифракции на тонкой решётки, наблюдается большое количество дифракционных максимумов, интенсивность которых зависит от угла считывания и максимальна при угле $\theta_{\text{р-Бр}} = \arcsin \left(\frac{\lambda_c b}{2\Lambda} \right)$, где b – порядок дифракции. В этом случае аналитическое

выражение для зависимости $\eta(E)$ неизвестно, однако интуитивно понятно, что величина дифракционной эффектности будет лежать между значениями, полученными при помощи выражений для тонких (1.2.6) и толстых (1.2.8) решёток. Причём, поскольку амплитуда модуляции показателя преломления исследуемого материала невелика ($n_1 \sim 0.5 \times 10^{-4}$ согласно кривой 1 рисунка 1.8), то результаты вычисления величины n_1 в соответствии с этими выражениями совпадают в пределах погрешности 5%. В этом случае вычисление величины n_1 осуществляется как среднее арифметическое результатов полученных при помощи выражений (1.2.6) и (1.2.8).

На рисунке 1.8 точками \circ показана зависимость амплитуды модуляции показателя преломления решёток от пространственной частоты вычисленная по экспериментально полученным данным дифракционной эффектности. Из сравнения этих точек с точками \blacksquare этого рисунка видно, что проведённые косвенным методом измерения хорошо согласуются с результатами, полученными интерферометрическим методом. Из представленных экспериментальных данных \blacksquare и \circ видно, что в диапазоне пространственных частот 1 – 500 лин/мм амплитуда модуляции показателя преломления составляет $n_{m1} \sim 0.5 \times 10^{-4}$. Для решёток с пространственными частотами выше 500 лин/мм наблюдается уменьшение величины n_1 до $n_{1p} \sim 0.1 \times 10^{-4}$ при $\Omega_0 =$

1000 лин/мм. Такая пространственная частота и определяет разрешающую способность исследуемого материала. Стоит отметить, что для решёток с пространственной частотой, лежащей в окрестности 2500 лин/мм, наблюдается небольшое увеличение амплитуды модуляции ПП при этом дифракция считывающего излучения с эффективностью $\sim 0.1\%$ наблюдается и на решётках пространственной частотой выше 3000 лин/мм. Однако вследствие низкой дифракционной эффективности величина ошибки определения амплитуды модуляции ПП многократно увеличивается, что не позволяет достоверно измерять значение фотоиндуцированного изменения добавки к показателю преломления для решёток с пространственными частотами выше 2500 лин/мм.

Таким образом, в данном разделе экспериментально исследована частотно-контрастная характеристика полимерного фоторегистрирующего материала на основе матрицы полиметилметакрилата допированного антраценоилацетоната дифторида бора. Экспериментально показано, что сразу после записи фазовых дифракционных решёток максимальная амплитуда модуляции показателя преломления практически постоянна в широком диапазоне пространственных частот от 10 до 500 лин/мм и составляет $n_{Im1} \sim 0.5 \times 10^{-4}$. Разрешающая способность, измеренная по уровню $n_{Imin} \sim 0.1 \times 10^{-4}$ составила 1000 лин/мм.

1.3. Диффузионные механизмы оптимизации оптических свойств полиметилметакрилата, допированного AntBF₂ при записи фазовых голографических решёток

В предыдущем разделе было показано, что амплитуда модуляции показателя преломления исследуемого материала не слишком велика и соответственно не превышает $\sim 0.5 \times 10^{-4}$ при рекомендуемом уровне экспозиции $E_{x0} \sim 2 \times 10^3$ Дж/см². Для решёток, записанных в образцах

исследуемого материала толщиной $L = 1$ мм, это соответствует дифракционной эффективности менее 10% в режиме дифракции Брэгга. При этом разрешающая способность оказывается не выше 1000 лин/мм. В этой связи представляется актуальным поиск путей увеличения амплитуды модуляции показателя преломления и разрешающей способности исследуемого фоторегистрирующего материала при записи голографических решёток.

Известно, что для решеток, записанных в полимерных фоторегистрирующих материалах, возможно постэкспозиционное изменение амплитуды фазовой модуляции за счет локального изменения химического состава, формирования поверхностного рельефа, либо за счёт диффузии молекул как фотопродукта, так и оставшихся невозмущёнными молекул [161 – 168]. Согласно данным, представленным в работе [112], фотоактивная добавка AntBF_2 и её фотодимер DiAntBF_2 являются химически стабильными при температурах ниже 190°C и не взаимодействуют с полимерной матрицей ПММА. Формирование поверхностных рельефов, во время и после голографической записи решёток, экспериментально также не обнаружено. Это предполагает возможность реализации только диффузионного механизма постэкспозиционного изменения показателя преломления в исследуемом материале.

Рассмотрим влияние диффузии на показатель преломления исследуемого материала после записи дифракционных решёток. При экспонировании образца в освещённой области происходит увеличение концентрации фотодимера $C_2(t)$ DiAntBF_2 и уменьшение концентрации исходного мономера $C_1(t)$ AntBF_2 . Известно, что в оптически тонком слое изменение концентрации $dC_2(t)$ фоточувствительных молекул со временем t описывается линейным дифференциальным уравнением [169]: $dC_2 = -\gamma C_2 I dt$, где I – освещённость материала при экспонировании, γ – константа пропорциональности, которая зависит от квантовой эффективности фотореакции. Согласно приведённому

уравнению, молярная концентрация молекул AntBF₂ со временем экспонирования убывает экспоненциально

$$C_1(t) = C_0 e^{-\gamma t}, \quad (1.3.1a)$$

где C_0 – начальная концентрация AntBF₂. При этом концентрация фотодимера DiAntBF₂ возрастает

$$C_2(t) = C_0(1 - e^{-\gamma t}). \quad (1.3.1б)$$

Показатель преломления материала в экспонированной области связан с концентрациями $C_1(t)$ и $C_2(t)$ формулой Лорентц-Лоренца [125]

$$\frac{n^2(t) - 1}{n^2(t) + 2} = R_1 C_1(t) + R_2 C_2(t) + R_3 C_3, \quad (1.3.2)$$

где R_1, R_2, R_3 – соответственно, молярные рефракции AntBF₂, DiAntBF₂ и ПММА, C_3 – молярная концентрация полиметилметакрилата. Подставляя (1.3.1a) и (1.3.1б) в (1.3.2) можно найти зависимость изменения показателя преломления (Δn) в освещённой области материала от времени экспозиции

$$\Delta n(t) = (n_{Ex} - n_0)(1 - e^{-\gamma t}), \quad (1.3.3)$$

где

$$n_0 = \sqrt{\frac{1 + 2C_0 R_1 + 2C_3 R_3}{1 - C_0 R_1 - C_3 R_3}}, \quad (1.3.3a)$$

$$n_{Ex} = \sqrt{\frac{1 + 2C_0 R_2 + 2C_3 R_3}{1 - C_0 R_2 - C_3 R_3}} \quad (1.3.3б)$$

– показатели преломления не экспонированного (при $t = 0$) и экспонированного до насыщения (при $t \rightarrow \infty$) материала, соответственно. На рис. 1.10 кривой 1 представлена расчётная зависимость $|\Delta n(t)|/2$ построенная с использованием выражения (1.3.3) для случая $I = 10$ Вт/см². Для примера на этом же рисунке маркером ● представлены экспериментальные данные измерения зависимости $|\Delta n(t)|/2$ для случая $I = 10$ Вт/см² (т.е. когда выполняется закон взаимозаместимости $Ex = I \times t$) взятые из рис.1.4в. Видно, что полученная расчётная зависимость достаточно хорошо соответствует эксперименту. При

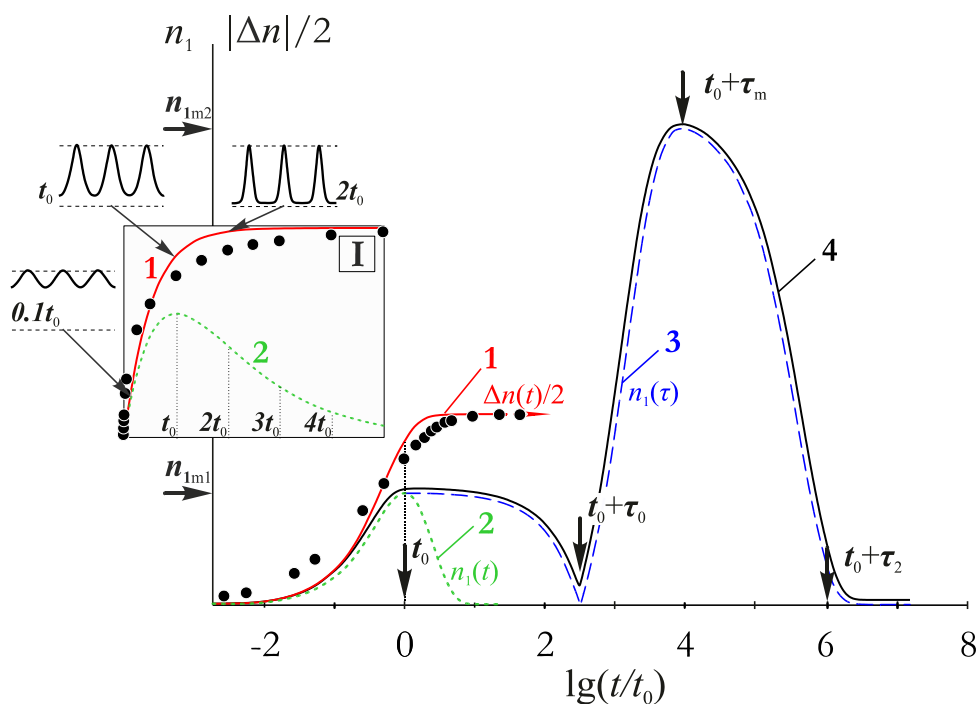


Рисунок 1.10. Расчётные зависимости величины изменения $|\Delta n|/2$ (кривая 1) и амплитуды первой гармоники n_1 распределения показателя преломления (кривые 2 - 4) от времени экспонирования (t) – кривые 1, 2 и 4 и постэкспозиционной выдержки ($t + \tau$) – кривые 3 и 4. Маркером \bullet представлены экспериментальные данные измерения зависимости $|\Delta n(t)|/2$ для случая $I = 10 \text{ Вт/см}^2$ (взяты из рис.1.4в)

этом, как видно из врезки I этого рисунка, линейный диапазон этой зависимости лежит во временном диапазоне от нуля до характерного времени $t_0 = 1/\gamma I$, при этом насыщение происходит, когда $t \sim 2t_0$. Время t_0 является оптимальным при оптической записи структур показателя преломления в исследуемом материале, и согласно экспериментальным данным представленным на рис.1.4в для случая $I = 10 \text{ Вт/см}^2$ составляет 4 мин (для других интенсивностей, лежащих в диапазоне от 1 до 10 Вт/см^2 время t_0 будет варьироваться от 4 мин до 40 мин). Поэтому в дальнейшем мы будем полагать, что процесс экспозиции завершается в момент времени t_0 .

В случае равномерного облучения материала ($\Omega = 0$), когда отсутствуют градиенты концентраций C_1 и C_2 , вклад диффузии в изменение показателя преломления материала отсутствует. Поэтому в этом случае величина Δn определяется только изменением коэффициента молярной рефракции

фотоактивных молекул вследствие фотодимеризации. При этом значения коэффициентов R_1 и R_2 можно оценить, при помощи выражений (1.3.3а) и (1.3.3б) с использованием, полученных в разделе 1.1, экспериментальных данных о начальной концентрации фотоактивной добавки (C_0) и показателе преломления экспонированной и неэкспонированной областей, при равномерном облучении исследуемого образца. Таким образом, получим, что молярная рефракция мономера равна $R_1 = 89 \text{ см}^3/\text{моль}$, а фотодимера $R_2 = 70 \text{ см}^3/\text{моль}$.

В случае записи голографических решёток (ГР) в скрещенных когерентных пучках лазерного излучения, как это показано на врезке I рис.1.11, освещённость I является гармонической функцией от координаты x вида $I(x) = I_0(1+m \cdot \cos(2\pi\Omega x))$, где I_0 – суммарная интенсивность записывающих пучков, Ω – пространственная частота, m – контраст регистрируемого поля. Освещение материала таким полем, как следует из выражения (1.3.1а) и (1.3.1б) приводит к формированию двух подрешёток, образованных распределением молекул исходной фотоактивной добавки и молекул фотопродукта (рис.1.11 врезка I). Первая – противофазная к распределению экспонирующего поля подрешётка распределения концентрации не прореагировавшего мономера AntBF_2 $C_1(x, t) = C_0 e^{-[1+m \cos(2\pi\Omega x)]\gamma I_0 t}$. Вторая – синфазная подрешётка распределения концентрации фотодимера $C_2(x, t) = C_0 (1 - e^{-[1+m \cos(2\pi\Omega x)]\gamma I_0 t})$. Как видно, из приведённых выражений профили распределения концентрации этих подрешёток не гармоничны. Однако, в случае, когда $\zeta \ll 1$, где $\zeta = m\gamma I_0 t$ (что выполняется при $I_0 t \leq E x_0$), пренебрегая членами высокого порядка по ζ , функцию $e^{-[\zeta \cos(2\pi\Omega x)]}$, можно представить в виде $[1 - \zeta \cos(2\pi\Omega x)]$. Тогда зависимости $C_1(x, t)$ и $C_2(x, t)$ принимают вид

$$C_1(x, t) = C_{10}(t) - C_{11}(t) \cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.4a)$$

$$C_2(x, t) = C_{20}(t) + C_{21}(t) \cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.4б)$$

где $C_{10}(t) = C_0 e^{-\gamma I_0 t}$, $C_{20}(t) = C_0 (1 - e^{-\gamma I_0 t})$,

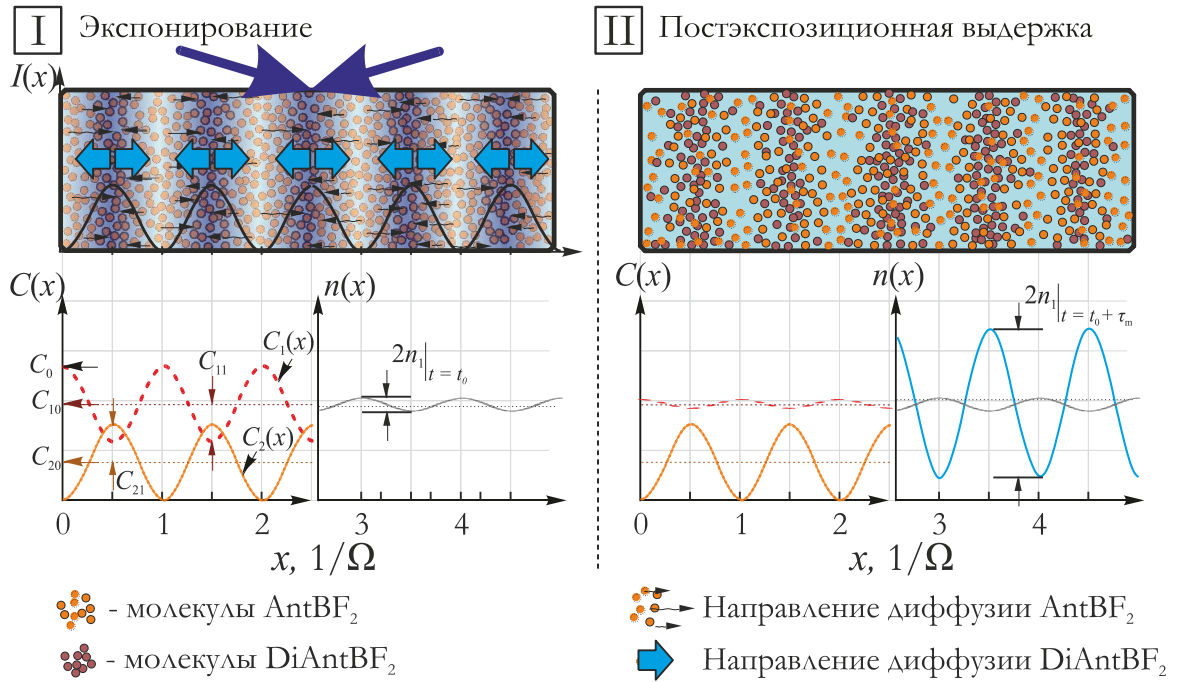


Рисунок 1.11. Схема формирования пространственного распределения показателя преломления в исследуемом материале во время (врезка I) и после (врезка II) голографической записи фазовых решёток: $C_1(x)$, $C_2(x)$ – соответственно, пространственные распределения концентраций фотоактивной добавки AntBF_2 и её фотодимера DiAntBF_2 , $n(x)$ – распределение показателя преломления

$$C_{11}(t) = C_{21}(t) = C_0 m \gamma I_0 t e^{-\gamma I_0 t} \quad (1.3.4в)$$

Из выражения (1.3.4в) видно, что полученные за счёт фотомодификации амплитуды $C_{11}(t)$ и $C_{22}(t)$ одинаковы, поэтому для них, в последующих рассуждениях, будет использоваться единое обозначение $C_\phi(t)$.

Профиль ПП $n(x, t)$ записываемой в исследуемом материале решётки, соответствующей первой гармонике распределения концентраций, запишется с использованием выражения (1.3.2) в виде

$$n^2(x, t) = \frac{1 + 2f_0(t) + 2f_1(t) \cos(2\pi\Omega x)}{1 - f_0(t) - f_1(t) \cos(2\pi\Omega x)}, \quad (1.3.5)$$

где

$$f_0(t) = R_1 C_{10}(t) + R_2 C_{20}(t) + R_3 C_3, \quad (1.3.5a)$$

$$f_1(t) = C_\phi(t)(R_2 - R_1), \quad (1.3.5б)$$

Поскольку правая часть уравнения (1.3.5) – периодическая функция, то для случая малой амплитуды модуляции $f_1 \ll f_0$ (что выполняется при малых концентрациях AntBF₂), его разумно представить в виде

$$n(x,t) \approx n_0(t) + n_1(t)\cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.6)$$

где $n_0(t)$ и $n_1(t)$ – соответственно, средний показатель преломления и его амплитуда модуляции. Подставляя (1.3.6) в (1.3.5), пренебрегая членами высоких порядков по n_1 и f_1 получим, что в процессе записи решётки амплитуда модуляции её показателя преломления изменяется по закону

$$n_1(t) = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} (R_2 - R_1) C_0 m \gamma I_0 t e^{-\gamma I_0 t}. \quad (1.3.7)$$

Используя (1.3.4в) выражение (1.3.7) можно переписать в следующем виде

$$n_1(t) = n_\delta(t) - n_m(t), \quad (1.3.7a)$$

где

$$n_\delta(t) = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} R_2 C_\phi(t) \quad (1.3.7б)$$

– амплитуда модуляции показателя преломления подрешётки фотодимера DiAntBF₂,

$$n_m(t) = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} R_1 C_\phi(t) \quad (1.3.7в)$$

– амплитуда модуляции ПП подрешётки мономера AntBF₂,

$$n_0(t) = \sqrt{\frac{1 + 2f_0(t)}{1 - f_0(t)}} \quad (1.3.7г)$$

– средний показатель преломления.

На рис.1.10 кривой 2 представлена, построенная с использованием выражения (1.3.7), расчётная зависимость амплитуды (n_1) первой гармоники пространственного распределения ПП для голографической решётки с $\Omega = 200$ лин/мм от времени (t) её записи, построенная для случая, когда контраст регистрируемого интерференционного поля равен единице ($m = 1$). Из

сравнения кривых 1 и 2 этого рисунка видно, что в начале экспозиции, как это и следует ожидать, значение амплитуды равно $n_1 = \Delta n/2$. Однако с течением времени амплитуда n_1 первой гармоники достигает максимального значения

$$n_{1_{m1}} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} (R_2 - R_1) C_0 e^{-1} m, \quad (1.3.7д)$$

которое несколько меньше, чем $\Delta n/2$. Причём это происходит в момент времени

$$t_0 \sim 1/\gamma I_0 = Ex_0/I_0, \quad (1.3.7е)$$

который, как показано выше, ограничивает диапазон линейности кривой $|\Delta n(t)|/2$. При выходе из линейного диапазона ($t > t_0$) дальнейшее экспонирование приводит к монотонному уменьшению амплитуды n_1 до нуля. Этот эффект обусловлен появлением вкладов от высших гармоник в распределение показателя преломления и искажением гармонического профиля записываемой решётки (как это показано, на врезке I рис.1.10)

После завершения процесса оптической записи (при $t > t_0$) амплитуда модуляции показателя преломления решёток не остаётся постоянной, а изменяется со временем за счёт диффузионного массопереноса молекул AntBF_2 и DiAntBF_2 вследствие отличных от нуля градиентов C_1 и C_2 (как это схематично показано, на рис. 1.11). Естественно, что диффузия молекул имеет место и во время экспонирования. Однако вначале будем считать, что диффузия не влияет на процесс оптической записи решётки и проявляется только в постэкспозиционный период, сразу после завершения экспонирования. Это приближение будет работать достаточно хорошо, если время t_0 при фотоиндуцированном формировании решёток показателя преломления будет значительно меньше характерного времени τ_0 изменения ПП за счёт диффузии.

В одномерном случае процессы диффузии подрешёток распределения концентраций C_1 и C_2 описывается при помощи следующих уравнений [170]

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = D_1 \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (1.3.8а)$$

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = D_2 \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (1.3.8б)$$

где τ – время диффузии, D_1 и D_2 – коэффициенты диффузии AntBF₂ и DiAntBF₂, соответственно. Поскольку размер молекул мономера AntBF₂ значительно меньше размеров молекул фотодимера DiAntBF₂ [112, 171], их коэффициенты диффузии (D_1) и (D_2) будут различны, причём коэффициент диффузии D_1 должен быть значительно больше чем коэффициент D_2 . Таким образом, в дальнейших рассуждениях мы будем полагать, что выполняется следующее условие

$$D_1 \gg D_2. \quad (1.3.8г)$$

В выражениях (1.3.8) предполагаем, что время начала процесса диффузии ($\tau = 0$), соответствует времени окончания экспозиции. При $\tau = 0$ обе зависимости $C_1(x, 0)$ и $C_2(x, 0)$, – являются гармоническими функциями, то решения уравнений (1.3.8а) и (1.3.8б) целесообразно искать так же в виде гармонических функций $C_i(x, \tau) = \overline{C}_i + C_{iA}(\tau) \cos(2\pi\Omega x)$, где $i = 1, 2$. Поскольку считается, что диффузия начинается сразу после завершения процесса фотодимеризации, поэтому в начальный момент времени $\tau = 0$, для этой задачи концентрации $C_i(x, \tau)|_{\tau=0}$ описываются выражениями (1.3.4) в момент $t = t_0$ окончания экспонирования образца

$$C_1(x)|_{\tau=0} = C_0 e^{-\gamma I_0 t_0} - C_0 m \gamma I_0 t_0 e^{-\gamma I_0 t_0} \cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.9а)$$

$$C_2(x)|_{\tau=0} = C_0 (1 - e^{-\gamma I_0 t_0}) + C_0 m \gamma I_0 t_0 e^{-\gamma I_0 t_0} \cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.9б)$$

Подставляя пробные гармонические решения в уравнения (1.3.8а) и (1.3.8б), с учётом начальных условий (1.3.9а) и (1.3.9б) получим, что

$$C_1(x, \tau) = \overline{C}_1 - C_m e^{-(2\pi\Omega)^2 D_1 \tau} \cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.10а)$$

$$C_2(x, \tau) = \overline{C}_2 + C_m e^{-(2\pi\Omega)^2 D_2 \tau} \cos(2\pi\Omega x), \quad (1.3.10б)$$

где $\overline{C}_1 = C_0 e^{-\gamma I_0 t_0}$, $\overline{C}_2 = C_0 (1 - e^{-\gamma I_0 t_0})$,

$$C_m = C_0 m \gamma I_0 t_0 e^{-\gamma I_0 t_0}. \quad (1.3.11)$$

Видно, что диффузия не приводит к искажению гармонического профиля подрешёток, но вызывает уменьшение их амплитуд модуляции $C_{1A}(\tau)$ и $C_{2A}(\tau)$ по закону

$$C_{1A}(\tau) = C_m e^{-\frac{\tau}{\tau_1}}, \quad (1.3.12a)$$

$$C_{2A}(\tau) = C_m e^{-\frac{\tau}{\tau_2}}, \quad (1.3.12б)$$

где

$$\tau_1 = \frac{1}{(2\pi\Omega)^2 D_1}, \quad (1.3.12в)$$

$$\tau_2 = \frac{1}{(2\pi\Omega)^2 D_2}, \quad (1.3.12г)$$

– характерные времена, за которые амплитуды C_{1A} и C_{2A} , соответственно, уменьшается в e раз. Подставляя выражения (1.3.10а) и (1.3.10б) в уравнение (1.3.2) получим, что в случае, когда имеет место диффузия молекул AntBF₂ и DiAntBF₂ зависимость амплитуды модуляции ПП от времени постэкспозиционной выдержки имеет вид

$$n_1(\tau) = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} C_0 m \gamma I_0 t_0 e^{-\gamma I_0 t_0} \left(R_2 e^{-(2\pi\Omega)^2 D_2 \tau} - R_1 e^{-(2\pi\Omega)^2 D_1 \tau} \right). \quad (1.3.13)$$

Используя (1.3.11) и (1.3.12) выражение (1.3.13) для удобства можно переписать в виде

$$n_1(\tau) = n_{1\partial}(\tau) - n_{1m}(\tau), \quad (1.3.13a)$$

где

$$n_{1\partial}(\tau) = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} C_m R_2 e^{-\frac{\tau}{\tau_2}} \quad (1.3.13б)$$

– амплитуда модуляции показателя преломления возникающая под влиянием подрешётки фотодимера DiAntBF₂,

$$n_{1m}(\tau) = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} C_m R_1 e^{-\frac{\tau}{\tau_1}} \quad (1.3.13в)$$

– амплитуда модуляции ПП возникающая из-за подрешётки не прореагировавшего мономера AntBF₂. Из выражений (1.3.13) следует, что при

выполнения условия $D_1 \gg D_2$ диффузия, сначала будет приводить к уменьшению амплитуды модуляции n_{1m} подрешётки мономера. Причём за характерное время

$$\tau_0 = \frac{\ln(R_1/R_2)}{(D_1 - D_2)(2\pi\Omega)^2}, \quad (1.3.14)$$

n_{1m} станет равным n_{10} и суммарная амплитуда модуляции n_1 уменьшится до нуля. Затем происходит изменение знака величины n_1 и постепенное возрастание её абсолютной величины до максимального значения n_{1m2} в момент времени

$$\tau_m = \left(1 + \frac{\ln(D_1/D_2)}{\ln(R_1/R_2)} \right) \tau_0, \quad (1.3.15)$$

когда происходит деградация подрешётки мономера (C_{1A}). В этом случае согласно выражению (1.3.13) амплитуда модуляции показателя преломления будет определяться только молярной рефракцией R_2 и амплитудой концентрации C_{2A} фотодимера.

Процесс диффузии имеет место и для крупных молекул DiAntBF₂. Поэтому спустя время $\tau \sim \tau_2$, определяемое выражением (1.3.12г), после достижения максимума зависимости $n_1(\tau)$ станет заметна деградация второй подрешётки, что будет сопровождаться постепенным уменьшением амплитуды n_1 до нуля. Из сказанного следует, что время τ_2 определяет время жизни решёток записанных в исследуемом материале. Заметим, что если действительно для исследуемого материала выполняется соотношение (1.3.8г) то, это приводит к тому, что время τ_2 оказывается много больше времени τ_m . Причём этот случай ($\tau_2 \gg \tau_m$) наиболее интересен для практического применения, поскольку предполагает возможность относительно быстрого увеличения амплитуды n_1 до максимума и последующего её уменьшения в течение значительно большего времени. В случае выполнения условия (1.3.8г) с использованием соотношений (1.3.12г) и (1.3.14) можно выразить время τ_2 в более удобном для дальнейшего анализа виде

$$\tau_2 = \tau_0 \frac{D_1}{D_2 \ln(R_1/R_2)}. \quad (1.3.16)$$

Из выражения (1.3.14) следует, что характерное диффузионное время τ_0 зависит от пространственной частоты записываемых решёток, поэтому условие $\tau_0 \gg t_0$ будет выполняться только для низкочастотных решёток, когда удовлетворяется условие $\Omega \ll \Omega_0$, где

$$\Omega_0 = \sqrt{\frac{I_0 \ln(R_1/R_2)}{E x_0 D_1 (2\pi)^2}} \quad (1.3.17)$$

– характерная пространственная частота, полученная на основании соотношений (1.3.7e) и (1.3.14). На рис.1.10 кривой 3 представлена расчётная зависимость абсолютной величины амплитуды модуляции ПП от времени постэкспозиционной выдержки, построенная с использованием выражения (1.3.13) для случая $\tau_1 \gg t_0$ (низкочастотной решётки) и $D_1 \gg D_2$. Видно, что зависимость амплитуды модуляции показателя преломления решётки от времени экспозиции (до момента t_0 оптимальной экспозиции) и последующей постэкспозиционной выдержки приобретает М-образный характер (кривая 4 на рис. 1.10). Первый максимум n_{1m1} этой зависимости наблюдается в момент t_0 , когда процесс фотодимеризации достигает насыщения. При этом согласно экспериментально найденным значениям R_1 и R_2 и выражения (1.3.7) можно оценить величину n_1 в первом максимуме этой кривой, который оказывается равным $n_{1m1} \sim 0.5 \times 10^{-4}$. Полученное значение находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными о значении n_1 полученными при исследовании ЧКХ материала в области низких пространственных частот (рис.1.8). После достижения первого максимума спустя характерное время τ_0 достигается минимум зависимости $n_1(t)$ за счёт диффузионной компенсации подрешёток мономера и фотодимера. В момент времени τ_m , вследствие полной диффузионной деградации подрешётки мономера AntBF₂ достигается второй, более высокий, максимум зависимости $n_1(t)$. В случае (1.3.8г), как это следует

из выражения (1.3.13) значение амплитуды модуляции ПП в момент времени $\tau = \tau_m$ оказывается равным

$$n_{1m2} = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} R_2 C_0 e^{-1} m. \quad (1.3.18a)$$

Из сравнения этого выражения с выражением (1.3.7д), видно, что в этот момент времени τ_m амплитуда модуляции ПП становится в

$$k_y = R_2/\Delta R \quad (1.3.18б)$$

раз больше чем амплитуда n_{1m1} в первом максимуме М-образной кривой ($n_{1m2} = k_y \cdot n_{1m1}$). Подставляя в (1.3.18б) полученные выше значения для молярных рефракций R_1 и R_2 получим, что коэффициент k_y равен ~ 3.7 . Таким образом, за счёт постэкспозиционной выдержки в течение оптимального времени τ_m возможно, более чем втрое (до 1.85×10^{-4}) увеличение амплитуды модуляции показателя преломления для структур с $\Omega \ll \Omega_0$, записанных в исследуемом фоторегистрирующем материале.

Если время τ_m диффузионного увеличения амплитуды n_1 оказывается очень большим, то его можно значительно уменьшить за счёт повышения температуры материала. Однако увеличение температуры приведёт также к уменьшению времени жизни τ_2 решётки. Поэтому постэкспозиционная выдержка решёток при повышенных температурах должна осуществляться только в течение оптимального времени, за которое происходит увеличение их амплитуды модуляции ПП до максимального значения за счёт деградации подрешётки мономера. Сразу после этого необходимо понизить температуру материала, замедлив тем самым процесс диффузионной деградации подрешёток фотодимера. При этом, для случая $D_1 \gg D_2$ указанная процедура постэкспозиционной обработки практически не будет влиять на общую продолжительность жизни записанных структур.

До этого момента предполагалось, что диффузия является достаточно медленным процессом ($\tau_0 \gg t_0$), влиянием которого на показатель преломления решёток во время их записи можно пренебречь. Однако, как уже было

отмечено, увеличение пространственной частоты решёток приводит к уменьшению характерного диффузионного времени τ_0 . Поэтому всегда можно найти такие достаточно высокие пространственные частоты $\Omega \geq \Omega_0$ при которых диффузионная модификация решётки будет происходить непосредственно во время экспонирования и её влиянием на показатель преломления уже нельзя пренебрегать. Например, в случае $\Omega = \Omega_0$, где Ω_0 определяется из выражения (1.3.17), вследствие конкуренции приблизительно равных вкладов в ПП подрешёток мономера (n_{1m}) и фотодимера (n_{1d}), амплитуда модуляции показателя преломления такой решётки по окончании экспонирования примет близкое к нулю значение. Это объясняет появление провала на ЧКХ материала при $\Omega = \Omega_0$. По-видимому, данный провал ограничивает разрешающую способность исследуемого материала тысячью линиями на миллиметр, который был достигнут в разделе 1.2 в момент времени сразу после оптической записи дифракционных решёток. Действительно если $\Omega > 1500$ лин/мм из рассмотренной выше модели следует, что амплитуда модуляции ПП, преодолев в процессе записи первый минимум M-образной зависимости, должна возрасти. По-видимому, это и обуславливает наличие небольшого возрастания величины n_1 при $\Omega \sim 2500$ лин/мм на экспериментально полученной частотно-контрастной характеристике материала (рис.1.8). Это возрастание оказывается существенно меньше, чем предсказывает рассмотренная выше модель. По-видимому дело в том, что диффузия является не единственной причиной ограничения разрешающей способности фоточувствительного материала, а также лимитируется размером (d_m) его зерна.

Полагая, что $\Omega_0 = 1500$ лин/мм и используя экспериментальные данные о R_1 , R_2 , на основе выражения (1.3.17) может быть проведена оценка коэффициента диффузии молекул мономера. Последний оказывается равным $D_1 \sim 0.5 \times 10^{-6}$ мкм²/с. Тем не менее данное значение D_1 следует уточнить исходя из результатов измерения зависимости $n_1(\tau)$.

Из выражения (1.3.13) видно, что при дополнительной постэкспозиционной выдержке записанных решёток следует ожидать смещения минимума ЧКХ в низкочастотную область и, вероятно, увеличения амплитуды модуляции n_1 для высоких пространственных частот в диапазоне от Ω_0 до предельного значения $\Omega_p \sim 1/d_m$, определяемого размером зерна. Иными словами, в результате постэкспозиционной выдержки могут проявиться высокочастотные решетки, для которых амплитуда модуляции ПП в момент “сразу после записи” была незначительной, что соответствует, увеличению разрешающей способности материала. При этом, для решёток с пространственной частотой лежащей в диапазоне от Ω_0 до Ω_p следует ожидать многократного увеличения амплитуды модуляции ПП до уровня близкого к максимальному (n_{1m2}).

Для экспериментальной проверки полученных выводов используется установка, представленная на рис. 1.9. На этой установке светом с длиной волны 406 нм и интенсивностью $I_0 \sim 10$ Вт/см² записываются решётки с пространственными частотами от 10 до 2500 лин/мм по методике, описанной в разделе 1.2. На рисунке 1.12 маркерами \circ и \square представлены экспериментальные данные измерения зависимости $n_1(t)$ для случая решёток с $\Omega \sim 200$ лин/мм и 1000 лин/мм, соответственно. Из этого рисунка видно, что в процессе оптической записи низкочастотной решётки ($\Omega \ll \Omega_0$) для $I = 10$ Вт/см², как и предполагалось, амплитуда первой гармоники достигает максимума при $t_0 \sim 4$ мин. На основании экспериментально полученного значения t_0 с использованием выражения (1.3.7) построена расчётная зависимость $n_1(t)$ для случая $m = 0.8$, $C_0 = 2.42 \times 10^{-5}$ моль/см³, $R_1 = 89$ см³/моль и $R_2 = 70$ см³/моль, которая представлена на этом же рисунке кривой 1. Из этого рисунка видно, что для решётки с низкой пространственной частотой расчётная кривая хорошо совпадает с экспериментальной. Это подтверждает сделанные выше предположения, что в случае $\Omega \ll \Omega_0$ диффузия не оказывает заметного влияния на ПП решёток в процессе их записи. В случае записи решётки с

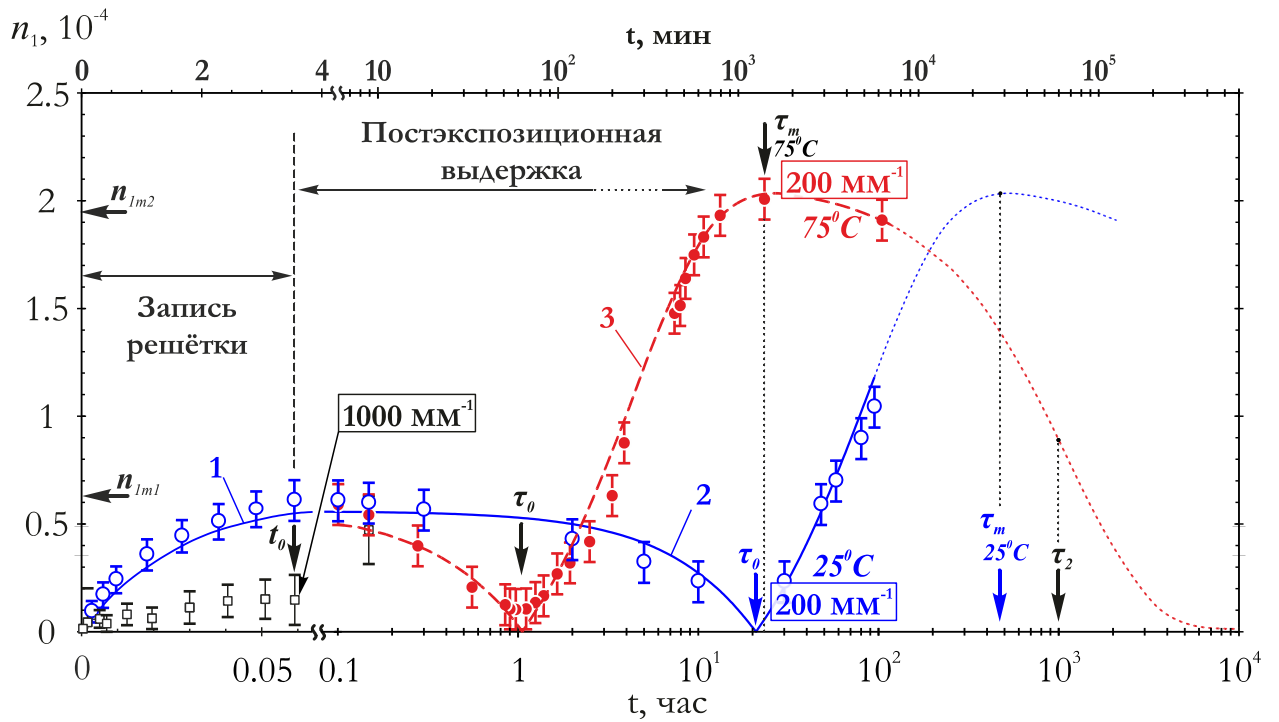


Рисунок 1.12. Зависимости амплитуды модуляции показателя преломления решёток от времени экспозиции и времени постэкспозиционной выдержки: маркер \circ – экспериментальная зависимость $n_1(t)$ для решётки с пространственной частотой $\Omega \sim 200 \text{ мм}^{-1}$ полученная при комнатной температуре. Маркер \square – экспериментальная зависимость $n_1(t)$ для решётки с $\Omega \sim 1000 \text{ мм}^{-1}$. Маркер \bullet – экспериментальная зависимость $n_1(\tau)$ для нагретой до $T_{\text{в}} \sim 75^\circ\text{C}$ решётки с $\Omega \sim 200 \text{ мм}^{-1}$. Кривая 1 расчётная зависимость $n_1(t)$ построенная по формуле (1.3.7) для случая $m = 0.8$, $C_0 = 2.42 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3$, $R_1 = 89 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $R_2 = 70 \text{ см}^3/\text{моль}$ $t_0 \ll \tau_0$. Кривая 2 расчётная зависимость $n_1(\tau)$ построенная по формуле (1.3.13) для случая $\Omega \sim 200 \text{ мм}^{-1}$, $m = 0.8$, $C_0 = 2.42 \times 10^{-5} \text{ моль/см}^3$, $R_1 = 89 \text{ см}^3/\text{моль}$ и $R_2 = 70 \text{ см}^3/\text{моль}$, $t_0 \ll \tau_0$, $D_1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $D_2 \ll D_1$. Кривая 3 то же что 2 только $D_1 \sim 4 \times 10^{-5} \text{ мкм}^2/\text{с}$, $D_2 \sim 1 \times 10^{-7} \text{ мкм}^2/\text{с}$

высокой пространственной частотой ($\Omega \sim 1000 \text{ лин/мм}$), экспериментальная и теоретическая зависимости для $n_1(t)$ на рис. 1.12 не совпадают. Это свидетельствует о сильном влиянии диффузии в случае записи решёток с такой частотой, что также соответствует представленной модели. При этом, как и ожидалось, достигаемая за время (t_0) оптической записи величина n_1 для высокочастотных решёток оказывается значительно меньше чем для низкочастотных.

Для исследования процесса постэкспозиционной диффузионной модификации, записанные при уровне экспозиции $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$ решётки

выдерживаются в течение длительного времени. На рис.1.12 маркером \circ представлены экспериментальные данные о зависимости величины n_1 от времени постэкспозиционной выдержки. Видно, что экспериментальная зависимость $n_1(\tau)$ в диапазоне измерения от 0.1 до 10^2 ч по характеру совпадает с расчётной и имеет выраженный минимум при $\tau_0 \sim 20$ ч, после которого наблюдается рост амплитуды модуляции ПП. Как видно из рис. 1.12 за время $\tau \sim 10^2$ ч амплитуда модуляции возрастает 0.6×10^{-4} до 1×10^{-4} . Такое изменение амплитуды модуляции показателя преломления приводит к увеличению дифракционной эффективности решётки с 8% до $\sim 22\%$.

Поскольку для времён $\tau > 10^2$ ч не наблюдается завала кривой $n_1(\tau)$, то можно заключить, что соотношение (1.3.8г) действительно выполняется. Как следствие этого время τ_2 оказывается много больше времени τ_1 . Исходя из этого, а также на основании полученного для времени τ_0 значения ~ 20 ч с использованием выражения (1.3.14) можно найти значение коэффициента диффузии мономера, который оказывается равным $D_1 \sim 2 \times 10^{-6}$ мкм²/с. Последнее хорошо согласуется с результатами оценок, сделанных выше на основании обработки данных о ЧКХ. На рис.1.12 кривой 2 представлена расчётная зависимость величины n_1 от времени постэкспозиционной выдержки (τ), построенная с использованием выражения (1.3.13) на основе полученных данных о величине D_1 .

Рассмотренная выше модель предсказывает, что нагрев решёток будет приводить к ускорению процесса их диффузионной модификации. Для проверки этой гипотезы записанные решётки выдерживаются термостате при температуре 75°C . На рис.1.12 маркером \bullet представлены экспериментальные данные измерения зависимости $n_1(\tau)$ для случая нагретой решётки с пространственной частотой 200 лин/мм. Видно, что характерное время, при котором наблюдается минимум зависимости $n_1(\tau)$, становится равным одному часу, т.е. в 20 раз меньше чем для “холодной” решётки при $T_b = 25^{\circ}\text{C}$. При этом, как видно из данных \bullet представленных рис.1.12, через ~ 25 часов достигается

максимум зависимости $n_1(\tau)$, что согласно представленной выше модели означает достижение времени τ_m (т.е. $\tau_m \sim 25\tau_0$) для нагретой решётки. На основании полученных значений для времён τ_0 и τ_m и используя выражение (1.3.14) можно найти коэффициенты диффузии мономера $D_1 \sim 4 \times 10^{-5}$ мкм²/с и фотодимера $D_2 \sim 1 \times 10^{-7}$ мкм²/с для случая нагретого до 75⁰С материала. На основании полученных значений коэффициентов D_1 и D_2 на рис. 1.12 кривой 3 построена расчётная зависимость $n_1(\tau)$ для нагретого материала, которая показывает хорошее согласование предложенной диффузионной модели с экспериментом. Видно, что зависимость амплитуды модуляции показателя преломления решёток от времени их записи и постэкспозиционной обработки имеет М-образный характер. Причём, как и ожидалось, второй максимум этой зависимости оказывается примерно в четыре раза выше первого, что позволяет увеличить дифракционную эффективность решёток до 70%. Полученные данные позволяют оценить время, за которое наступает деградация нагретой решётки. Оно, как видно из кривой 3 рис.1.12, должно быть достигнуто за время $\tau_2 \sim 10^3$, $\tau_0 = 6$ недель при $T_B = 75^0\text{C}$. Если предположить, что в небольшом интервале температур отношение коэффициентов диффузии от температуры не зависит ($D_1/D_2 \approx const$), тогда оказывается возможным, оценить значения коэффициента диффузии D_2 в “холодном” материале при $T_B = 25^0\text{C}$. Последний оказывается равным $D_2 \sim 5 \times 10^{-9}$ мкм²/с. Подставляя полученное значение в выражение (1.3.12г) получаем оценку для “времени жизни” решетки с $\Omega = 200$ лин/мм, которая составляет 3 года при $T_B = 25^0\text{C}$. При этом согласно выражению (1.3.13), нагрев до 75⁰С в течение оптимального времени приводит к уменьшению времени жизни решётки примерно на 1%, что в случае решётки с $\Omega = 200$ лин/мм составляет примерно 15 дней.

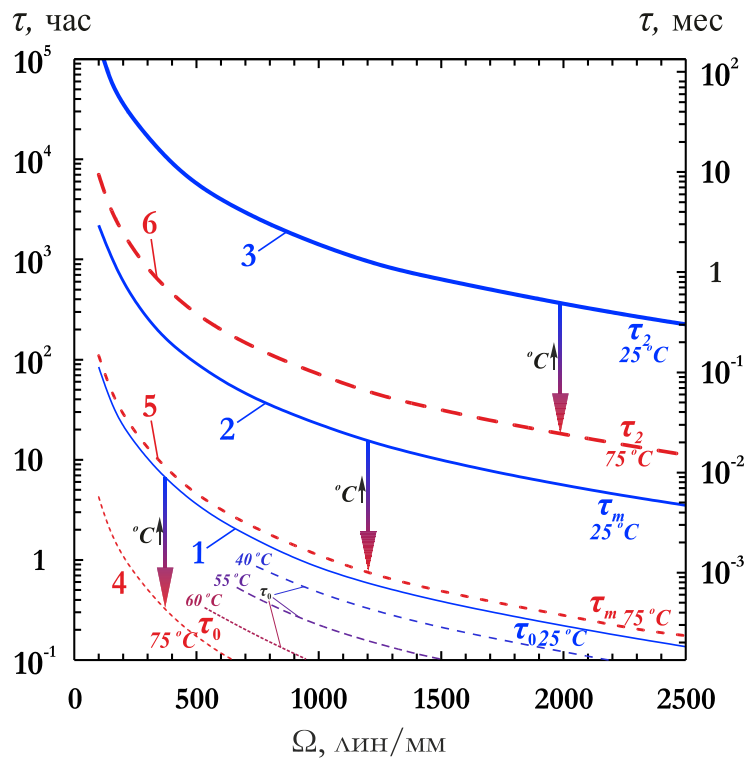


Рисунок 1.13. Расчётные зависимости характерных времён τ_0 , τ_m , τ_2 при 25°C (кривые 1 – 3, соответственно), при 75°C (кривые 4 – 6, соответственно) от пространственной частоты решёток

Следует отметить, что с практической точки зрения наиболее важным является временной параметр τ_m , поскольку определяет оптимальное время постэкспозиционной выдержки записанной голографической решётки необходимое для достижения её максимальной дифракционной эффективности. При этом определяющее этот параметр выражение (1.3.15) для исследуемого материала удобнее представить в более простом виде

$$\tau_m \approx \frac{0.16}{D_1 \Omega^2}, \quad (1.3.19)$$

где Ω [мкм^{-1}] и допускается, что коэффициент диффузии D_1 в малом интервале температур ($25 \div 75$ ($^\circ\text{C}$)) изменяется линейно с изменением температуры: $D_1(T) = 7.6 \times 10^{-7} \times T$ [$^\circ\text{C}$] – 1.7×10^{-5} ($\text{мкм}^2/\text{с}$). С использованием выражения (1.3.19) на рис.1.13 кривыми 2 и 5 приведены расчётные зависимости $\tau_m(\Omega)$ для случаев постэкспозиционной выдержки при 25°C и 75°C , соответственно. На этом же рисунке для сравнения представлены расчётные (с использованием выражений

(1.3.14), (1.3.12Г)) значения характерных времён τ_0 , τ_2 при 25°C сплошные кривые 1 и 3, соответственно) и при 75°C (пунктирные кривые 4 и 6, соответственно) в зависимости от пространственной частоты записанных решёток, из которых видно, что приведённые выше соотношения между характерными временами (τ_0 , $\tau_m \sim 25\tau_0$ и $\tau_2 \sim 10^3\tau_0$) выполняются во всём диапазоне пространственных частот (100 ÷ 2500 лин/мм) и температур (25 ÷ 75 °C). Также видно, что при комнатной температуре время оптимальной выдержки τ_m лежит в пределах от нескольких дней при $\Omega = 500$ лин/мм до ста дней при $\Omega = 100$ лин/мм.

Для проверки предположения о том, что процесс диффузии может привести к увеличению амплитуды модуляции показателя преломления для высокочастотных решёток ($\Omega \geq \Omega_0$), была исследована амплитудно-частотная характеристика материала после 12-часовой выдержки при температуре 75°C . Результаты соответствующих экспериментов представлены маркером ● на рис. 1.8. На этом же рисунке кривой 2 представлена расчётная кривая $n_1(\Omega)$ построенная при помощи выражения (1.3.13) на основании полученных выше данных о коэффициентах D_1 и D_2 при $T_b = 75^\circ\text{C}$. Из этих данных видно, что в результате постэкспозиционной выдержки провал ЧКХ на пространственной частоте ~ 1500 лин/мм (кривая 1) смещается в низкочастотную область и наблюдается в окрестности ~ 70 лин/мм. При этом, как и ожидалось амплитуда модуляции показателя преломления высокочастотных решёток (в диапазоне от 1000 до 2500 лин/мм) значительно возрастает, в то время как амплитуда n_1 низкочастотных решёток (в диапазоне от 10 до 30 лин/мм) практически не изменяется. Для высоких пространственных частот выше 2500 лин/мм наблюдается завал ЧКХ, который, как уже говорилось выше, связан с ненулевым размером зерна.

Таким образом, в разделе 1.3 разработана физико-математическая модель, которая описывает механизмы формирования распределения показателя преломления в исследуемом материале, во время и после его экспонирования.

Показано, что при записи голографических решёток зависимость амплитуды (n_1) первой гармоники их пространственного распределения показателя преломления от времени экспозиции и постэкспозиционной выдержки имеет М-образный характер. Первый максимум этой зависимости составляет величину $n_{1m} \sim 0.5 \times 10^{-4}$ и наблюдается в момент t_0 , когда процесс фотодимеризации достигает насыщения, что требует от 4 мин при $I = 10$ Вт/см² до 40 мин при $I = 1$ Вт/см². В характерный момент времени τ_0 за счёт диффузии происходит взаимная компенсация подрешёток мономера и фотодимера, в результате чего достигается минимум зависимости $n_1(t)$. Показано, что значение характерного диффузионного времени τ_0 обратно пропорционально коэффициенту диффузии молекул AntBF₂ и квадрату пространственной частоты записанных структур, и для случая $\Omega = 200$ лин/мм составляет $\tau_0 \approx 20$ ч при $T_b = 25^\circ\text{C}$ и 1ч при $T_b = 75^\circ\text{C}$. В момент времени $\tau_m \approx 25 \tau_0$, вследствие полной диффузионной деградации подрешётки мономера AntBF₂ достигается второй, более высокий, максимум зависимости $n_1(t)$, который в случае низкочастотных решёток составляет $n_{2m} \sim 2 \times 10^{-4}$. После этого через время $\tau_2 \sim 10^3 \tau_0$, составляющее полное время жизни решётки, происходит уменьшение амплитуды модуляции ПП до нуля вследствие диффузионной деградации подрешётки фотодимера DiAntBF₂.

Показано, что для оптимального времени постэкспозиционной выдержки за которое достигается диффузионное усиление амплитуды модуляции показателя преломления для записываемых в материале ПММА+AntBF₂ решёток справедливо выражение: $\tau_m \approx 0.16/D_1\Omega^2$, D_1 – коэффициент диффузии молекул AntBF₂ (для $\Omega = 200$ лин/мм – $\tau_m \approx 500$ часов при $T = 25^\circ\text{C}$, $D_1 \approx 2 \times 10^{-6}$ мкм²/с). Показано, что время жизни решётки τ_2 определяется коэффициентом диффузии D_2 фотодимера (DiAntBF₂) и составляет $1/D_2(2\pi\Omega)^2$ (~ 3 года для $\Omega = 200$ лин/мм при $T = 25^\circ\text{C}$, $D_2 \sim 5 \times 10^{-9}$ мкм²/с).

Показано, что кратковременный нагрев (в течение оптимального времени τ_m) решёток до 75°C в процессе постэкспозиционной обработки не приводит к сокращению их общей продолжительности жизни

Показано, что в случае записи решёток с высокими пространственными частотами ($\Omega > 500$ лин/мм) диффузионные явления происходят непосредственно в процессе фотодимеризации ($\tau_0 \sim t_0$). Это обуславливает возникновение провала частотно-контрастной характеристики на пространственной частоте 1500 лин/мм с незначительным увеличением амплитуды модуляции при 2500 лин/мм. Для решёток с пространственными частотами $\Omega > 2500$ лин/мм амплитуда модуляции ПП уменьшается до нуля вследствие проявления зернистости материала.

Показано, что за счёт постэкспозиционной выдержки провал на пространственной частоте Ω_0 сдвигается в низкочастотную область. При этом происходит значительный рост величины n_1 для высокочастотных решёток, что обуславливает увеличение разрешающей способности материала до $\Omega_{p2} \sim 2500$ лин/мм.

1.4. Выводы к главе 1

Методом блок-полимеризации синтезирован новый фоторегистрирующий полимерный материал для голографической записи на основе антраценоилацетоната дифторида бора (AntBF_2), не требующий жидкостной постэкспозиционной обработки.

Экспериментально найдены значения температуры ($T_0 \sim 60^{\circ}\text{C}$) и молярной концентрации ($C_0 = 2.42 \times 10^{-5}$ моль/см³) фотоактивной добавки обеспечивающие наилучшее сочетание однородности и фоточувствительности синтезированному материалу. Показано, что материал обладает существенным

поглощением ($\alpha \sim 100 \text{ см}^{-1}$) в спектральном диапазоне от 350 до 475 нм, окно прозрачности ($\alpha < 1 \text{ см}^{-1}$) находится в диапазоне от 500 до 900 нм.

Установлено, что основным механизмом fotocувствительности полученного материала является фотодимеризация молекул добавки AntBF_2 под действием света с длиной волны 350 – 475 нм, в результате которой коэффициент поглощения (КП) и показатель преломления (ПП) материала уменьшаются. Причём коэффициент поглощения уменьшается в диапазоне длин волн 350 – 475 нм, совпадающим с диапазоном fotocувствительности материала, что с одной стороны позволяет записывать глубокие, толщиной не менее ~ 1 мм, амплитудные и фазовые структуры, а с другой обуславливает возможность деструкции таких структур при считывании их в указанном спектральном диапазоне. Это делает перспективным считывание только в фазовом режиме в окне прозрачности материала, что исключает деструкцию.

Продемонстрирована фотоиндуцированная запись структур показателя преломления непрерывным излучением с длиной волны 406 нм. Показано, что фотоиндуцированное уменьшение показателя преломления материала для диапазона 500 – 900 нм связано со снижением его молярной рефракции вследствие фотодимеризации.

Установлено, что в случае записи фазовых структур с близкими к нулю пространственными частотами в широком диапазоне интенсивностей ($0.1 - 10 \text{ Вт/см}^2$) в процессе записи выполняется закон взаимозаместимости. При этом зависимость величины изменения ПП (Δn) от уровня экспозиции (E_x) линейна в диапазоне от нуля до уровня $E_{x0} \sim 2 \times 10^3 \text{ Дж/см}^2$, когда Δn достигает значения -6×10^{-4} .

Установлено, что в случае, когда пространственная частота (Ω) записываемых фазовых структур отлична от нуля на результат записи оказывает существенное влияние процесс диффузии молекул как фотодимера DiAntBF_2 , так и остаточного фотоактивного компонента AntBF_2 . Это приводит к отклонению от закона взаимозаместимости и обуславливает М-образный

характер зависимости амплитуды (n_1) первой гармоники пространственного распределения ПП от времени (t) экспозиции и постэкспозиционной выдержки. Первый максимум зависимости $n_1(t)$ составляет величину $n_{1m} \sim 0.5 \times 10^{-4}$ и наблюдается в момент t_0 , когда процесс фотодимеризации достигает насыщения, что составляет от 4 мин при $I = 10$ Вт/см² до 40 мин при $I = 1$ Вт/см². В характерный момент времени τ_0 за счёт диффузии происходит взаимная компенсация подрешёток мономера и фотодимера, в результате чего достигается минимум зависимости $n_1(t)$. Показано, что значение характерного диффузионного времени τ_0 обратно пропорционально коэффициенту диффузии молекул AntBF₂ и квадрату пространственной частоты записанных структур, и для случая $\Omega = 200$ лин/мм составляет $\tau_0 \approx 20$ ч. В момент времени $\tau_m \approx 25 \tau_0$, вследствие полной диффузионной деградации подрешётки мономера AntBF₂ достигается второй, более высокий, максимум зависимости $n_1(t)$, составляющий $n_{2m} \sim 2 \times 10^{-4}$. После этого через время $\tau_2 \sim 10^3 \tau_0$, составляющее полное время жизни решётки, происходит уменьшение амплитуды модуляции ПП до нуля вследствие диффузионной деградации подрешётки фотодимера DiAntBF₂.

Показано, что для оптимального времени постэкспозиционной выдержки за которое достигается диффузионное усиление амплитуды модуляции показателя преломления для записываемых в материале ПММА+AntBF₂ решёток справедливо выражение: $\tau_m \approx 0.16/D_1\Omega^2$, D_1 – коэффициент диффузии молекул AntBF₂ (для $\Omega = 200$ лин/мм – $\tau_m \approx 500$ часов при $T = 25$ °С, $D_1 \approx 2 \times 10^{-6}$ мкм²/с). Показано, что время жизни решётки τ_2 определяется коэффициентом диффузии D_2 фотодимера (DiAntBF₂) и составляет $1/D_2(2\pi\Omega)^2$ (~ 3 года для $\Omega = 200$ лин/мм при $T = 25$ °С, $D_2 \sim 5 \times 10^{-9}$ мкм²/с).

Показано, что при комнатной температуре для всех структур с пространственной частотой меньше 500 лин/мм характерное диффузионное время τ_0 оказывается значительно больше времени фотодимеризации материала t_0 . При этом диффузионные явления, происходящие после завершения процесса

фотодимеризации, позволяют увеличить амплитуду первой гармоники в пространственном распределении ПП записываемых структур, за счёт достижения второго максимума М-образной зависимости при условии постэкспозиционной выдержки в течение времени τ_m . Показано, что при комнатной температуре время оптимальной выдержки τ_m лежит в пределах от нескольких дней при $\Omega = 500$ лин/мм до ста дней при $\Omega = 100$ лин/мм. Продемонстрировано, что в результате постэкспозиционной выдержки в течение оптимального времени дифракционная эффективность решёточных структур ПП может быть увеличена от 10% до 70%.

Показано, что в случае записи решёток с высокими пространственными частотами ($\Omega > 500$ лин/мм) диффузионные явления происходят непосредственно в процессе фотодимеризации. Это обуславливает возникновение провала частотно-контрастной характеристики на пространственной частоте 1000 – 1500 лин/мм (при $t_0 = \tau_0$), которая ограничивает разрешающую способность материала в момент времени “сразу после записи”. Возрастание амплитуды модуляции ПП при $\Omega > 1500$ лин/мм крайне незначительно ($< 10^{-5}$ при $\Omega \approx 2500$ лин/мм) и ограничивается вследствие зернистости материала.

Показано, что за счёт постэкспозиционной выдержки провал частотно-контрастной характеристики сдвигается в низкочастотную область. При этом происходит значительный рост величины n_1 для высокочастотных решёток, что обуславливает увеличение разрешающей способности материала до $\Omega_{p2} \sim 2500$ лин/мм.

Установлено, что повышение температуры записанных структур до 75°C на порядок уменьшает время оптимальной постэкспозиционной выдержки (от ~500 до 25 часов для $\Omega = 200$ лин/мм). Причём нагрев в течение оптимального времени τ_m не влияет на общую продолжительность жизни записанных структур.

Глава 2. Модификация оптических свойств волноводных плёнок допированного AntBF₂ полиметилметакрилата под действием лазерного излучения

2.1 Методика формирования планарных волноводов на основе плёнок полиметилметакрилата, допированного AntBF₂

Полученные в главе 1 результаты измерения оптических характеристик исследуемого материала показывают, что во всём оптическом диапазоне показатель преломления объёмных образцов ПММА+AntBF₂ оказывается выше показателя преломления чистого ПММА [79]. Это делает принципиально возможным использование чистого ПММА в качестве подложек для волноводов из композиции ПММА+AntBF₂. Однако, технология нанесения плёнок на подложки из ПММА достаточно сложна и её разработка выходит за рамки настоящей работы, которая посвящена исследованию оптических свойств собственно волноводных плёнок ПММА+AntBF₂. Поэтому, в данной работе используются готовые оптически гладкие подложки из плавленого кварца [172], показатель преломления которого оказывается в оптическом диапазоне на $\sim 3,5 \times 10^{-2}$ меньше чем у композиции ПММА+AntBF₂. Это значительно облегчает процесс изготовления партий образцов волноводов, необходимых для проведения экспериментов.

На рисунке 2.1 представлены расчётные дисперсионные кривые (построенные по методике [173, 174, 175]) для планарного волновода с показателем преломления $n_f = 1.493$, нанесённого на подложку из плавленого кварца [172] с показателем преломления $n_s = 1.4564$ ($\lambda = 655$ нм). Из этого рисунка видно, что режим возбуждения малого числа мод, важного для практического применения в интегральной оптике [176], наблюдается при толщине планарного волновода от 0.5 мкм до нескольких микрометров. Для нанесения полимерных плёнок исследуемого материала с такой толщиной в настоящей работе используется метод центрифугирования [89, 177, 178].

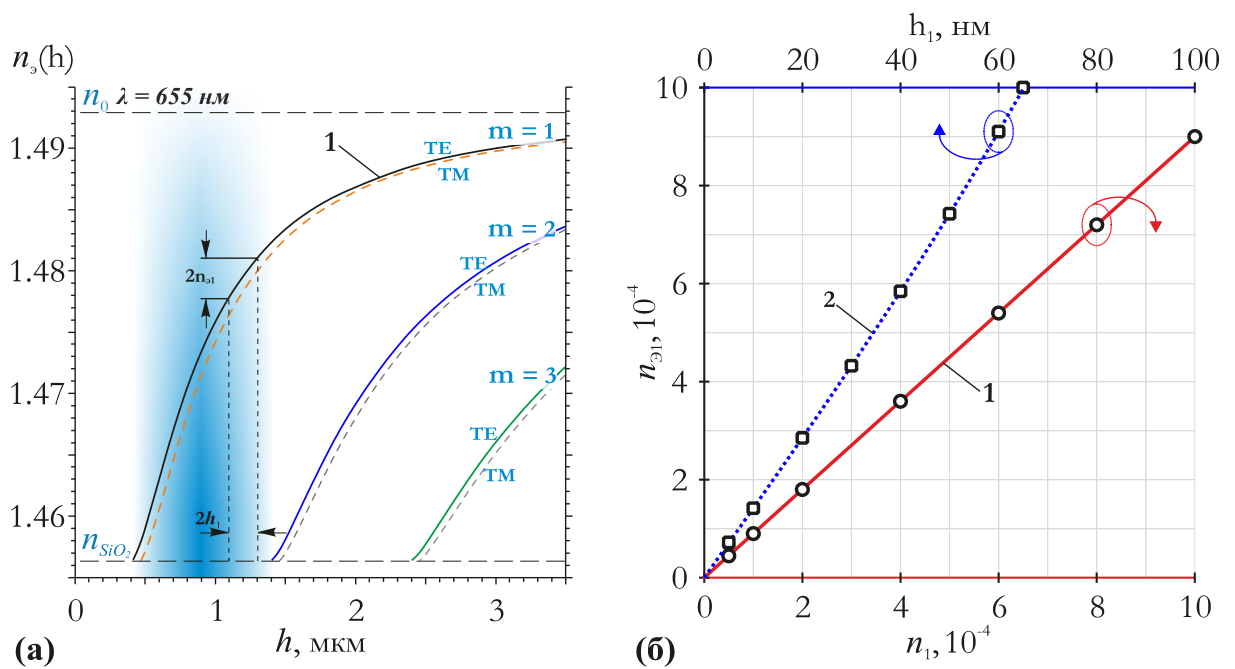


Рисунок 2.1. Расчётные дисперсионные характеристики планарного волновода на основе плёнки ПММА+AntBF₂ на SiO₂ подложке (а) и зависимости амплитуды модуляции эффективного показателя преломления ($n_{э1}$) для основной моды такого волновода (б) от величины вариации показателя преломления (n_1) материала его сердцевины (кривая 1) и его толщины (h_1) для случая $h_0 \sim 1.3$ мкм (кривая 2)

Использование данного метода позволяет получать гладкие, в масштабе длины волны излучения, полимерные покрытия, обеспечивает высокую скорость их нанесения и не требует использования вакуумной камеры. Причем контролируемая толщина оптически гладких плёнок полученных при помощи метода центрифугирования может варьироваться от долей до нескольких микрометров. Суть метода заключается в следующем. Сначала готовится жидкий раствор полимера. Для этого гранулы ПММА с добавлением AntBF₂ и 1% амилового эфира уксусной кислоты (1% пластификатора) растворяются в дихлорэтане. Выбор дихлорэтана в качестве растворителя обусловлен существенно меньшей скоростью его испарения по сравнению с другими растворителями, что согласно данным представленным в работе [178] должно обеспечивать наилучшую однородность пленок сформированных методом центрифугирования. Полученный раствор фильтруется и наносится на центр подложки из плавленого кварца, которая затем приводится во вращательное

движение с круговой частотой (ν) от 500 до 6000 об/мин в течение 1 минуты. Возникающие при этом центробежные силы приводят к равномерному растеканию раствора по всей поверхности подложки. При этом в процессе центрифугирования происходит испарение большей части растворителя и отверждение раствора. Заключительным этапом является термическая обработка плёнки в течение часа при температуре $\sim 90^{\circ}\text{C}$, которая приводит к снятию механических напряжений и испарению остатков растворителя. Указанное значение температуры обеспечивает размягчение используемого в настоящей работе ПММА, однако оно значительно ниже значения $T_p \sim 190^{\circ}\text{C}$ [112] при котором происходит терморазрушение фотоактивной добавки AntBF₂.

В настоящей работе толщина ($h_{\text{пл}}$) полученных плёнок определяется двумя взаимно дополняющими методами. В первом методе используется атомно-силовой микроскоп (АСМ) NanoDST (Pacific Nanotechnology). Для измерения величины $h_{\text{пл}}$ АСМ-методом, сначала в нескольких местах плёнки делаются ступенька-образные насечки на всю глубину плёнки $h_{\text{пл}}$ (до подложки). Затем при помощи АСМ строится топография поверхности плёнки в области полученных насечек. На рисунке 2.2 показан пример топографического изображения такой области. На врезке этого рисунка показаны её топографические сечения. Усредненное по нескольким топографическим сечениям значение перепада высот между плёнкой и подложкой даёт наиболее достоверные значения для толщины плёнки. Такая методика измерения позволяет измерять толщину плёнок с точностью в несколько нанометров, однако является разрушающей. Поэтому в настоящей работе данный метод используется только для калибровки интерференционного метода [179 – 181] определения толщины наносимых волноводных покрытий, который в настоящей работе является основным. В этом методе толщина формируемых на непоглощающей SiO₂ подложке волноводов определяется по результатам измерения спектра их пропускания. На рис.2.3 кривыми 1, 2 и 3 представлены измеренные в настоящей работе спектры пропускания плёнок

ПММА+AntBF₂ различной толщины сформированных на подложке из плавленого кварца.

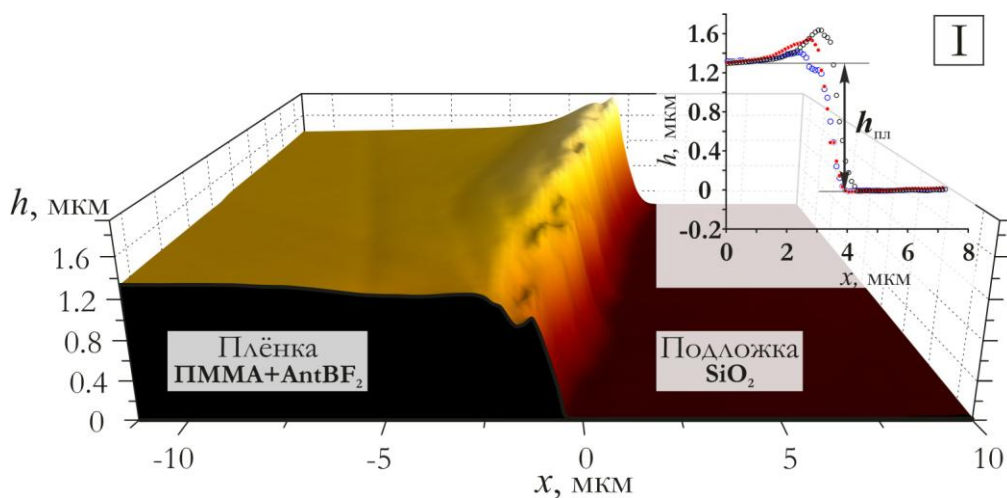


Рисунок 2.2. АСМ – топография поверхности ступеньки плёнка/подложка. На врезке I показаны топографические сечения для плёнки ПММА+AntBF₂ толщиной $h_{пл} \sim 1.3$ мкм

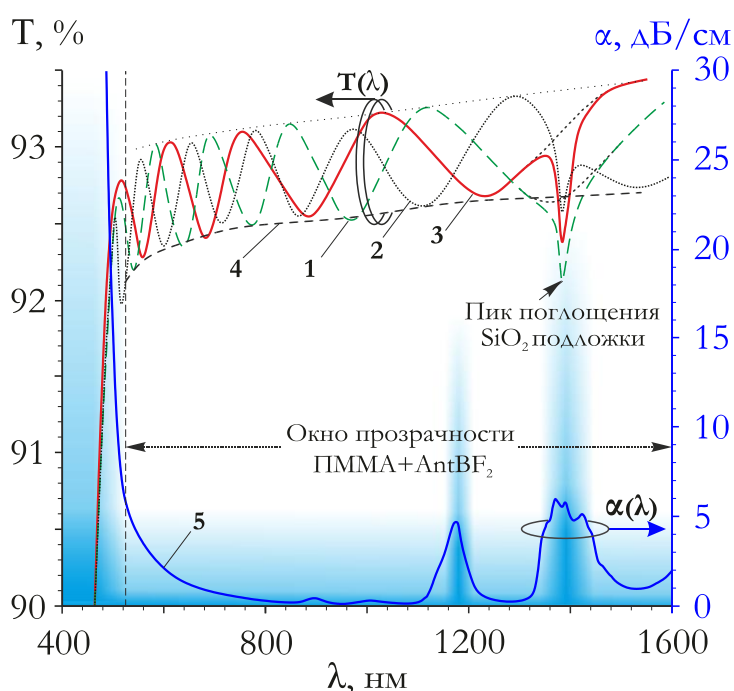


Рисунок 2.3. Зависимости коэффициента пропускания (T) плёнок ПММА+AntBF₂ на подложке SiO₂ от длины волны света: кривые 1 - 3 – для плёнки толщиной $h_{пл} \sim 1.25$ мкм, 1.3 мкм и 1.01 мкм, соответственно. Кривая 4 – зависимость $T_{min}(\lambda)$ построенная на основе интерполяции экспериментальных точек для положения минимумов зависимости $T(\lambda)$. Кривая 5 – спектр поглощения материала ПММА+AntBF₂ взятый из первой главы (рис. 1.2)

Из рисунка 2.3 видно, что кривые 1 - 3 имеют осциллирующий характер в окне прозрачности материала (кривая 4) плёнки, что объясняется интерференцией света. Положение минимумов и максимумов осцилляций даёт информацию о толщине плёнки, однако для вычисления этой толщины требуются так же данные дисперсионной зависимости показателя преломления материала плёнки. Эти данные могут быть получены из результатов измерения зависимости $T(\lambda)$, в соответствии с выражением [180]

$$n_f(\lambda) = \left[\frac{2n_s(\lambda)}{T_{\min}(\lambda)} - \frac{n_s^2(\lambda) + 1}{2} + \sqrt{\left(\frac{2n_s(\lambda)}{T_{\min}(\lambda)} - \frac{n_s^2(\lambda) + 1}{2} \right)^2 + n_s^2(\lambda)} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.1.1)$$

где $T_{\min}(\lambda)$ – зависимость, построенная на основе интерполяции экспериментальных точек для положения минимумов зависимости $T(\lambda)$ (кривая 4 на рис.2.3), $n_s(\lambda)$ – известная [172] зависимость показателя преломления подложки SiO_2 от длины волны света. На рис.2.4 представлены результаты измерения зависимости показателя преломления от длины волны света для плёнок ПММА допированных 1% и 3% соединением AntBF_2 (кривые 1 и 2, соответственно) и для плёнки чистого ПММА (кривая 3). Представленные на этом рисунке данные, показывают, что добавление одного процента фотоактивной добавки в раствор ПММА при изготовлении плёнок приводит к увеличению их показателя преломления примерно на 5×10^{-3} . Полученные данные были подтверждены для случая $\lambda \approx 590$ нм с использованием рефрактометра Аббе, результаты измерения которого с точностью 1×10^{-3} совпали с данными приведёнными на рис 2.4 для указанного значения длины волны. Используя экспериментальные данные о зависимостях $n_f(\lambda)$ и $T(\lambda)$ можно вычислить толщину покрытия при помощи выражения [179]

$$h_{ni} = \frac{(i - j)\lambda_i \lambda_j}{2(\lambda_j n_f(\lambda_i) - \lambda_i n_f(\lambda_j))}, \quad (2.1.2)$$

где λ_i и λ_j – длины волн соответствующие i-ому и j-ому максимуму (или минимуму), $n_f(\lambda_i)$ и $n_f(\lambda_j)$ – соответственно, показатели преломления материала

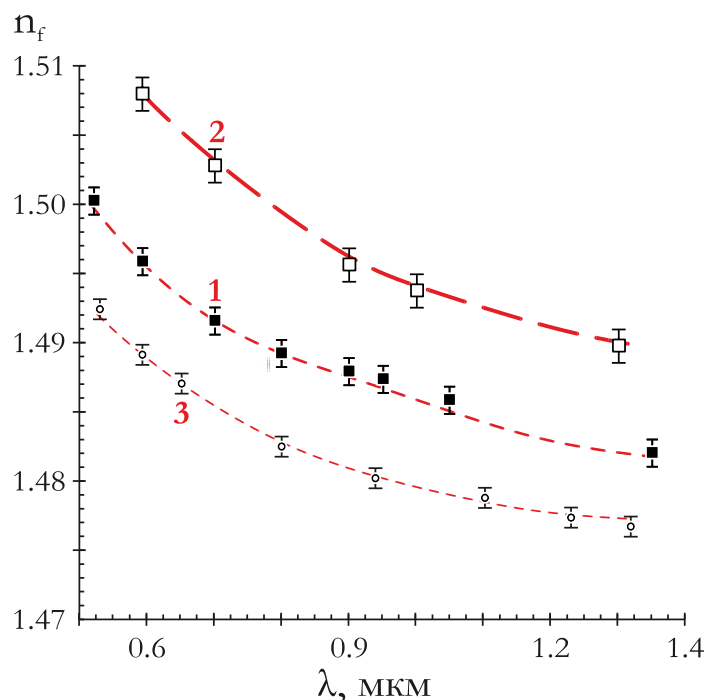


Рисунок 2.4. Зависимости показателя преломления сформированных при помощи метода центрифугирования ПММА плёнок с различной концентрацией допанта AntBF₂: 1 – 1% AntBF₂, 2 – 3% AntBF₂, 3 – чистый ПММА

плёнки на длинах волн λ_i и λ_j . В соответствие с изложенным подходом, толщина плёнок для случаев измерения спектральных кривых 1 – 3 на рис.2.3 соответственно, оказывается равной 1.25, 1.3 и 1.01 мкм, что было так же подтверждено прямыми измерениями АСМ-методом. При этом контрольные измерения толщины покрытий, проведённые с использованием АСМ методики, показывают, что погрешность используемого в настоящей работе интерференционного метода составляет не более 50 нм. Такая погрешность сравнима с величиной перепада толщин наносимых при одинаковых условиях плёнок.

На рис.2.5 показаны результаты измерения интерференционным методом зависимости средней толщины (d) полученных пленок от частоты (ν) вращения центрифуги для случая 1% (кривая 1) и 3%-го (кривая 2) допирования соединением AntBF₂. Из сравнения данных этого рисунка и рисунка 2.1 видно, что при частотах вращения центрифуги выше $\nu_0 = 3000$ об/мин толщина получаемых волноводных плёнок оказывается ниже 1.5 мкм, что должно обеспечивать одномодовый режим их возбуждения. Так же следует заметить,

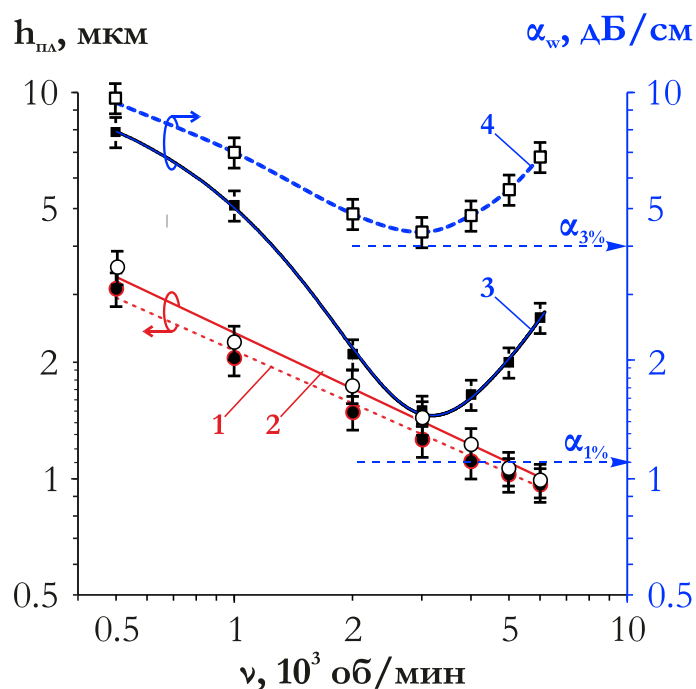


Рисунок 2.5. Свойства волноводных плёнок ПММА, допированных соединением AntBF₂. Кривые 1 и 2 зависимости толщины плёнок от частоты вращения центрифуги для плёнок ПММА, допированных 1% и 3% AntBF₂, соответственно. Кривые 3 и 4 зависимости волноводного затухания ($\lambda = 655$ нм) от частоты вращения центрифуги для плёнок 1% AntBF₂ и 3% AntBF₂, соответственно. Значения $\alpha_{1\%}$ и $\alpha_{3\%}$ показывают коэффициенты поглощения материала плёнок ПММА, допированных 1% и 3% AntBF₂, соответственно

что увеличение концентрации фотоактивной добавки с 1% до 3% приводит к небольшому увеличению толщины плёнок вследствие возрастания вязкости наносимого полимерного раствора.

Исходя из, приведённых в главе 1 (рис.1.2), результатов измерения спектра поглощения материала ПММА+AntBF₂ видно, что минимум поглощения 0.025 см^{-1} (~ 0.1 дБ/см) находится в инфракрасном диапазоне длин волн при $\lambda = 950$ нм. Однако для ввода излучения в изготовленные плёнки в настоящей работе используется видимое излучение с длиной волны 655 нм. Это обеспечивает возможность визуализации и фотографирования волноводных треков излучения и облегчает настройку экспериментальной установки для измерения коэффициента оптического затухания. Ввод лазерного излучения в исследуемые волноводы из ПММА+AntBF₂ осуществляется с использованием стандартной методики основанной на применении призмных элементов связи

[182, 184]. На рисунке 2.6 (врезки I - III) представлены фотографии треков каналируемого лазерного излучения с длиной волны 655 нм в планарных волноводах на основе плёнок ПММА+AntBF₂. На этом же рисунке кривыми 1 - 3 приведены экспериментальные зависимости нормированной интенсивности рассеянного волноводом света от длины трека. Эти кривые получены при обработке результатов измерения распределения интенсивности волноводного трека при его фотографировании с разной величиной экспозиции. При экстраполяции полученных данных построены расчётные зависимости 4 - 6 на рис. 2.6, наклон которых определяет коэффициент затухания волноводов [185]. На рис.2.5 кривыми 3 и 4 полученные таким образом результаты измерения зависимости коэффициента затухания планарных волноводов изготовленных на основе плёнок ПММА допированных 1% и 3% концентрацией фотоактивной добавки AntBF₂. Из сравнения этих данных и со значениями коэффициента поглощения материала на длине волны 655 нм (значения $\alpha_{1\%}$ и $\alpha_{3\%}$ на этом рисунке) видно, что при распространении излучения в плёнке затухание света оказывается немного выше, чем в режиме “на пропускание”. Это связано с тем, что помимо коэффициента поглощения материала плёнки, существенный вклад в коэффициент затухания света вносит рассеяние света на неоднородностях толщины и показателя преломления плёнки, наличие которых сильно зависит от частоты вращения центрифуги. Из представленных на рис.2.5 данных видно, что при частоте вращения центрифуги $\nu_0 \sim 3000$ об/мин волноводное затухание имеет минимум ($\alpha_{w\min} = 1,55$ и $4,2$ дБ/см, соответственно для случаев 1% и 3% концентрации AntBF₂). Наличие минимума, по-видимому, объясняется достижением наилучших условий растекания раствора ПММА+AntBF₂ по кварцевой подложке, поскольку установка при указанной частоте вращения центрифуги имеет минимум вибраций. Видно так же, что данная частота обеспечивает толщину плёнки $\sim 1,3$ мкм, и, таким образом, одномодовый режим

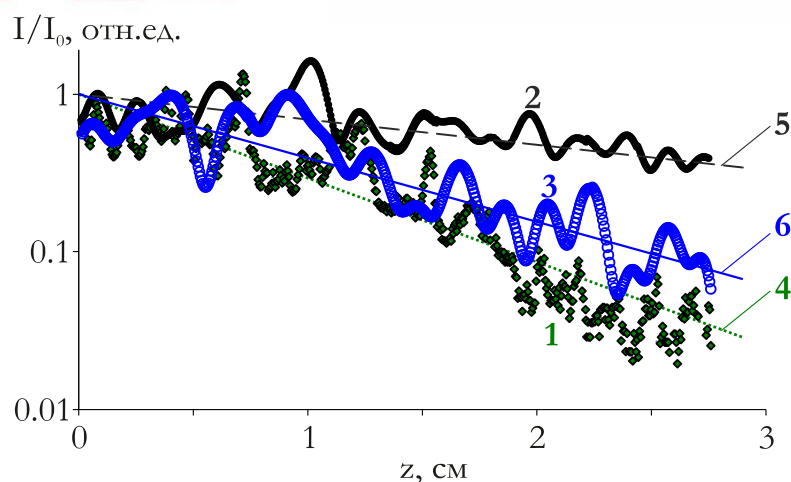
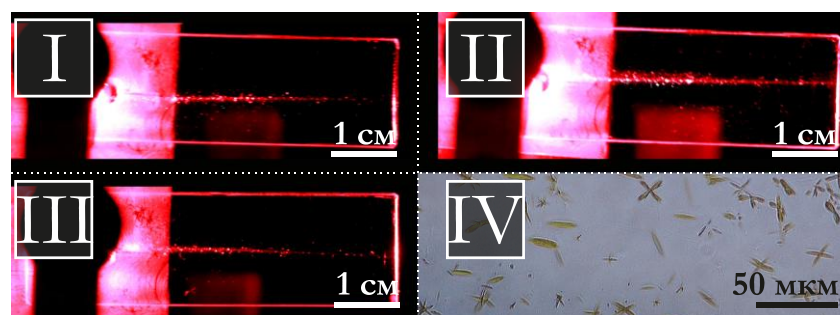


Рисунок 2.6. Зависимости интенсивности рассеянного волноводом излучения от его длины. Экспериментальные кривые 1, 2 и 3 для волноводов, нанесённых при скорости 2000, 3000 и 4000 об/мин. Кривые 4 - 6 экспоненциальные экстраполяции кривых 1 - 3. На врезках I - III представлены фотографии каналируемого лазерного излучения с длиной волны 655 нм в планарных волноводах на основе плёнок ПММА+AntBF₂ полученных методом центрифугирования при частотах вращения 2000, 3000 и 4000 об/мин, соответственно. На врезке IV показана фотография плёнки ПММА, допированной ~5% AntBF₂

возбуждения волновода, в связи, с чем мы посчитали излишним меры по снижению вибраций для частот вращения выше, чем 3000 об/мин.

Из представленных на рис.2.5 результатов видно, что увеличение концентрации фотоактивной добавки от 1% до 3% приводит к росту волноводного затухания от 1.55 до 4.2 дБ/см при $\nu_0 \sim 3000$ об/мин. Дальнейшее повышение концентрации фотоактивной добавки до 5%, как показывают эксперименты, приводит к увеличению волноводных потерь до 30 дБ/см вследствие образования микрочастиц AntBF₂ (врезка на IV рис.2.6). Поскольку большое затухание плёнок делает их неэффективными для

использования в реальных оптических устройствах, мы не исследовали подробно плёнки с концентрацией фотоактивной добавки больше 3%.

Таким образом, в настоящем разделе представлена методика формирования планарных волноводов на основе полиметилметакрилата допированного антрацен-содержащими соединениями β -дикетонатов дифторида бора. Найдено оптимальное значение частоты вращения центрифуги $\nu_0 \sim 3000$ об/мин при формировании волноводов, обеспечивающее им наименьшее оптическое затухание и толщину $h_{\text{пл}} \sim 1.3$ мкм. Показано, что в этом случае изготовленные планарные волноводы являются одномодовыми и их оптические потери составляют 1.55 и 4.2 дБ/см для случаев допирования 1% и 3% AntBF₂, соответственно.

2.2 Лазерная запись решеточных интегрально-оптических элементов в плёнках полиметилметакрилата, допированного AntBF₂

В данном разделе проводится исследование фотофизических свойств плёнок ПММА допированного соединением AntBF₂ при записи периодических волноводных структур показателя преломления. Естественно, что с точки зрения создания элементов интегральной оптики такие исследования следует проводить непосредственно в волноводном режиме возбуждения плёнок. Однако это требует использования призматических элементов связи, что зачастую приводит к разрушению полимерных волноводов. Причём из-за значительного затухания волноводных мод дополнительно осложняется методика определения в волноводном режиме характеристик записанных элементов. Из-за указанных сложностей в волноводном режиме можно проводить измерения только для ограниченного числа решёток, в то время как для оценки частотно контрастной характеристики плёнок требуется проводить измерения для большого числа записанных периодических структур. Поэтому в настоящей работе,

фотоиндуцированные вариации эффективного показателя преломления TE_1 моды (которую далее будем называть основной модой) для большого числа планарных волноводов исследуются косвенным методом при считывании записанных фазовых решёток в схеме “на просвет” с последующим пересчётом полученных при этом данных для случая дифракции основной волноводной моды. Это позволяет построить частотно контрастную характеристику для материала плёнки и подтвердить, предложенную в первой главе, методику оптимизации для волноводного случая. Верификация полученных результатов будет проводиться в ходе прямых измерений дифракционной эффективности в волноводном режиме для ограниченного числа дифракционных решёток. Так же в данном разделе будет обсуждаться возможность увеличения дифракционной эффективности записанных решёточных интегрально-оптических элементов за счёт формирования поверхностного рельефа.

Для исследования фотофизических свойств планарных волноводов на основе ПММА допированного соединением $AntBF_2$ в последних записываются голографические решётки на установке, представленной на рис. 2.7. Запись решёток осуществляется в схеме “на пропускание” в интерференционном поле когерентных световых пучков Π_1 и Π_2 с длиной волны $\lambda = 405.9$ нм, как это показано на рис.2.7. Интенсивность и длительность облучения ($I = 10$ Вт/см² и $t_0 \sim 3.5$ мин, соответственно) выбирается такими же как и в случае записи объёмных решёток, описанном в разделе 1.2. Пространственные частоты записываемых голографических решёток выбираются в диапазоне от 100 до 3500 лин/мм. При записи всех решёток полуширина ($d_{1/2}$) записывающих пучков Π_1 и Π_2 составляет один миллиметр. После оптической записи, решётки выдерживаются в течение 8-ми часов при температуре 75⁰С по методике, представленной в разделе 1.3. Определение дифракционной эффективности прошедших термическую постэкспозиционную обработку решёток проводится световым пучком Π_3 с длиной волны 655 нм в режиме “на пропускание”, как

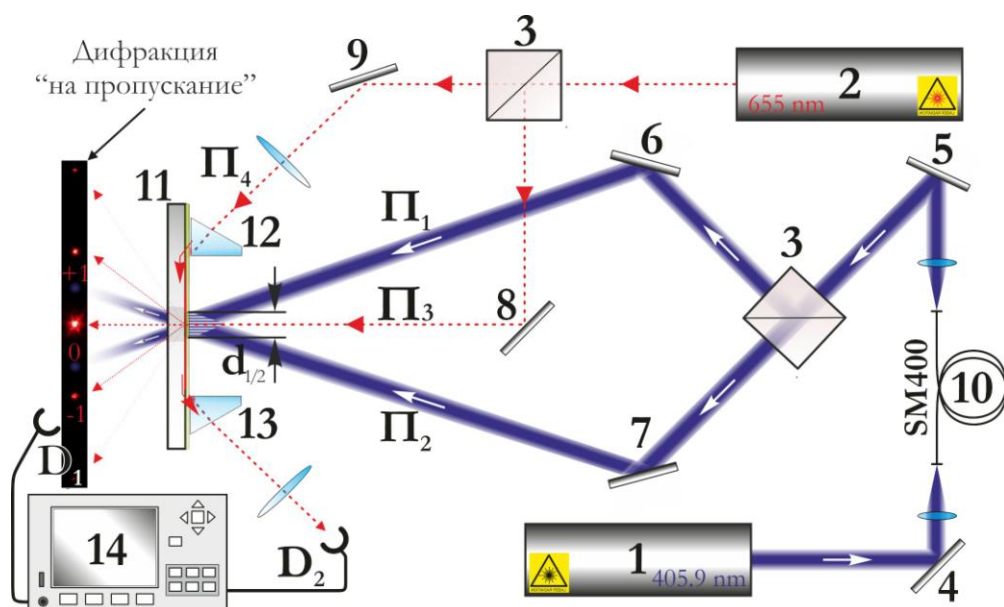


Рисунок 2.7. Схема экспериментальной установки, используемая для записи и исследования решёточных интегрально-оптических элементов. 1 – источник записывающего излучения 405.9 нм, 2 – источник считывающего излучения 655 нм, 3 – светоделитель, 4-9 – зеркала, 10 – пространственный волоконный фильтр, 11 – исследуемая плёнка на кварцевой подложке, 12 и 13 – призмы, 14 – измеритель мощности

это показано на рис.2.7. При таком режиме считывания решёток наблюдается дифракция Рамана-Ната. На врезке рис.2.7 представлена фотография картины дифракции пучка Π_3 на решётке с пространственной частотой 500 лин/мм записанной в планарном волноводе толщиной ~ 1.3 мкм при считывании её в режиме “на пропускание”. Дифракционная эффективность решёток при таком считывании достаточно мала (доли процента) из-за малой толщины волновода. Тем не менее, получаемые данные об интенсивности первого дифракционного максимума позволяют с использованием выражения (1.2.6) рассчитать амплитуду фотоиндуцированного изменения показателя преломления (n_1) материала плёнок для записанной решётки. На рис.2.8 пунктирной кривой 1 показана зависимость $n_1(\Omega)$ полученная при обработки экспериментальных данных о дифракционной эффективности для решёток с различными пространственными частотами. Из сравнения этих данных с результатами измерения такой же зависимости $n_1(\Omega)$ для объёмного материала, представленной на рис.1.8 маркером ● видно, что эти зависимость достаточно

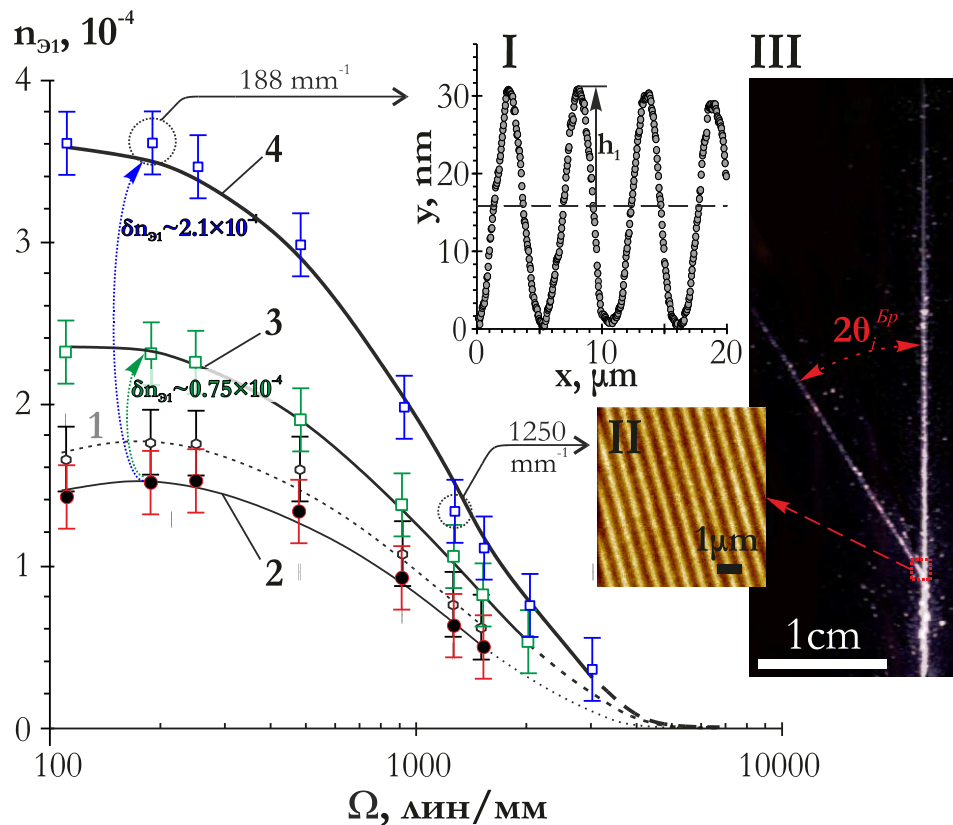


Рисунок 2.8. Зависимости амплитуды модуляции эффективного показателя преломления (n_{31}) для моды TE_1 от пространственной частоты голографических решёток записанных в планарном волноводе на основе ПММА+AntBF₂ толщиной 1.3 мкм. Пунктирной кривой 1 показаны результаты измерения амплитуды модуляции ПП материала (n_1) волноводной плёнки ПММА+AntBF₂ полученные после оптической записи решёток. Кривая 2 получена при пересчёте данных зависимости $n_1(\Omega)$ для случая $n_{31}(\Omega)$ основной моды планарного волновода. Кривые 3 и 4 получены после 1 и 7 этапов травления. На врезке I представлен АСМ профиль поверхности решётки с $\Omega \sim 188 \text{ mm}^{-1}$ и $h_1 \sim 15 \text{ nm}$ полученной после 7 этапов её травления. На врезке II представлена АСМ – топография поверхности решётки с $\Omega \sim 1250 \text{ mm}^{-1}$ и $h_1 \sim 6 \text{ nm}$ полученной после 7 этапов её травления. На врезке III показана фотография дифракции излучения на решётке с пространственной частотой 1250 mm^{-1} в волноводном режиме

хорошо совпадают, причём максимальное значение амплитуды модуляции показателя преломления n_1 в обоих случаях оказывается равным $\sim 2 \times 10^{-4}$. Это указывает на сходство механизмов формирования фотоиндуцированных структур показателя преломления в объёмных образцах и тонких плёнках ПММА+AntBF₂.

Следует отметить, что амплитуда модуляции эффективного показателя преломления (n_{31}) основной моды волновода будет несколько отличаться от

измеренной в режиме на просвет амплитуды n_1 материала плёнки. Причём различия между n_1 и $n_{э1}$ будут тем больше, чем меньше толщина планарного волновода [173 - 176]. В настоящей работе для определения значений $n_{э1}$ по измеренному значению амплитуды n_1 используется подход, основанный на методе эффективного показателя преломления [175, 186, 187]. Для случая несимметричного планарного волновода ПММА+AntBF₂ на кварцевой подложке дисперсионные кривые для основной моды волновода можно построить, решая трансцендентное уравнение [188]

$$2 \frac{2\pi}{\lambda} n_f h_{пл} \sqrt{n_f^2 - n_{э}^2} - 2\varphi_1 - 2\varphi_2 = 0, \quad (2.2.1)$$

где

$$\varphi_1 = \arctg \left\{ \sqrt{\frac{n_{э}^2 - 1}{n_f^2 - n_{э}^2}} \right\}, \quad (2.2.2)$$

$$\varphi_2 = \arctg \left\{ \sqrt{\frac{n_{э}^2 - n_s^2}{n_f^2 - n_{э}^2}} \right\} \quad (2.2.3)$$

– фазовые сдвиги, возникающие при полном внутреннем отражении каналируемых волн на границах раздела сред волновод-воздух и волновод-подложка, соответственно. На рис.2.1 кривой 1 представлена зависимость $n_3(h)$ для моды TE₁ полученная при решении уравнения (2.2.1) для случая плёнки ПММА+1%AntBF₂ ($n_f = 1.493$) на подложке SiO₂ ($n_s = 1.4564$) при возбуждении её светом с длиной волны $\lambda = 655$ нм. Из анализа этой кривой видно, что для случая изготовленных в настоящей работе волноводов толщиной $h_{пл} \sim 1.3$ мкм эффективный показатель преломления основной моды равен $n_{э} = 1.481$. При фотомодификации материала плёнки происходит уменьшение его показателя преломления, что согласно выражению (2.2.1) в свою очередь приведёт к снижению эффективного показателя преломления моды TE₁. На рис.2.1б кривой 1 показана, рассчитанная с использованием уравнения (2.2.1), зависимость амплитуды модуляции эффективного показателя преломления этой моды от амплитуды модуляции ПП волновода. Из анализа этой кривой

видно, что для случая $h_{\text{пл}} \sim 1.3$ мкм амплитуда $n_{\text{э1}}$ пропорциональна величине фотоиндуцированного изменения n_1 показателя преломления материала волноводной плёнки в соответствии с выражением

$$n_{\text{э1}} \sim 0.9 \times n_1. \quad (2.2.4)$$

На рис. 2.8 кривой 2 представлена пересчитанная в соответствии с выражением (2.2.4) зависимость величины $n_{\text{э1}}$ от пространственной частоты записываемых решеток (Ω) для случая плёнок ПММА содержащих AntBF_2 с концентрацией 1%.

Как уже говорилось выше, вследствие малой толщины планарных волноводов ($h_{\text{пл}} \sim 1.3$ мкм), при дифракции света на записанных решётках в пропускающей геометрии наблюдается режим дифракции Рамана-Ната с низкой эффективностью. Однако при считывании этих же решёток в волноводном режиме их эффективная толщина ($L_{\text{э}}$) значительно увеличивается. При этом согласно оценкам, проведённым на основании работы [189], будет реализовываться режим дифракции Брэгга который обуславливает возможность достижения существенно большей дифракционной эффективности, чем в случае считывания “на пропускание”. При выполнении условия резонанса Вульфа-Брэгга [189]

$$\sin(\theta_i^{\text{Бр}}) = \frac{\lambda_c}{2 n_{\text{э}} \Lambda}, \quad (2.2.5)$$

в волноводном режиме дифракционная эффективность записанных решёток будет определяться выражением [189]

$$\eta_w = \sin^2 \left(\frac{\pi n_{\text{э1}} L_{\text{э}}}{\lambda_c \cos(\theta_i^{\text{Бр}})} \right), \quad (2.2.6)$$

где $L_{\text{э}} = n_{\text{э}} \times d_{1/2}$, $\theta_i^{\text{Бр}}$ – скользящий угол между штрихами решётки и направлением считывающего излучения. Из представленных на рис.2.8 (кривая 2) данных видно, что для решётки с пространственной частотой $\Omega = 1250$ лин/мм амплитуда модуляции фотоиндуцированного показателя преломления основной моды достигает значения $n_{\text{э1}} \sim 0.6 \times 10^{-4}$. Согласно выражению (2.2.6)

при таком значении $n_{э1}$, толщине решётки $d_{1/2} = 1$ мм может быть достигнута дифракционная эффективность около 16% в волноводном режиме.

Дифракционная эффективность записанных решёток может быть дополнительно увеличена за счёт формирования периодического рельефа на их поверхности [190]. Для этого в настоящей работе используется методика жидкостного травления записанных решёток в растворе изопропанола и ацетона в соотношении 1:4. Как показывают эксперименты, травление приводит к формированию на поверхности решёток периодического рельефа следующего вида

$$h(x) = (h_{\text{пл}} - h_1) + h_1 \sin(2\pi\Omega x). \quad (2.2.7)$$

причём глубина рельефа $2h_1$ монотонно растёт с увеличением времени травления (Δt). При этом обработка решёток с пространственной частотой $\Omega > 1000 \text{ мм}^{-1}$ в течение одной минуты приводит к формированию периодического рельефа на их поверхности глубиной около 1 нм.

Добавку к амплитуде модуляции эффективного показателя преломления от возникающей при травлении рельефной решётки, можно оценить с использованием дисперсионного уравнения (2.2.1). На рис.2.1б кривой 1 показана, рассчитанная с использованием уравнения (2.2.1) зависимость амплитуды модуляции эффективного показателя преломления моды TE_1 от амплитуды h_1 для случая, когда $h_{\text{пл}} \sim 1.3$ мкм. Согласно данным этого рисунка, полученная за одну минуту травления, решётка с глубиной ~ 1 нм практически не обеспечивает увеличения амплитуды модуляции эффективного показателя преломления. Поэтому для увеличения глубины рельефа следует продлить время травления. Однако при времени непрерывного травления $\Delta t > 1.5$ мин происходит отслаивание плёнки от поверхности подложки вследствие чрезмерного размягчения ПММА под действием растворителя. Поэтому процесс травления разбивается на несколько циклов, каждый из которых включает в себя собственно операцию травления (~ 1 мин) с последующей сушкой при температуре 70°C в течение нескольких минут. Между этими

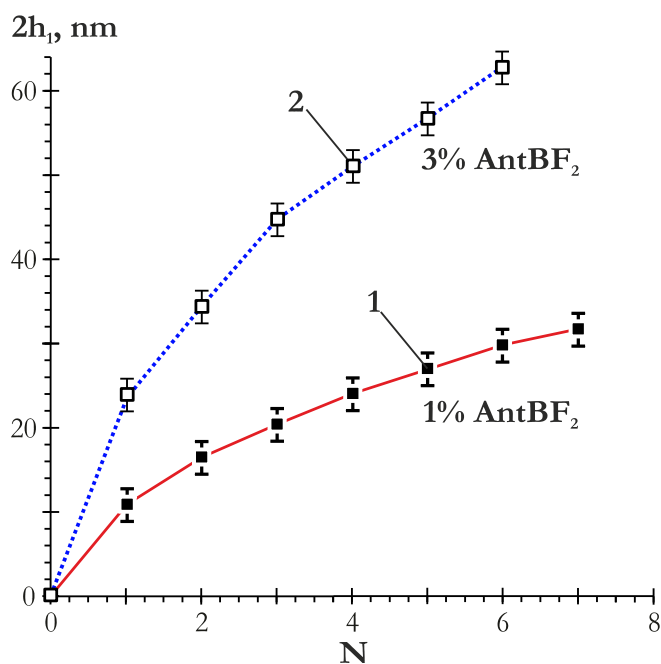


Рисунок 2.9. Зависимость глубины рельефа решётки с пространственной частотой 188 mm^{-1} от количества циклов химической обработки для случая 1% и 3% концентрации добавки AntBF_2 - соответственно, кривые 1 и 2

операциями осуществляется контроль поверхности волноводов на наличие загрязнений.

На рис. 2.9 кривыми 1 и 2 представлены измеренные при помощи АСМ зависимости глубины рельефа ($2h_1$) от количества циклов обработки (N) голографических решёток записанных в плёнках ПММА допированных 1% и 3% AntBF_2 , соответственно. Из кривой 1 этого рисунка видно, что в случае плёнок ПММА+1% AntBF_2 высота рельефа на поверхности решёток может достигать 30 нм после 6 – 7 циклов их обработки. На врезке I рисунка 2.8 показан профиль поверхности голографической решётки записанной в плёнке ПММА+1% AntBF_2 с $\Omega \sim 188 \text{ mm}^{-1}$, измеренный атомно-силовым микроскопом, после семи циклов её обработки указанным растворителем. На этом рисунке видно, что в результате такой обработки на поверхности плёнки ПММА+1% AntBF_2 появляется синусоидальный рельеф глубиной ~ 30 нм. Согласно данным рис.2.1 (кривая 2) возникновение синусоидального рельефа с такой глубиной приводит к возникновению добавки равной $\delta n_{\omega_1} \sim 2.1 \cdot 10^{-4}$ к амплитуде модуляции эффективного показателя преломления n_{ω_1} основной

моды. На рисунке 2.8 кривыми 3 и 4 представлены результаты измерения частотно-контрастной характеристики материала полученные после 3 и 7 циклов травления, соответственно. Видно, что увеличение времени травления приводит к возрастанию амплитуды модуляции эффективного показателя преломления основной моды. Причём в результате 7 циклов травления плёнок для решёток с пространственной частотой $\Omega \sim 200$ лин/мм происходит трехкратное возрастание амплитуды модуляции эффективного показателя преломления по сравнению со случаем, когда плёнка не подвергалась травлению. Так, после семи этапов химического травления, за счёт формирования поверхностного рельефа амплитуда модуляции эффективного показателя преломления решётки с $\Omega = 1250$ лин/мм может быть увеличена до $\sim 1.3 \times 10^{-4}$ (рис.2.8 кривая 4). Согласно формуле (2.2.5) это должно приводить к возрастанию дифракционной эффективности такой решётки до $\sim 60\%$. Из рис.2.8 так же видно, что проявляются не нулевые значения n_{13} для решёток с пространственными частотами выше от 1000 до 3300 лин/мм. Это указывает на возможность создания периодических структур отражательного типа для ближнего ИК диапазона на основе планарных волноводов из ПММА допированного соединением AntBF₂.

Стоит отметить, что при указанной обработке плёнок их оптическое затухание практически не изменяется. Однако если число циклов травления превышает 7 – 8 в волноводном слое появляются дефекты и трещины, приводящие к резкому увеличению затухания каналируемого света. По-видимому, образование дефектов происходит вследствие многократного сжатия и расширения плёнки при впитывании растворителя в процессе нескольких этапов травления.

Для прямой проверки полученных выводов, записанные с пространственной частотой $\Omega = 1250$ лин/мм решётки считывается пучком П₄ в волноводном режиме, как это показано на рис.2.7. Для этого излучение с длиной волны $\lambda_c = 655$ нм от лазера 2 при помощи зеркала 9 направляется на

призмный элемент связи 12 и таким образом возбуждает основную моду исследуемого планарного волновода (рис.2.6 врезка 2). Затем это излучение направляется на записанную решётку. Как и ожидалось, дифракция в волноводном режиме на таких решётках наблюдается только вблизи определённого угла считывания $\theta_i^{bp} \approx 0.28$ рад и пропадает при небольшой отстройке от этого значения равной $\delta\theta_i \approx 2 \times 10^{-4}$ рад. Такая высокая угловая селективность полученных решёток обусловлена их большой оптической толщиной $L_3 \sim 1$ мм. На врезке III рисунка 2.8 продемонстрирована фотография волноводного трека, полученного при дифракции основной моды в режиме Брэгга на решётке толщиной ~ 1 мм с $\Omega = 1250$ лин/мм. Для определения дифракционной эффективности решётки дифрагирующее на ней излучение выводится при помощи второй призмы 13, которая ставится сразу после решётки, и затем направляется на фотоприёмник D_2 (рис.2.7). Мощность падающего на решётку излучения измеряется также фотоприёмником D_2 при уменьшении расстояния между призмами 12 и 13 до нуля. Измеренные таким образом значения дифракционной эффективности хорошо совпадают с результатами полученных выше оценок, однако оказываются несколько меньше ($\sim 10\%$ для случая фотоиндуцированной записи и $\sim 50\%$ после обработки), чем расчётные. Это объясняется наличием оптических потерь при рассеянии направляемой моды волновода.

Таким образом, в настоящем разделе исследованы процессы лазерной записи решёточных элементов в волноводных плёнках ПММА, допированных соединением AntBF_2 . Продемонстрирована запись и считывание в волноводном режиме решёточных интегрально-оптических элементов с пространственной частотой от 100 до 3300 лин/мм и дифракционной эффективностью около 10%. Показано, что амплитуду модуляции эффективного показателя преломления можно увеличить в 3 раза за счёт формирования поверхностного периодического рельефа высотой до 30 нм при обработке решёток в растворе ацетона-изопропанола. Показано, что образование такого поверхностного

рельефа приводит к увеличению дифракционной эффективности решёток с 10% до ~50%.

2.3 Лазерно-индуцированное формирование полосковых волноводов в плёнках полиметилметакрилата, допированного AntBF₂

Для формирования не решёточных интегрально-оптических элементов, таких как, например, полосковые волноводы, в настоящей работе используется метод прямой лазерной записи [191 – 193] с использованием экспериментальной установки представленной на рис.2.10.

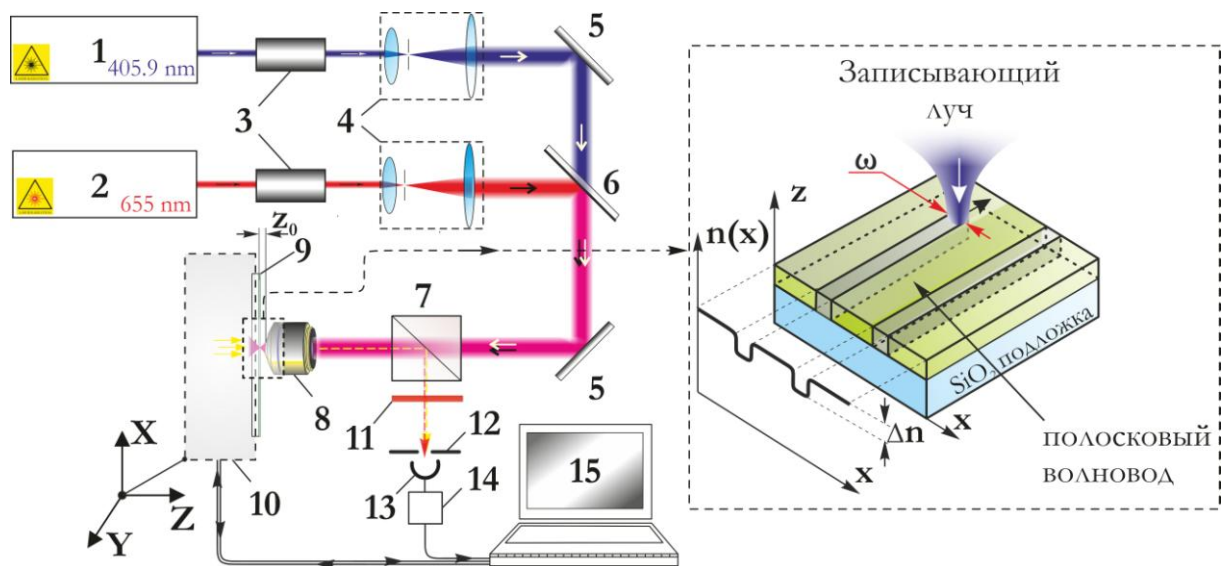


Рисунок 2.10. Схема экспериментальной установки для формирования полосковых волноводов. 1, 2 – лазерные источники излучения записывающего (406 нм) и опорного (655 нм) пучков, соответственно, 3 – оптический модулятор, 4 – расширитель пучка, 5 – металлическое зеркало, 6 – дихроическое зеркало, 7 – светоделительный куб, 8 – объектив, 9 – планарный волновод ПММА+AntBF₂, 10 – нано позиционер, 11 – светофильтр, 12 – диафрагма, 13 – фотоприёмник, 14 – АЦП, 15 – компьютер

Модифицирующее излучение (1) при помощи зеркал (5) и (6) направляется на объектив (8), который фокусирует это излучение на

поверхность фоточувствительного планарного волновода (9) в световое пятно с полушириной ω . При помощи позиционера (10) волновод перемещается относительно экспонирующего пучка по заданной траектории, как это показано на рис. 2.10, за счёт чего в плёнке ПММА+AntBF₂ формируется "рисунок показателя преломления". Поскольку экспонирование плёнки приводит к уменьшению показателя преломления последней, то полосковый волновод формируется между двумя траекториями "нарисованными" сканирующим пучком, как это показано на врезке рис.2.10. Сформированные таким образом волноводы будем далее называть встроенными, чтобы отличать их от волноводов гребенчатого типа, выступающих над поверхностью подложки.

В главе 1 было установлено, что скачок показателя преломления между экспонированной и не экспонированной областями исследуемого в настоящей работе материала не может превышать $\sim 6 \times 10^{-4}$. В этом случае, как показывают результаты численных оценок, проведённых в соответствие с подходом представленном в работах [174, 175], способность направлять излучение для формируемого встроенного волновода достигается только в случае когда его ширина будет больше чем 30 мкм, а толщина прилегающих к нему областей с пониженным показателем преломления оказывается не меньше 5 мкм (Поперечное распределение поля, рассчитанное с использованием программного пакета Mode Solutions для такого волновода показано на врезке III рисунка 2.11). Это требует обеспечения указанных размеров при записи рассматриваемых волноводных структур. Кроме того для минимизации оптических потерь, возникающих вследствие микроизгибов волноводов, большое значение имеет обеспечение постоянства ширины записываемых полосковых структур. Это требует принятия мер по контролю полуширины записывающего светового пятна в течение всего процесса записи. Заметим, что полуширина светового пятна определяется выражением [194]

$$\omega(z) = \frac{\lambda_M}{2NA} \sqrt{\left(1 + \left(\frac{16 NA^2}{\pi \lambda_M} (z - z_0)\right)^2\right)}, \quad (2.3.1)$$

где λ_M – длина волны записывающего излучения, NA – числовая апертура объектива ($NA \sim 0.2$), z – расстояние между объективом и поверхностью волновода, z_0 – фокусное расстояние объектива. Из этого выражения следует, что для обеспечения постоянства ширины записывающего пятна необходимо с высокой точностью (~ 1 мкм) контролировать расстояние z . В настоящей работе это достигается за счёт использования оптической системы обратной связи, которая использует опорный пучок с длиной волны $\lambda \sim 655$ нм генерируемый лазером (2) и включает так же светоделительный куб (7) и фотоприёмник (13) (рис.2.10). Принцип работы системы обратной связи заключается в следующем. Когда расстояние z между объективом (8) и волноводом (9) становится равным фокусному расстоянию объектива $z = z_0$ опорный пучок, отражаясь от поверхности волновода и вновь проходя через объектив (8), формирует пучок с плоским волновым фронтом. В этом случае на фотоприёмнике (13) наблюдается максимальный сигнал. В случае, когда расстояние $z \neq z_0$ отражённый пучок уширяется, что приводит к уменьшению сигнала опорного пучка на фотоприёмнике. Причём величина изменения ΔI опорного сигнала оказывается пропорциональной квадрату величины отстройки $(z-z_0)$, т.е. $\Delta I \sim -(z-z_0)^2$. Это указывает на возможность достижения высокой точности контроля расстояния z . На этапе записи волноводов при помощи управляемого нанопозиционера (10) расстояние z между объективом и волноводом увеличивается по сравнению с расстоянием z_0 до тех пор, пока не будет достигнут требуемый размер экспонирующего пучка. В этот момент измеряется сигнал обратной связи и затем в процессе записи волновода его значение поддерживается неизменным, что обеспечивает постоянство требуемого поперечного размера экспонирующего пучка. Микроскопические измерения показали, что при использовании такой системы обратной связи отклонение от заданной ширины записанного волновода не превышает ~ 0.5 мкм.

На рисунке 2.11 представлено, полученное при подсветке ультрафиолетовой лампой, оптическое изображение изготовленного таким способом полоскового волновода (врезка II, экспонированные области выглядят более тёмными) и показана фотография трека направляемого этим волноводом излучения (врезка I). Измеренные оптические потери в данных полосковых волноводах составляют $\sim 1.6 - 1.8$ дБ/см, т.е. почти не отличаются от таковых в волноводных плёнках (~ 1.55 дБ/см). Это указывает на то, что в процессе фотоиндуцированной записи формируется достаточно гладкие границы между сердцевиной полоскового волновода и окружающими её модифицированными областями с низким показателем преломления. Максимально возможный скачок показателя преломления между сердцевиной волновода и этими областями равный, как это указывалось выше, $\sim 6 \times 10^{-4}$, достигается при сканировании поверхности волновода пучком с мощностью 45 мВт и диаметром 5 мкм со скоростью сканирования 0.5 мм/с. При таком скачке показателя преломления, как это следует из оценок, проведённых в соответствии с работой [174], возможно создавать только прямолинейные или слабо изогнутые (с радиусом кривизны ~ 10 см) полосковые волноводы. В случае меньшего радиуса кривизны, как показывают численные оценки [174], дополнительные оптические потери волновода, вносимые изогнутыми участками, будут существенно превышать его материальные потери. Поэтому, для решения задачи создания широкого спектра элементов интегральной оптики требуется найти пути увеличения скачка $\Delta n_{эф}$ для эффективного показателя преломления основной моды волновода.

Этого возможно добиться за счёт создания поверхностного рельефа, что достигается при дополнительной химической обработке экспонированной поверхности плёнки подобной той, что используется в случае рельефных голографических решёток (раздел 2.2). В результате такого травления встроенных волноводов получают структуры в виде выступающего полоска, окружённого двумя протяжёнными канавками (рис.2.12б). Такие волноводы

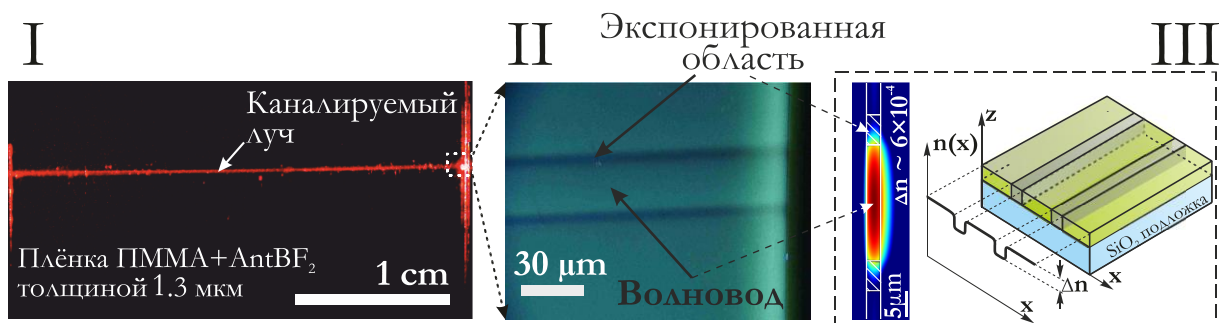


Рисунок 2.11. Записанные сканирующим лазерным пучком (406 нм) полосковые волноводы встроенного типа в плёнке ПММА+AntBF₂ толщиной 1.3 мкм. I – фотография каналируемого света в волноводе шириной ~30мкм, II – фотография самого волновода, полученная при его подсветке УФ лампой (экспонированные области выглядят более тёмными), III – модель записанного полоскового волновода встроенного типа и рассчитанное распределение поперечного сечения поля, направляемого этим волноводом

вслед за [176] будем называть гребенчатыми. При изготовлении таких волноводов выяснилось, что возможно избежать применения процесса трудоёмкого и длительного многократного травления, т.е. такого, который используется в случае обработки голографических решёток. Это достигается использованием записывающих световых пучков с интенсивностью $\sim 10^5$ Вт/см², которая значительно превышает интенсивность пучков, применяемую при записи объёмных элементов. В таком случае в плёнке вдоль траектории сканирования формируются области с высокой температурой. Это приводит к ускорению фотохимических реакций проходящих в рассматриваемом материале, результат которых определяет глубину травления. Температура в зоне облучения зависит от скорости сканирования записывающего пучка. Для удобства в настоящей работе скорость сканирования пучка пересчитывается в дозу экспозиции E_x .

На рисунке 2.12 показаны зависимости глубины рельефа h_s от величины E_x для случая 1% AntBF₂ (кривая 1) и 3% AntBF₂ (кривая 2), полученные после одного цикла химической обработки (на этом рисунке ось E_x дополнена данными о скорости сканирования пучка). Видно, что глубина рельефа, полученная после травления экспонированных сканирующим пучком полосков выше, чем при

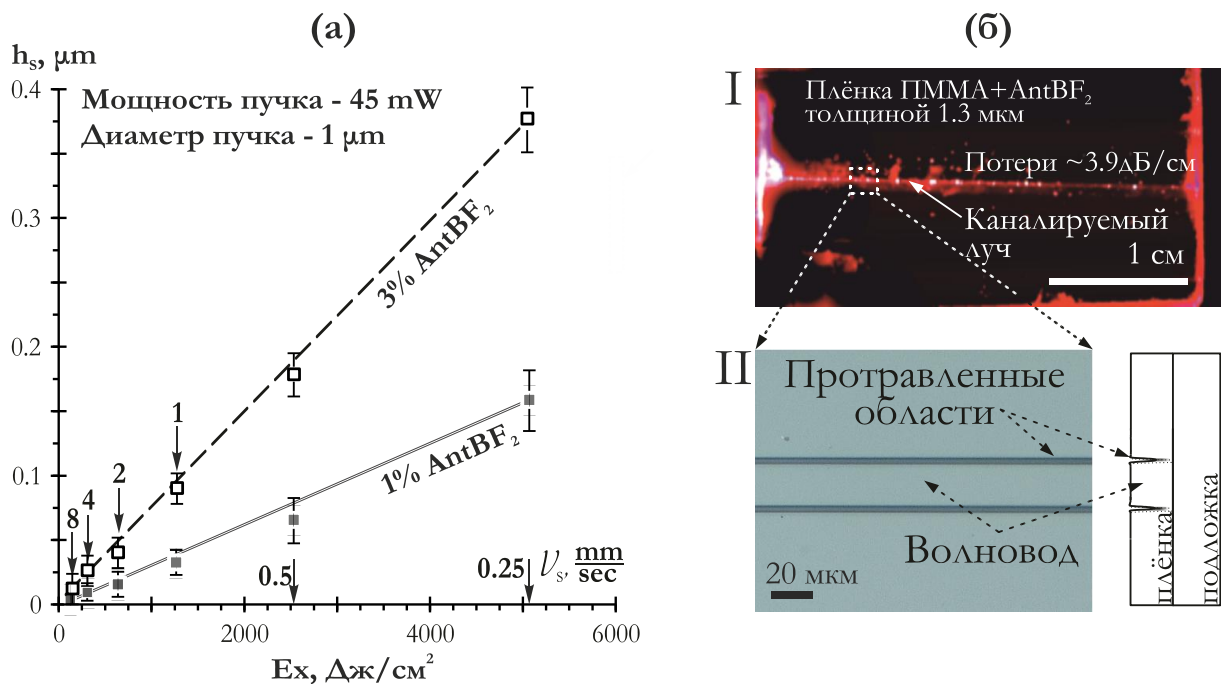


Рисунок 2.12. Свойства гребенчатых волноводов записанных сканирующим лазерным пучком в плёнках ПММА допированных AntBF₂ и обработанных в растворе изопропанол/ацетон. а) Зависимость глубины травления плёнки от дозы экспозиции E_x и скорости сканирования v_s б) Фотография волновода шириной $\sim 20 \mu\text{м}$ (II) и каналируемого в нём света (I)

травлении решёток, записываемых голографическим способом при той же дозе экспозиции. Максимальная доза экспозиции при записи сканирующим пучком $5 \times 10^3 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ограничивается из-за возможности расплавления материала плёнки при превышении данного порога. В случае максимальной экспозиции планарного волновода после его химической обработки достигается формирование гребенчатого волновода с глубиной канавок 0.15 $\mu\text{м}$. Согласно, представленным на рис.2.1 данным, появление канавок такой глубины эквивалентно возникновению скачка эффективного показателя преломления для основной моды равного $\sim 3 \times 10^{-3}$.

На рисунке 2.12(б) представлено оптическое изображение полоскового волновода, сформированного между двумя микроканавками глубиной 0.15 $\mu\text{м}$ полученных в результате химического травления контуров “нарисованных” сканирующим пучком. На этом же рисунке показана фотография трека направляемого этим волноводом излучения. Измерения оптического затухания

полученного гребенчатого волновода показывают некоторое увеличение потерь (с 1.8 до 3.9 дБ/см) по сравнению с волноводами встроенного типа, что объясняется увеличением скачка эффективного показателя преломления основной моды полоскового волновода [174, 175]. Тем не менее наличие высокого скачка $\Delta n_{\text{эф}} \sim 3 \times 10^{-3}$, согласно оценкам проведённым на основании подхода [174], даёт возможность создавать изогнутые волноводы с радиусом кривизны несколько миллиметров. Кроме того, такой скачок позволяет уменьшить ширину волновода и экспонированных областей до 20 мкм и 2 мкм, соответственно, что в свою очередь обеспечивает возможность миниатюризации формируемых волноводов и уменьшению времени из записи.

Таким образом, в настоящем разделе продемонстрирована возможность оптической записи полосковых волноводов встроенного и гребенчатого типов в плёнке ПММА+AntBF₂, в том числе одномодовых волноводов шириной 20 ± 0.5 мкм. Показано, что полосковые волноводы встроенного типа формируются непосредственно в результате сканирования планарных волноводов из ПММА+AntBF₂ сфокусированным оптическим пучком по заданным траекториям. Для полученных таким образом волноводов оптические потери составляют не более 1.8 дБ/см, скачок показателя преломления между сердцевинной волновода и окружающими его модифицированными областями достигает $\sim 6 \times 10^{-4}$, допустимый радиус изгиба полоска составляет ~ 10 см.

Показано, что гребенчатые волноводы могут быть получены при травлении волноводов встроенного типа в растворе ацетона в изопропанол. Для волноводов гребенчатого типа оптические потери составляют не более 3.9 дБ/см, скачок эффективного показателя преломления между сердцевинной и окружающими её модифицированными областями для основной моды такого волновода достигает 3×10^{-3} , допустимый радиус изгиба полоска составляет ~ 5 мм.

Выводы к главе 2

В данной главе представлены физические основы для построения элементной базы интегральной оптики с применением фоторегистрирующего полимерного материала ПММА+AntBF₂.

Показано, что фоточувствительный полимерный материал ПММА+AntBF₂ позволяет применять стандартную технику центрифугирования для создания на его основе планарных волноводов. Показано, что частота вращения центрифуги $\nu_0 \sim 3000$ об/мин, обеспечивает формирование одномодовых планарных волноводов толщиной 1.3 мкм и минимальными оптическими потерями, которые практически равны потерям объёмного материала и составляют 1.55 дБ/см и 4.2 дБ/см на длине волны 655 нм для случаев концентрации фотоактивной добавки AntBF₂ 1% и 3%, соответственно.

Продемонстрирована оптическая запись решёточных интегрально-оптических элементов в изготовленных планарных волноводах с пространственной частотой от 100 до 3300 лин/мм и дифракционной эффективностью в волноводном режиме $\sim 10\%$ (1250 лин/мм). Показано, что частотно-контрастная характеристика планарных волноводов на основе исследуемого материала не отличается от ЧКХ для случая объёмного материала синтезированного методом блок полимеризации.

Разработана технология трёхкратного увеличения амплитуды модуляции эффективного показателя преломления для основной моды направляемой планарной решёточной структуры за счёт формирования периодического рельефа на поверхности волновода при химическом травлении его экспонированных областей в растворе ацетона в изопропанолу. Показано, что вследствие такой обработки достигается максимальная глубина рельефа 30 нм и 60 нм для решёток с пространственной частотой ~ 200 лин/мм в случае концентрации фотоактивной добавки AntBF₂ 1% и 3%, соответственно. Для решёток с частотой ~ 1250 лин/мм достигаемая глубина рельефа составляет ~ 12

нм при концентрации фотоактивной добавки AntBF₂ 1%. Показано, что в последнем случае дифракционная эффективность решётки в волноводном режиме достигает ~50%.

Продемонстрирована возможность оптической записи полосковых волноводов встроенного и гребенчатого типов в плёнке ПММА+AntBF₂, в том числе одномодовых волноводов шириной 20 ± 0.5 мкм. Показано, что полосковые волноводы встроенного типа формируются непосредственно в результате сканирования планарных волноводов из ПММА+AntBF₂ сфокусированным оптическим пучком по заданным траекториям. Для полученных таким образом волноводов оптические потери составляют не более 1.8 дБ/см при концентрации фотоактивной добавки AntBF₂ 1%, скачок показателя преломления между сердцевиной волновода и окружающими его модифицированными областями достигает $\sim 6 \times 10^{-4}$, допустимый радиус изгиба полоска ~10см. Показано, что гребенчатые волноводы могут быть получены при травлении волноводов встроенного типа в растворе ацетона в изопропанолe. Для волноводов гребенчатого типа оптические потери составляют не более 3.9 дБ/см, скачок эффективного показателя преломления между сердцевиной и окружающими её модифицированными областями для основной моды такого волновода достигает 3×10^{-3} , допустимый радиус изгиба полоска ~5мм.

Глава 3. Нелинейно-оптические свойства объёмных образцов полиметилметакрилата, допированного AntBF₂ в поле лазерного излучения

В первой главе было показано, что облучение образцов ПММА+AntBF₂ кратковременными импульсами модифицирующего излучения с длиной волны 406 нм и высокой интенсивности (более 20 Вт/см²) не приводит к сколько-нибудь заметной статической фотомодификации материала при длительности этих импульсов менее 5 секунд. Однако такое воздействие приводит к образованию в нём динамической оптической неоднородности, которая исчезает после завершения экспонирования. Причём появление такой неоднородности может приводить к пространственной самомодуляции и искажению волнового фронта экспонирующего излучения, что может ухудшить качество записываемых оптических элементов. Это является одной из причин того, что при оптической записи дифракционных решёток в первой главе использовалось излучение с интенсивностью < 10 Вт/см². С другой стороны неоднородности возникающие при $I > 20$ Вт/см² могут оказаться весьма полезными для создания динамических элементов управления типа свет-свет на основе исследуемого полимерного материала ПММА+AntBF₂.

Существование выраженных нелинейно-оптических свойств исследуемого материала ПММА+AntBF₂ предполагает так же возможность статической нелинейно-оптической записи на основе двухфотонного поглощения высокоинтенсивного излучения с длиной волны вдвое большей длины волны поглощения фотоактивной добавки AntBF₂. Поскольку полоса поглощения исследуемого материала находится в окрестности ~400 нм, то для двухфотонной фотомодификации можно использовать излучение стандартного фемтосекундного титан-сапфирового лазера с длиной волны ~800 нм. Представляется, что фемтосекундные световые импульсы будут проникать внутрь исследуемой полимерной композиции на значительную глубину, что

позволит формировать структуры показателя преломления с глубиной значительно большей, чем при использовании фиолетового (~400 нм) излучения. Помимо двухфотонной фотомодификации материала под действием высокоинтенсивного излучения, можно ожидать проявления других нелинейно-оптических явлений связанных с фазовой и пространственной самомодуляцией света. Причём последнее, вследствие эффектов самофокусировки может приводить к формированию нитевидных световых каналов, внутри объёмных образцов исследуемого материала, которые затем могут быть зарегистрированы в материале в виде структур показателя преломления, что особенно интересно с точки зрения создания глубоких дифракционных оптических элементов.

В связи с этим данная глава посвящена исследованию особенностей, вызванных кратковременным воздействием излучения, динамического и статического нелинейно-оптических откликов фоторегистрирующего материала на основе полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора.

3.1. Формирование динамических неоднородностей показателя преломления в полиметилметакрилате, допированном AntBF_2 в поле низкоинтенсивного лазерного излучения

Для измерения показателя преломления и коэффициента поглощения динамической неоднородности в настоящей работе используется построенная на базе интерферометра Маха-Цендера экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.3.1. Используемый для зондирования динамической неоднородности когерентный пучок света P_0 с длиной волны $\lambda_u = 632.8$ нм от He-Ne лазера (1) разделяется светоделительной пластиной (4) образуя опорный P_1 и объектный P_2 пучки одинаковой интенсивности. Затем эти пучки сводятся параксиально при помощи светоделительной пластины (5)

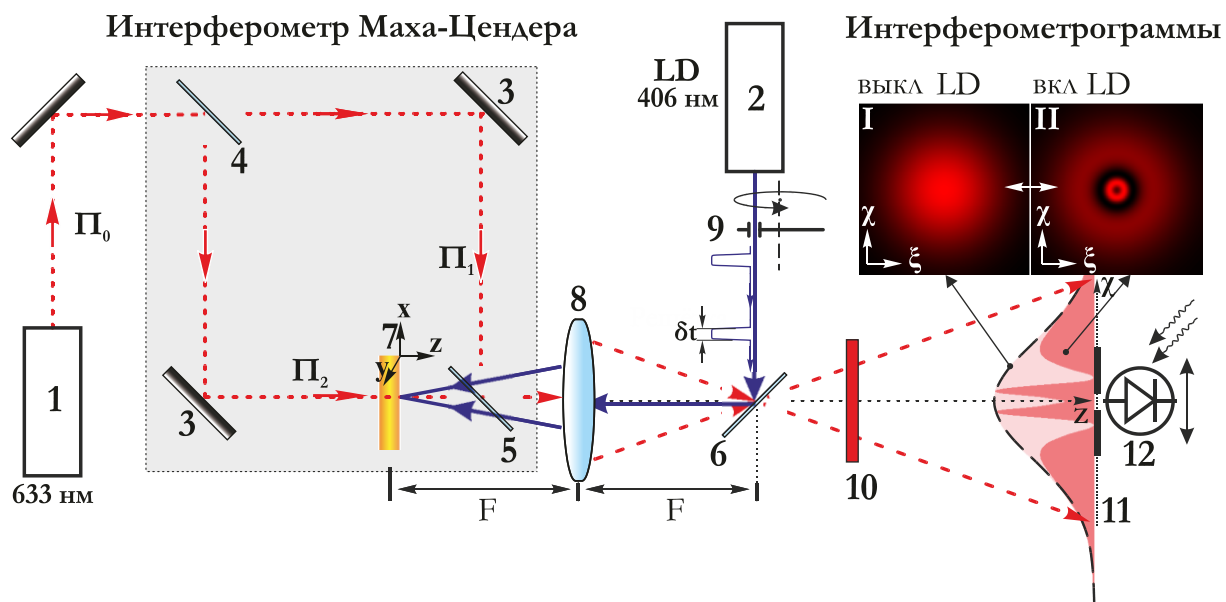


Рисунок 3.1. Схема экспериментальной установки для измерения показателя преломления и коэффициента поглощения динамической оптической неоднородности. 1, 2 – лазерные источники с длинами волн излучения 633 нм и 406 нм, соответственно, 3 – зеркала, 4 - 6 – светоделительные пластины, 7 – исследуемый образец, 8 – объектив, 9 – механический прерыватель, 10 – красный светофильтр, 11 – плоскость наблюдения интерферограммы, 12 – фотоприёмник. На врезках I и II показаны интерферограммы для динамической неоднородности до и после её образования, соответственно (Для этих интерферограмм начальная разность фаз между пучками Π_1 и Π_2 выбирается равной $\varphi = 2m\pi$, где $m = 0, 1, 2, \dots$)

так, что образованная этими пучками интерференционная картина (интерферограмма) имеет вид одного максимума (режим одной полосы), как это показано на врезке I рисунка 3.1. Распределение интенсивности интерферограммы описывается выражением [125]

$$I(x, y) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos[\varphi], \quad (3.1.1)$$

где $I_1 = I_2 = I_0(x, y)$ – нормальное распределение интенсивности пучков Π_1 и Π_2 , φ – начальная разность фаз между этими пучками, которая определяется разностью длин плеч интерферометра и может изменяться за счёт микро перемещения зеркала (3). Затем в объектное плечо Π_2 интерферометра устанавливается образец исследуемого материала (7) в плоскости (x, y) которого соосно с зондирующим пучком направляется сфокусированное модифицирующее излучение от лазера (2) с длиной волны 406 нм так, как это показано на рис.3.1. Полуширина модифицирующего излучения в плоскости

образца выбирается равной $\omega_{406} \sim 100$ мкм. Интенсивность этого света модулируется механическим прерывателем (9) так, что при его вращении на образец поступает периодическая последовательность П-образных импульсов модифицирующего излучения. В момент воздействия светового импульса на образец (9) в последнем возникает оптическая неоднородность, которая в общем случае может обуславливать как амплитудную, так и фазовую модуляцию проходящего через неё света. Однако в процессе проведения экспериментов было выяснено, что динамическая неоднородность имеет чисто фазовый характер, поскольку её появление не приводит к изменению мощности зондирующего излучения. Поэтому возникновение динамической неоднородности приводит к появлению фазовой добавки ($\Delta\varphi$) для объектного пучка и как следствие к соответствующему изменению распределения интенсивности картины интерференции в соответствии с выражением

$$I(x, y) = 2I_0(x, y)(1 + \cos[\varphi + \Delta\varphi(x, y)]). \quad (3.1.2)$$

В случае, когда начальная разность фаз интерферометра задаётся так, что выполняется соотношение $\varphi = (2m+1)\pi$, где $m = 0, 1, 2 \dots$, выражение (3.1.2) принимает более простой вид

$$I(x, y) = 2I_0(x, y) \sin^2\left(\frac{\Delta\varphi(x, y)}{2}\right). \quad (3.1.3)$$

При таком выборе начальной разности фаз, как видно из выражения (3.1.3), в отсутствие динамической неоднородности ($\Delta\varphi = 0$) интенсивность на выходе интерферометра равна нулю. При появлении оптической неоднородности распределение интенсивности света в пучке интерферометра оказывается зависящим от значения вносимой фазовой добавки в соответствии с выражением (3.1.3), что позволяет найти распределение $\Delta\varphi(x, y)$ вдоль сечения пучка исходя из результатов измерения величины $I(x, y)$.

На рисунке 3.2а представлены полученные экспериментально картины распределения интенсивности $I(x, y)$ зондирующего пучка (врезки I - III) и соответствующие им профили распределения фотоиндуцированной фазовой

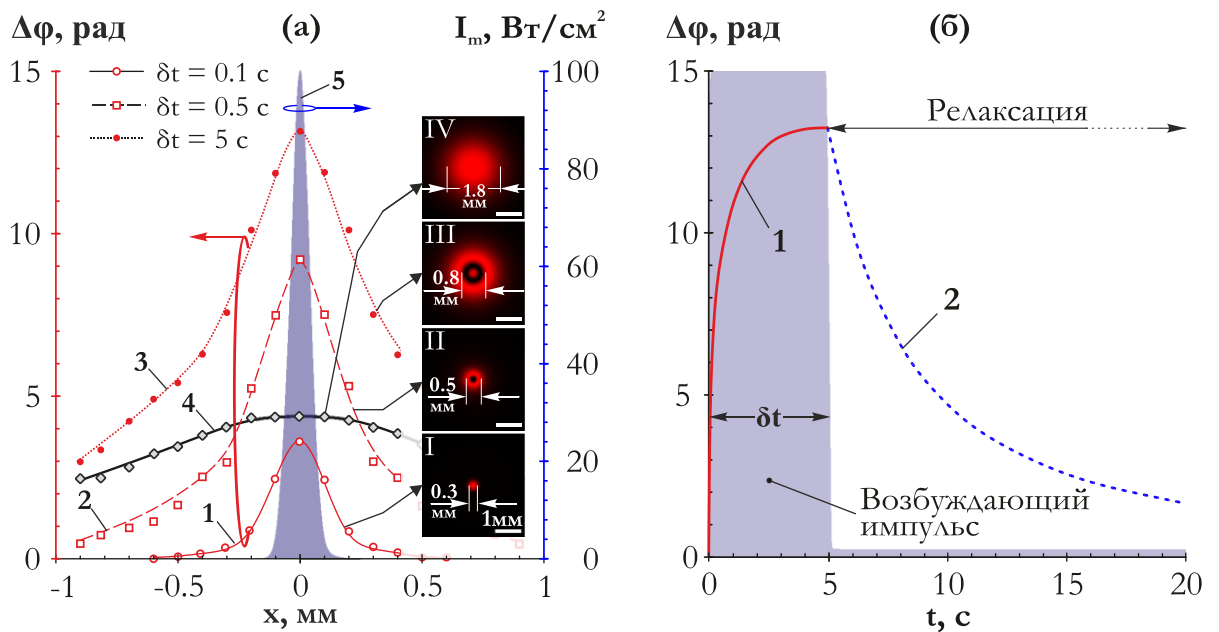


Рисунок 3.2. Пространственные (а) и временные (б) распределения фазовой добавки фотоиндуцированной динамической неоднородности. а) Кривыми 1 – 3 показаны зависимости величины фазовой добавки ($\Delta\phi$) от расстояния (x) до центра её возбуждения лазерным импульсом с длительностью (δt) 0.1, 0.5 и 5 секунд, соответственно; кривой 4 представлена зависимость $\Delta\phi(x)$ полученная через 5 с после воздействия световым импульсом $\delta t = 5$ с; кривой 5 показан профиль распределения интенсивности возбуждающего излучения. На врезках I – IV представлены соответствующие кривым 1 – 4 интерферограммы с указанными значениями полуширины неоднородности. б) Зависимость величины фазовой добавки от времени возбуждения (кривая 1) и времени релаксации (кривая 2) динамической неоднородности

добавки (кривые 1 - 3) для случаев, когда длительность импульса модифицирующего излучения составляет 0.1, 0.5 и 5 с. На этом же рисунке кривой 5 для сравнения приведён профиль поперечного распределения интенсивности падающего на образец модифицирующего излучения.

Из данных этого рисунка видно, что при увеличении времени облучения материала наблюдается, как возрастание значения фазовой добавки, так и уширение области её локализации. Совпадая в начальный момент времени с размерами модифицирующего пучка, как видно из рис.3.2а, размеры наведённой оптической неоднородности в течение нескольких секунд увеличиваются на порядок. После окончания светового воздействия происходит релаксация динамической неоднородности. При этом происходит

уменьшение амплитуды фазовой добавки и вместе с тем расширение области её локализации, что иллюстрируется кривой 4 на рис.3.2а. Такая эволюция распределения фазовой добавки динамической неоднородности, по-видимому объясняется тем, что она носит тепловой характер при этом уширение происходит вследствие диффузии тепла.

На рис. 3.2б приведены временные зависимости значения фазовой добавки в центре неоднородности наведённой после того как на образец направляется модифицирующее излучение (кривая 1) и после того, как его воздействие прекращается (кривая 2). Из этого рисунка видно, что характерные времена переходных процессов достаточно велики (~ 1 с). Столь большие времена подтверждают сделанные выше предположения о том, что наведённая оптическая неоднородность носит тепловой характер. Это также подтверждается характером кривой 2, близкой к закону $\Delta n(t) \sim t^{-3/2}$, который описывает релаксацию тепла в окрестности малоразмерного источника [195].

Исходя из гипотезы о тепловой природе динамической неоднородности, была проведена оценка величины фазовой добавки в зависимости от изменения температуры материала в области облучения модифицирующим излучением. Проявляемая при нагреве материала фазовая добавка может быть рассчитана как

$$\Delta \phi_{\delta} = \frac{d\phi}{dT} \Delta T = \frac{2\pi}{\lambda_u} L_{\delta} \left(\frac{dn}{dT} + n \frac{dL_{\delta}}{L_{\delta} dT} \right) \Delta T \quad (3.1.3)$$

где $\lambda_u = 633$ нм – длина волны зондирующего излучения, n и L_{δ} – показатель преломления и длина динамической неоднородности, соответственно, ΔT – изменение температуры, $dn/dT = \beta_T$ – термооптический коэффициент, $dL_{\delta}/L_{\delta} dT = \alpha_T$ – коэффициент теплового расширения. Глубина динамической неоднородности определяется глубиной проникновения ($l_{\lambda M}$) модифицирующего излучения в исследуемый материал ($L_{\delta} \sim l_{\lambda M}$). Согласно данным рисунка 1.4 (б) и (в) глубина $l_{\lambda M}$ составляет не более ~ 0.4 мм, а показатель преломления n оказывается около ~ 1.495 , при уровне экспозиции

менее 500 Дж/см^2 . Представляется, что коэффициенты α_T и β_T определяются свойствами полимерной матрицы ПММА. Согласно представленным в работах [196, 197] данным эти коэффициенты соответственно равны $\beta_T \sim -1.8 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и $\alpha_T \sim 1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Согласно оценкам, проведённым на основе выражения (3.1.3) получается, что положительный вклад теплового расширения материала в фазовую добавку частично компенсируется отрицательным вкладом теплового изменения показателя преломления. Однако поскольку значение термооптического вклада оказывается выше, то в результате величина $d\varphi/dT$ является отрицательной и для диапазона температур $30 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $d\varphi/dT \sim -0.11 \text{ K}^{-1}$. Это означает, что формирование динамической неоднородности приводит к появлению отрицательной фазовой добавки. Тем не менее, с точки зрения создания динамических оптических элементов, знак фазовой добавки не имеет существенного значения.

Кроме того из выражения (3.1.3) следует, что в случае достижения фазовой добавки равной ~ 13 рад, которая наблюдается в эксперименте при длительности воздействия 5 с при $I \sim 100 \text{ Вт/см}^2$, в области образования динамической неоднородности температура должна повыситься до $T_\theta \sim 100 - 110 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$). Как видно такая температура оказывается сравнимой с температурой размягчения матрицы ПММА $90 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ [198]. Это означает, что при дополнительном повышении интенсивности или длительности модифицирующего импульса температура в области облучения будет возрастать. При этом должны наблюдаться эффекты связанные с расплавлением и выносом приповерхностного слоя материала. Подобные эффекты действительно имеют место в экспериментах в частности в появлении статических линзоподобных структур при увеличении интенсивности модифицирующих импульсов свыше 200 Вт/см^2 , что описано в главе 1.

Таким образом, в настоящем разделе показано, что воздействие импульсов модифицирующего излучения миллисекундной длительности на образцы ПММА+AntBF₂ приводит к формированию в них динамических

фазовых неоднородностей, которые исчезают после экспонирования. Показано, что характерная интенсивность при которой появляется фазовая неоднородность составляет $\sim 20 \text{ Вт/см}^2$, при этом плотность энергии импульса не должна превышать 500 Дж/см^2 , чтобы избежать необратимых изменений свойств материала. Установлено, что фотоиндуцированное появление динамической фазовой неоднородности происходит вследствие нагрева экспонированной области модифицирующим излучением за счёт теплового расширения и термооптического изменения показателя преломления материала, при этом величина чувствительности к температуре $d\varphi/dT$ составляет $\sim -0.11 \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур $30 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$. В случае облучения материала пучком с интенсивностью $\sim 100 \text{ Вт/см}^2$ достигается изменение фазы для считывающего неоднородность пучка $\sim 13 \text{ рад}$.

3.2. Лазерно-индуцированная динамическая фазовая модуляция излучения в полиметилметакрилате, допированном AntBF₂

В данном разделе будет продемонстрирована принципиальная возможность создания термооптического модулятора типа “свет-свет” на основе исследуемого материала ПММА+AntBF₂. Оптическая схема предлагаемого модулятора представлена на рис. 3.3а.

Пучок (Π_1) управляющего излучения с длиной волны $\lambda_M = 406 \text{ нм}$ от лазера (1) при помощи объектива (4) фокусируется на образец (5) и поглощается в нём, формируя при этом фазовую неоднородность. Размеры наведённой неоднородности определяется полушириной (ω_{406}) и глубиной проникновения ($l_{\lambda M}$) модифицирующего пучка, как это показано на рис.3.3б. Подбором объектива размеры неоднородности выбираются таким образом, чтобы обеспечить ей минимальный поперечный размер ($\omega_{406} \sim 10 \text{ мкм}$), что

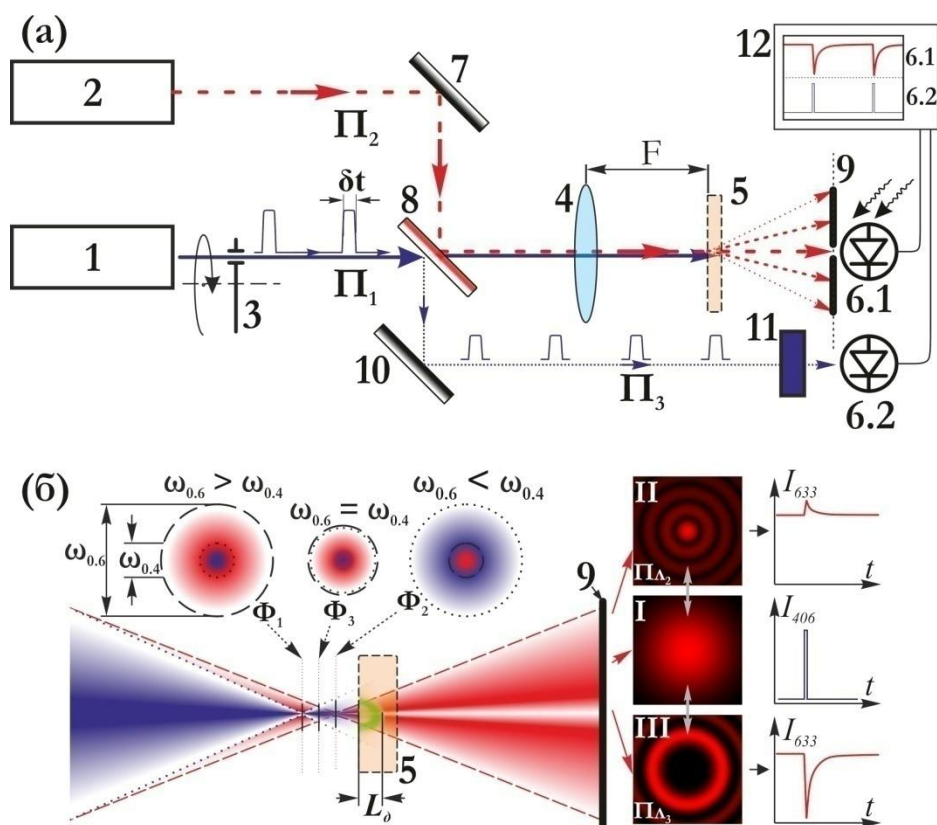


Рисунок 3.3. Оптическая схема экспериментальной установки термооптического модулятора типа свет-свет (а) и схема взаимодействия управляющего и считывающего пучков (б) в этом модуляторе. 1 и 2 – лазерные источники модифицирующего (406 нм) и зондирующего (633 нм) излучения, соответственно; 3 – механический прерыватель, 4 – объектив, 5 – исследуемый образец, 6.1 и 6.2 – фотоприёмники, 7, 10 – металлические зеркала, 8 – дихроическое зеркало, 9 – плоскость наблюдения с диафрагмой, 11 – фиолетовый светофильтр, 12 – осциллограф. На врезке I представлено распределение интенсивности считывающего излучения в плоскости наблюдения до воздействия управляющего излучения. На врезках II и III представлены картины дифракции зондирующего излучения на динамической неоднородности для случаев установки образца в плоскости Φ_1 и Φ_3 , соответственно

предполагает увеличения быстродействия устройства за счёт повышения теплоотдачи при снижении размеров нагреваемой области. Считывающий пучок света (Π_2) с длиной волны $\lambda_c = 633$ нм от источника (2) при помощи зеркал (7) и (8) устанавливается соосно с управляющим пучком, после чего фокусируется тем же объективом (4) и проходя через образец формирует в плоскости наблюдения (9) картину дифракции. Из-за дисперсии объектива, фокальные плоскости Φ_1 и Φ_2 для длин волн λ_M и λ_c несколько разнесены в пространстве, при этом плоскость Φ_3 в которой диаметры перетяжек равны для

обоих пучков ($\omega_{406} \sim \omega_{633} \sim 10$ мкм) находится между плоскостями Φ_1 и Φ_2 . Поэтому образец (5) помещается так, что его передняя грань лежит в плоскости Φ_3 , что позволяет согласовать размеры управляющего и считывающего пучков. При этом небольшой сдвиг образца в продольном направлении относительно начального положения приводит к изменению характера дифракции модулируемого излучения из-за изменения взаимных размеров фазовой неоднородности и падающего на неё пучка. Это позволяет управлять характером распределения интенсивности на выходе из модулятора. На врезке I рисунка 3.3б представлено распределение интенсивности считывающего пучка до воздействия на образец (5) модифицирующего излучения. На врезках II и III этого же рисунка представлены фотографии картин дифракции считывающего излучения при воздействии модифицирующего излучения для случаев, когда поверхность образца совпадает с плоскостью Φ_1 и Φ_3 , соответственно. Из этих фотографий видно, что в случае, когда передняя грань образца помещена в плоскость Φ_3 , т.е. когда согласованы поперечные размеры пучков Π_1 и Π_2 , в центре дифракционной картины происходит наибольшее изменение интенсивности считывающего пучка. Поэтому указанное положение образца является оптимальным. На выходе из модулятора центральная область дифракционной картины выделяется при помощи диафрагмы (9) (рис.3.3). Таким образом, воздействие управляющего излучения на образец приводит к изменению мощности считывающего излучения на выходе из модулятора.

При исследовании амплитудно-частотной характеристики модулятора интенсивность управляющего пучка Π_1 периодически модулируется при помощи вращающегося механического прерывателя (3) (рис.3.3а), так что получаемая последовательность импульсов имеет скважность $S \sim 0.021$. Длительность импульсов (δt) изменяется в пределах от 0.1 до 2.5 мс за счёт выбора частоты вращения (f) прерывателя. На рис.3.4а показана временная

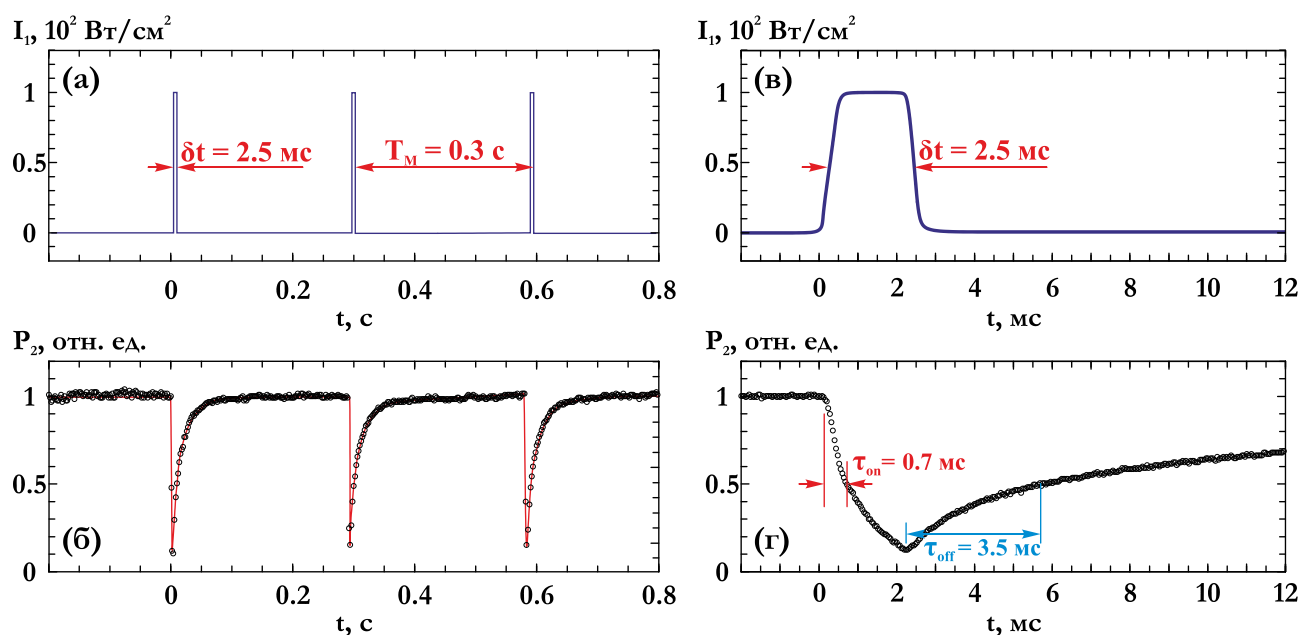


Рисунок 3.4. Временные зависимости интенсивности управляющего излучения (а, в) и соответствующие им зависимости нормированной мощности считывающего излучения (б, г) для термооптического модулятора типа свет-свет на основе материала ПММА+AntBF₂

последовательность импульсов интенсивности (I_1) управляющего излучения для случая $\delta t \sim 2.5 \text{ мс}$.

Ниже на рис. 3.4б показана соответствующая зависимость нормированной мощности (P_2) для считывающего излучения на выходе из модулятора. Для удобства на рис.3.4в и рис.3.4г зависимости $I_1(t)$ и $P_2(t)$ для одного из импульсов представлены в увеличенном масштабе времени. Из этого рисунка видно, что характерные времена возбуждения и релаксации составляют 0.7 и 3.5 мс, соответственно. Эти времена оказываются значительно меньшими, чем значения соответствующие временам, наблюдаемым в экспериментах, выполненных на установке рис.3.1, что объясняется значительным уменьшения размеров фазовой неоднородности, реализуемой в рассмотренной схеме модулятора.

На рис. 3.5 показана зависимость амплитуды изменения мощности считывающего излучения на выходе из модулятора от частоты вращения прерывателя, управляющего интенсивностью модифицирующего излучения. Из этого рисунка видно, что представленный оптический модулятор позволяет

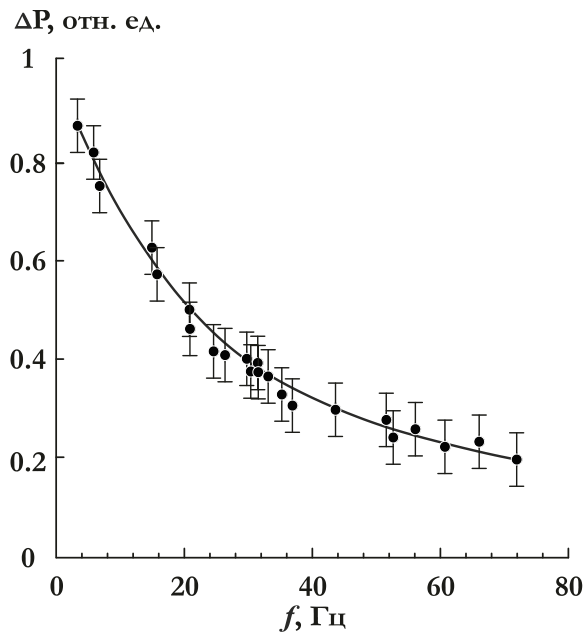


Рисунок 3.5. Зависимость величины изменения мощности считывающего излучения на выходе из модулятора от частоты вращения прерывателя

использовать его оптоэлектронных системах с управлением типа свет-свет, работающих в частотном диапазоне 3 – 50 Гц.

Следует отметить, что достигнутый частотный диапазон модулятора не является пределом. Дальнейшее увеличение частоты модуляции возможно за счёт миниатюризации и перехода к интегрально оптическому исполнению.

Таким образом, в настоящем разделе продемонстрирована возможность создания модулятора с управлением типа “свет-свет” на основе полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора. Показано, что уменьшение размеров экспонированной области приводит к увеличению быстродействия модулятора. Представлена оптическая схема модулятора, обеспечивающая возможность управления мощности сигнала в частотном диапазоне 3 – 50 Гц.

3.3 Двухфотонная модификация AntBF₂ в полиметилметакрилате под действием фемтосекундного лазерного излучения

В настоящее время большой интерес исследователей привлекает процесс множественной филаментации мощных сверхкоротких (пико- и фемтосекундных) лазерных импульсов в нелинейных средах, который заключается в пространственном перераспределении энергии лазерного излучения в набор протяженных нитевидных образований [199 – 201]. Хотя явление филаментации не до конца изучено, оно уже начало находить практическое применение при решении задач лазерного зондирования, флуоресцентной и эмиссионной спектроскопии, для передачи электромагнитного излучения [202], а также для микромодификации оптических параметров твердых тел [203]. В последнем случае локальная модификация материала обычно происходит вследствие его оптического пробоя с формированием плазменных каналов филаментов и вызванной ими тепловой деструкции материала приводящей к образованию нитевидных микронеоднородностей показателя преломления. В связи, с чем формирование и фоторегистрация множественной филаментации может быть использовано для создания фазовых элементов микрооптики [204]. Однако в этом случае более перспективными являются материалы фоторегистрация филаментов в которых связана не с тепловыми, а фотохимическими двухфотонными процессами, поскольку это позволяет значительно снизить порог фотомодификации коэффициентов преломления или поглощения по сравнению с порогом разрушения материала. В первой главе диссертации было показано, что исследуемый материал ПММА+AntBF₂ обладает фоточувствительностью в спектральном диапазоне от 370 – 420 нм. Это предполагает возможность двухфотонной фотомодификации композиции ПММА + AntBF₂ под действием высокоинтенсивного излучения с длиной волны 800 нм генерируемого стандартной фемтосекундной установкой на кристалле сапфира (Ti:Sa лазер).

При этом представляется, что фемтосекундные световые импульсы вследствие малого линейного поглощения $\sim 0.1 \text{ см}^{-1}$ (рис.1.2) будут проникать внутрь полимерной композиции ПММА + AntBF₂ на значительную глубину, а их филаментация приведет к образованию протяженных нитевидных структур показателя преломления внутри рассматриваемого материала. Причём пространственное положение филаментов будет записано в объёме материала за счёт двухфотонной фотомодификации. Поскольку процессы лазерной филаментации в допированном бета-дикетонатами дифторида бора ПММА и фотомодификации этого материала под действием фемтосекундных лазерных импульсов ранее не изучались, это и будет задачей настоящего раздела.

На рис.1.2 и рис.1.4в представлен спектр поглощения исследуемого фоторегистрирующего материала ПММА+AntBF₂ и зависимость его показателя преломления от дозы экспозиции излучением с длиной волны 406 нм. Из представленных данных следует возможность двухфотонного поглощения материалом мощных световых импульсов с $\lambda_{\text{Sa}} = 800 \text{ нм}$ с последующим изменением его показателя преломления. На рис.3.6 представлена схема установки, используемая для фотомодификации материала ПММА+AntBF₂ под действием фемтосекундного лазерного излучения. Мощные импульсы с $\lambda = 800 \text{ нм}$ формируются на выходе лазерного комплекса, состоящего из фемтосекундного генератора Tsunami (1) и регенеративного усилителя Spitfire Pro (2) (Spectra Physics, USA). Полуширина спектра излучения используемого лазера $\text{DI FWHM} = 50 \text{ нм}$, энергия импульса варьируется от 2.5 мкДж до 2.5 мДж, диаметр пучка составляет 8 мм. Длительность импульсов ($\sim 45 \text{ фс}$) контролируется автокоррелятором (3) (Newport Spectra - Physics PulseScout Autocorrelator SP LR). Вначале несфокусированные световые импульсы вводятся в торец образца (6) вдоль длинной стороны последнего, при этом длина лазерного трека составляет 3 см. При энергии импульса свыше 5 мкДж ($I = 2.4 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$) в материале наблюдается множественная филаментация.

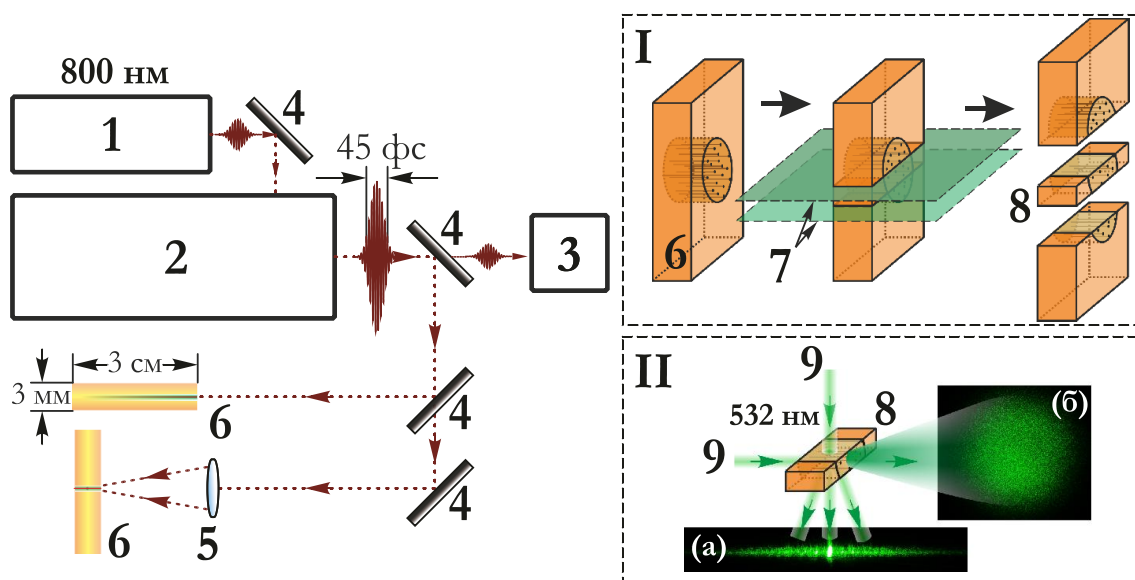


Рисунок 3.6. Схема экспериментальной установки для записи филаментов 1 – генератор фемтосекундного излучения ($\lambda = 800$ нм); 2 – регенеративный усилитель; 3 – автокоррелятор; 4 – зеркала; 5 – линза; 6 – образец, 7 – плоскости распила, 8 – модифицированный фрагмент образца, 9 – пробный пучок света с длиной волны 532 нм. Врезка I – процедура извлечения плоского фрагмента образца (8) с модифицированными областями. Врезка II – схема считывания результата записи дифракционным способом

Визуализация формируемых филаментов происходит за счёт двухфотонной люминесценции молекул фотоактивной добавки AntBF₂. Из фотографии картины люминесценции филаментов (рис.3.7) видно, что в образце наблюдаются такие же явления (исчезновение филаментов из-за уширения диаметра, перефокусировки и т. п.), как и в других материалах [205]. Средняя длина филаментов составляет ~ 1 см, их диаметр, измеренный вблизи входной грани образца, равен ~ 10 мкм. Интересно, что при энергии импульса менее 1.5 мДж ($I = 7 \times 10^{10}$ Вт/см²) генерации суперконтинуума в исследуемой среде при использовании рассмотренной геометрии эксперимента не наблюдается. Генерация суперконтинуума, по современным представлениям, во многом связана с процессами ионизации среды, которые вносят существенный вклад в нелинейный отклик среды и тем самым влияют на спектральную, временную и пространственную динамику лазерного импульса [206 – 208]. В связи с этим предполагается, что в диапазоне

энергий импульса 5 мкДж – 1.5 мДж имеет место известный из литературы безыонизационный режим филаментации [209 – 211]. При энергии свыше 1.5 мДж на выходе из образца наблюдается генерация суперконтинуума (вставка II на рис.3.7б). Одновременно с генерацией суперконтинуума на расстоянии 1.5 см от входного торца возникает множество микровспышек, обусловленных, по-видимому, локальной ионизацией вещества из-за вторичной фокусировки лазерного излучения. После этого в соответствующих местах наблюдаются области разрушения (пробоя) материала образца с характерными размерами ~50 мкм (см. рис.3.7а врезка I). Такие области приводят к сильному поглощению пучка и препятствуют его дальнейшему пропусканию. В связи с чем использование режима двухфотонной модификации фемтосекундными импульсами с энергией выше 1.5 мДж в рассмотренной геометрии эксперимента ($I = 7 \times 10^{10}$ Вт/см²) является не целесообразным.

На рис.3.7б представлен спектр люминесценции образца под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм (кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке (кривая 2) представлен спектр люминесценции этого же образца, наблюдаемый в процессе его фотомодификации излучением с $\lambda \sim 406$ нм. Хорошее совпадение кривых позволяет предположить, что под действием мощного излучения с $\lambda = 800$ нм в материале ПММА+AntBF₂ проходят такие же фотохимические процессы, как и в случае однофотонного поглощения. Однако наблюдать результаты изменения показателя преломления вследствие облучения образца однократными несфокусированными фемтосекундными импульсами не удастся. По-видимому, это связано с тем, что максимальной (7×10^{10} Вт/см²) плотности мощности света, достигаемой при рассматриваемом способе облучения, оказывается недостаточно для двухфотонной фотомодификации материала. В связи с этим в дальнейших экспериментах используется линза (9), собирающая излучение на входной грани образца в пятно диаметром ~400 мкм. Образец (6) при этом расположен

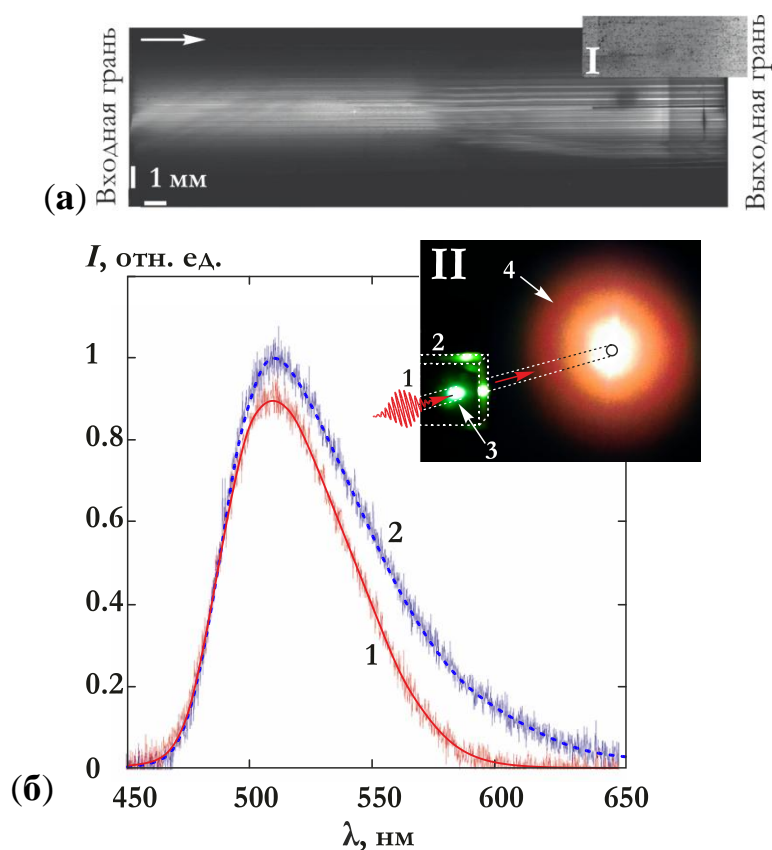


Рисунок 3.7. Картина люминесценции (а) и спектр люминесценции (б) материала ПММА+AntBF₂ под действием фемтосекундных импульсов с $\lambda = 800$ нм при $I = 6.5 \times 10^9$ Вт/см² (кривая 1), кривой 2 представлен спектр люминесценции материала под действием непрерывного излучения с длиной волны 406 нм. На врезке I представлена фотография микроразрушений в образце полученных после воздействия импульса ~ 45 фс с энергией выше 1.5 мДж. На врезке II представлена фотография конической эмиссии суперконтинуума (1 – направление лазерного ФС импульса, 2 – образец ПММА+ AntBF₂, 3 – двухфотонная люминесценция, 4 – коническая эмиссия)

таким образом, чтобы импульс распространялся вдоль его короткой стороны; при этом длина лазерного трека не превышает 3 мм (см. рис.3.6). Было установлено, что при таком способе освещения образца оптического пробоя не происходит до тех пор, пока плотность мощности $I \leq 2 \times 10^{12}$ Вт/см². Если интенсивность превышает данное значение, то оптический пробой наблюдается непосредственно вблизи входной грани образца, а не на удалении от неё, как в случае несфокусированного излучения.

Для подтверждения предположения о фотомодификации материала образца при использовании рассматриваемой геометрии эксперимента (в случае

$I \sim 1 \times 10^{12}$ Вт/см², что несколько ниже порогового для пробоя значения) образец распиливается в той области, где при его облучении наблюдалась люминесценция так, чтобы получилась тонкая пластинка (см. рис.3.6 врезка I). При освещении пластинки излучением непрерывного лазера с $\lambda = 532$ нм (как это показано на рис.3.6 врезка II(a)) в дальней зоне наблюдения возникает дифракционная картина в виде максимумов (рис.3.8a), что свидетельствует о формировании квазипериодической структуры показателя преломления внутри образца. При этом положение главных дифракционных максимумов отвечает периоду структуры ~ 10 мкм, что соответствует картине филаментации лазерного излучения. Однако непосредственно наблюдать эту структуру не удастся, поскольку амплитуда изменения показателя преломления недостаточна. По-видимому, механизм фотоиндуцированного изменения ПП в исследуемом материале обусловлен способностью молекул AntBF₂ к самоагрегации [112] в полимерной матрице под действием светового излучения, как это имеет место для других бета-дикетонатов дифторида бора [212]. Для увеличения подвижности люминофора в полимере в композицию ПММА+AntBF₂ вводится пластификатор (дибутилфталат). В результате такого изменения химического состава материала записанные при $I \sim 1 \times 10^{12}$ Вт/см² структуры оказываются хорошо заметными в прошедшем свете при выборе соответствующего угла подсветки образца. На фотографии, сделанной с использованием микроскопа Hirox KH-7700 (рис.3.8б) видно, что пространственное распределение записанных структур имеет вид вытянутых нитей, т. е. соответствует картине множественной филаментации излучения на этапе записи. Расстояние от входной грани до начала формирования филамента не превышает 0.1 мм, и все филаменты достигают противоположной грани без изменения диаметра. При этом диаметр филаментов оказывается таким же (10 мкм), как и в случае несфокусированного излучения. По-видимому формирование картины множественной филаментации вместо одного центрального филамента объясняется тем, что при распространении мощного

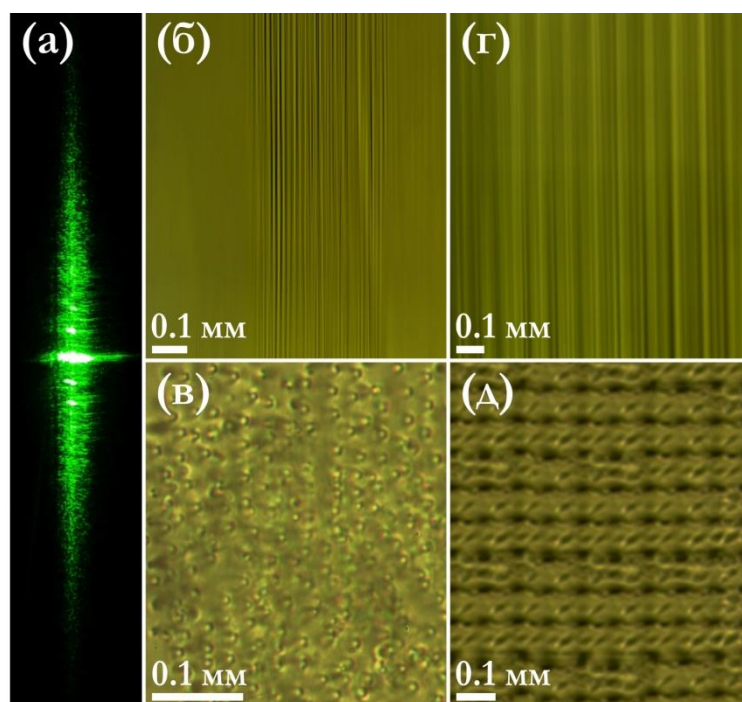


Рисунок 3.8. Фотографии дифракционной картины на случайно расположенных записанных в образцах ПММА + AntBF₂ филаментах, (картина получена при освещении филаментов пробным излучением ($\lambda = 532$ нм) в направлении перпендикулярном их направлению) (а), Результат фоторегистрации случайно расположенных филаментов (вид сбоку (б) и спереди (в)) и результата упорядочения филаментов с их последующей фоторегистрацией (вид сбоку (г) и спереди (д))

лазерного импульса происходит зарождение отдельных филаментов в окрестности микронеоднородностей показателя преломления. При этом случайное пространственное распределение последних обуславливает случайное расположение каналов филаментов (рис.3.8в). Поэтому представляется возможным формирование регулярно расположенных филаментов за счёт предварительной регуляризации неоднородностей показателя преломления в материале.

Для проверки возможности достижения регулярности в распределении филаментов образец подвергался предварительной модификации, во время которой в нем записывалась фазовая 2D - решетка. При записи такой структуры сначала записывается 1D – решетка при освещении входной грани образца в течение нескольких минут интерференционным полем двух скрещенных лазерных пучков с длиной волны $\lambda_M = 406$ нм. После этого

записывается вторая 1D – решетка, причём в этом случае образец поворачивался таким образом, чтобы штрихи второй решетки располагались перпендикулярно первой. В результате записанная решетка имеет квадратную (100×100 мкм) ячейку, такую же, как и у поглощающей сетки, используемой в работе [213]. Глубина решетки определяется глубиной проникновения модифицирующего излучения с $\lambda_M = 406$ нм и составляет ~ 2 мм. Поскольку апертура записанной решетки по порядку величины совпадает с диаметром пучка излучения используемого титан-сапфирового лазера, в дальнейших экспериментах по модификации показателя преломления образца фемтосекундными импульсами фокусирующая линза не использовалась. Чтобы скомпенсировать падение плотности мощности до менее чем 7×10^{10} Вт/см², экспозиция материала была значительно увеличена путем его длительного освещения (в течение 30 мин) при частоте следования не сфокусированных фемтосекундных импульсов 1 кГц и энергии импульса 1.5 мДж. Приведенная на рис.3.8д микрофотография выходной грани образца иллюстрирует результат микромодификации материала в данном случае. На этом рисунке модифицированные области имеют вид периодически расположенных светлых пятен на тёмном фоне (такой контраст достигается при выборе соответствующего угла подсветки образца). Вид сбоку этих модифицированных областей приведён на фотографии рис.3.8г, которая так же указывает на упорядоченность в пространственном расположении филаментов. Это позволяет утверждать что, записанная в образце дополнительная не поглощающая решетка создает искажения фронта для пучка излучения титан-сапфирового лазера, которые обеспечивают формирование упорядоченной квадратной матрицы филаментов.

Таким образом, в настоящем разделе установлено, что при облучении материала ПММА + AntBF₂ фемтосекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 800 нм и интенсивностью выше 2.4×10^8 Вт/см² происходит расщепление записывающего пучка на множество случайно

расположенных нитей (филаментов) толщиной ~ 10 мкм и длиной до 1 см. При этом режим филаментации является безыонизационным, когда интенсивность входного излучения не превышает 7×10^{10} Вт/см². В этом режиме происходит запись нитевидных структур показателя преломления за счёт двухфотонной фотодимеризации фотоактивной добавки AntBF₂. Установлено, что облучение исследуемого материала фемтосекундными импульсами с интенсивностью выше 7×10^{10} Вт/см² приводит к его оптическому пробое, что препятствует фоторегистрации филаментов. Показано, что предварительная запись не поглощающей решётки на входном торце образца из исследуемого материала обеспечивает формирование в нём упорядоченной матрицы филаментов. Реализована фоторегистрация упорядоченной структуры филаментов подобной фотонному кристаллу с кубической ячейкой 100×100 мкм.

Выводы к главе 3

В данной главе рассмотрены и исследованы нелинейные эффекты связанные с возникновением динамических и статических структур показателя преломления в фоторегистрирующем полимерном материале ПММА+AntBF₂ при облучении его интенсивным непрерывным и импульсным излучением.

Показано, что воздействие импульсов модифицирующего излучения миллисекундной длительности с длиной волны 406 нм на образцы ПММА+AntBF₂ приводит к формированию в них динамических фазовых неоднородностей, которые исчезают после экспонирования. Показано, что характерная интенсивность при которой появляется фазовая неоднородность составляет ~ 20 Вт/см², при этом плотность энергии импульса не должна превышать 500 Дж/см², чтобы избежать необратимых изменений свойств материала. Показано, что уменьшение размеров экспонированной области с 100 до 10 мкм приводит к уменьшению характерного времени возбуждения

фазовой неоднородности с ~ 200 мс до ~ 1 мс, при этом время её релаксации уменьшается с 2 с до 4 мс.

Установлено, что фотоиндуцированное появление динамической фазовой неоднородности происходит вследствие нагрева экспонированной области модифицирующим излучением за счёт теплового расширения и термооптического изменения показателя преломления материала, при этом величина чувствительности к температуре $d\varphi/dT$ составляет $\sim -0.11 \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур $30 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$. В случае облучения материала пучком с интенсивностью $\sim 100 \text{ Вт/см}^2$ достигается изменение фазы для считывающего неоднородность пучка ~ 13 рад.

Продемонстрирована возможность создания термооптического модулятора с управлением типа “свет-свет” на основе полиметилметакрилата допированного антраценсодержащими соединениями бета-дикетонатов дифторида бора. Представлена оптическая схема модулятора, обеспечивающая возможность управления мощности сигнала в частотном диапазоне 3 – 50 Гц.

Установлено, что при облучении материала ПММА + AntBF₂ фемтосекундными импульсами лазерного излучения с длиной волны 800 нм и интенсивностью выше $2.4 \times 10^8 \text{ Вт/см}^2$ происходит расщепление записывающего пучка на множество случайно расположенных нитей (филаментов) толщиной ~ 10 мкм и длиной до 1 см. При этом режим филаментации является безыонизационным, когда интенсивность входного излучения не превышает $7 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^2$. В этом режиме происходит запись нитевидных структур показателя преломления за счёт двухфотонной фотодимеризации фотоактивной добавки AntBF₂. При превышении порога $7 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ для интенсивности входного излучения приводит к оптическому пробое материала, что препятствует фоторегистрации филаментов. Показано, что предварительная запись не поглощающей решётки на входном торце образца из исследуемого материала обеспечивает фоторегистрацию в нём упорядоченной матрицы филаментов.

Заклучение

Результаты данной диссертационной работы сводятся в основном к следующему:

1. Разработан фоторегистрирующий материал на основе полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора (ПММА+AntBF₂), не требующий жидкостной постэкспозиционной обработки. Показано, что материал обладает фоточувствительностью в спектральном диапазоне от 350 до 475 нм.
2. Установлено, что облучение ПММА+AntBF₂ светом с длиной волны ~ 400 нм в диапазоне экспозиций $(0.1 \div 2) \times 10^3$ Дж/см² обеспечивает линейный режим фоторегистрации. При достижении верхней границы диапазона доз экспозиции показатель преломления материала уменьшается на 6×10^{-4} в спектральном диапазоне от 500 до 900 нм (в окне прозрачности материала).
3. Теоретически и экспериментально показано, что для голографической решётки, записываемой в материале ПММА+AntBF₂, зависимость амплитуды модуляции показателя преломления от времени имеет M-образный характер. При этом первый максимум данной зависимости (до 0.5×10^{-4} в линейном режиме фоторегистрации) обусловлен фотохимическими процессами, а второй более высокий максимум (до $\sim 2 \times 10^{-4}$) – постэкспозиционной диффузией молекул фотопродуктов.
4. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено выражение для оптимального времени постэкспозиционной выдержки, за которое достигается диффузионное усиление амплитуды модуляции показателя преломления для записываемых в ПММА+AntBF₂ решёток: $\tau_m \approx 0.16/D_1\Omega^2$, где Ω – пространственная частота решётки, D_1 – коэффициент диффузии молекул AntBF₂ (для $\Omega = 200$ лин/мм – $\tau_m \approx 500$ ч при T = 25 °C). Теоретически и экспериментально показано, что время деградации решётки τ_2 определяется коэффициентом диффузии D_2 фотодимера (DiAntBF₂) и составляет $1/D_2(2\pi\Omega)^2$ (~ 4 года для $\Omega = 200$ лин/мм при T = 25 °C).

5. Показано, что кратковременный нагрев записанных решёток позволяет на порядок сократить время оптимальной постэкспозиционной выдержки без снижения общего времени диффузионной деградации решёток. Показано, что после такой выдержки дифракционная эффективность решёток может быть доведена до ~70% (для $\lambda = 633$ нм).
6. Теоретически и экспериментально показано, что разрешающая способность материала сразу после окончания записи дифракционных структур ограничивается 1000 лин/мм в результате конкуренции фотохимических процессов и диффузии молекул фотопродуктов. Показано, что после постэкспозиционной выдержки провал частотно-контрастной характеристики сдвигается в область низких пространственных частот от 40 до 80 лин/мм вследствие процессов диффузии, при этом разрешающая способность материала увеличивается до 2500 лин/мм.
7. Методом центрифугирования изготовлены планарные волноводы на основе фоторегистрирующего материала ПММА+AntBF₂ с оптическими потерями 1.55 дБ/см на длине волны 655 нм. В изготовленных планарных волноводах продемонстрирована оптическая запись интегрально-оптических решёток с дифракционной эффективностью до ~10% и прямых полосковых волноводов с потерями 1.8 дБ/см (для $\lambda = 655$ нм).
8. Разработана методика формирования рельефа глубиной до 0.15 мкм на поверхности планарных волноводов из ПММА+AntBF₂ за счёт химического травления экспонированных областей волновода. Показано, что использование такого подхода позволяет увеличить дифракционную эффективность записанных планарных решёточных элементов до 50% и изготавливать изогнутые полосковые волноводы гребенчатого типа с радиусом изгиба ~5мм при оптических потерях не более 3.9 дБ/см (для $\lambda = 655$ нм).
9. Показано, что формирование динамических неоднородностей показателя преломления в ПММА+AntBF₂ под действием импульсов

модифицирующего излучения (~ 400 нм) происходит вследствие термооптического эффекта. Низкий порог термооптического эффекта (~ 20 Вт/см²) позволяет создавать модуляторы типа “свет-свет” с возможностью использования низкоинтенсивных источников лазерного излучения для управления мощностью сигнала в частотном диапазоне от 3 до 50 Гц.

10. Показано, что в процессе облучения ПММА + AntBF₂ фемтосекундными импульсами лазерного излучения (~ 800 нм) с интенсивностью от 2.4×10^8 до 7×10^{10} Вт/см² в материале формируется картина множественной филаментации. При этом за счёт двухфотонной фотомодификации материала происходит фоторегистрация филаментов с образованием параллельных нитевидных структур показателя преломления. Предварительная запись 2D решётки на входном торце материала приводит к упорядочиванию картины филаментов.

Результаты 1-6, 9 опубликованы в работах [214 – 216], результаты 7, 8 опубликованы в работах [217 – 220], результат 10 опубликован в [221].

Литература

1. Bazhenov V. Y., Vasnetsov M. V., Soskin M. S. Laser beams with screw dislocations in their wavefronts // *Jetp Lett.* – 1990. – Т. 52. – №. 8. – С. 429-431.
2. Shapira A. et al. Two-dimensional nonlinear beam shaping // *Optics letters.* – 2012. – Т. 37. – №. 11. – С. 2136-2138.
3. Nishihara H. Efficiency of a holographic wave-front converter // *Applied optics.* – 1982. – Т. 21. – №. 11. – С. 1995-2000.
4. Turunen J., Vasara A., Friberg A. T. Holographic generation of diffraction-free beams // *Applied optics.* – 1988. – Т. 27. – №. 19. – С. 3959-3962.
5. Mazurenko Y. T. Holography of wave packets // *Applied Physics B.* – 1990. – Т. 50. – №. 2. – С. 101-114.
6. Rakuljic G. A., Leyva V. Volume holographic narrow-band optical filter // *Optics letters.* – 1993. – Т. 18. – №. 6. – С. 459-461.
7. Meltz G., Morey W. W., Glenn W. H. Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method // *Optics letters.* – 1989. – Т. 14. – №. 15. – С. 823-825.
8. Tedesco J. M. et al. Principles and spectroscopic applications of volume holographic optics // *Analytical Chemistry.* – 1993. – Т. 65. – №. 9. – С. 441A-449A.
9. Washburn A. L., Bailey R. C. Photonics-on-a-chip: recent advances in integrated waveguides as enabling detection elements for real-world, lab-on-a-chip biosensing applications // *Analyst.* – 2011. – Т. 136. – №. 2. – С. 227-236.
10. Krasavin A. V., Zayats A. V. Passive photonic elements based on dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides // *Applied physics letters.* – 2007. – Т. 90. – №. 21. – С. 211101.
11. Baba T. Slow light in photonic crystals // *Nature photonics.* – 2008. – Т. 2. – №. 8. – С. 465-473.

12. Smit M., Van der Tol J., Hill M. Moore's law in photonics // *Laser & Photonics Reviews*. – 2012. – T. 6. – №. 1. – C. 1-13.
13. Chen R. T. Polymer-based photonic integrated circuits // *Optics & Laser Technology*. – 1993. – T. 25. – №. 6. – C. 347-365.
14. Vlasov Y. A. et al. Active control of slow light on a chip with photonic crystal waveguides // *Nature*. – 2005. – T. 438. – №. 7064. – C. 65-69.
15. Ma H., Jen A. K. Y., Dalton L. R. Polymer-based optical waveguides: materials, processing, and devices // *Advanced materials*. – 2002. – T. 14. – №. 19. – C. 1339-1365.
16. Papuchon M. et al. Electrically switched optical directional coupler: Cobra // *Applied Physics Letters*. – 2008. – T. 27. – №. 5. – C. 289-291.
17. Taillaert D. et al. Grating couplers for coupling between optical fibers and nanophotonic waveguides // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2006. – T. 45. – №. 8R. – C. 6071.
18. Monat C., Domachuk P., Eggleton B. J. Integrated optofluidics: A new river of light // *Nature photonics*. – 2007. – T. 1. – №. 2. – C. 106-114.
19. Heideman R. G., Lambeck P. V. Remote opto-chemical sensing with extreme sensitivity: design, fabrication and performance of a pigtailed integrated optical phase-modulated Mach–Zehnder interferometer system // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – T. 61. – №. 1. – C. 100-127.
20. Vahala K. J. Optical microcavities // *Nature*. – 2003. – T. 424. – №. 6950. – C. 839-846.
21. E.L. Wooten, K.M. Kissa, A. Yi-Yan, E.J. Murphy, D.A. Lafaw, P. F. Hallemeier, D. Maack, D.V. Attanasio, D.J. Fritz, G.J. Mc Brien, and D.E. Bossi. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems // *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*. – 2000. – T. 6. – №. 1. – C. 69-82.
22. Knight J. C. et al. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding // *Optics letters*. – 1996. – T. 21. – №. 19. – C. 1547-1549.

23. Liguda C. et al. Polymer photonic crystal slab waveguides // Applied Physics Letters. – 2001. – T. 78. – №. 17. – C. 2434-2436.
24. Broers A. N., Hoole A. C. F., Ryan J. M. Electron beam lithography—Resolution limits // Microelectronic Engineering. – 1996. – T. 32. – №. 1. – C. 131-142.
25. Broers A. N. Resolution limits for electron-beam lithography // IBM Journal of Research and Development. – 1988. – T. 32. – №. 4. – C. 502-513.
26. Melngailis J. Focused ion beam lithography // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1993. – T. 80. – C. 1271-1280.
27. Watt F. et al. Ion beam lithography and nanofabrication: a review // International Journal of Nanoscience. – 2005. – T. 4. – №. 03. – C. 269-286.
28. Maydan D. et al. High speed replication of submicron features on large areas by X-ray lithography // Electron Devices, IEEE Transactions on. – 1975. – T. 22. – №. 7. – C. 429-433.
29. Heuberger A. X- ray lithography // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1988. – T. 6. – №. 1. – C. 107-121.
30. Lin B. J. Optical lithography—present and future challenges // Comptes Rendus Physique. – 2006. – T. 7. – №. 8. – C. 858-874.
31. Fay B. Advanced optical lithography development, from UV to EUV // Microelectronic Engineering. – 2002. – T. 61. – C. 11-24.
32. Okazaki S. Resolution limits of optical lithography // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1991. – T. 9. – №. 6. – C. 2829-2833.
33. A. A. Friesem, A. Kozma, and G. F. Adams. Recording Parameters of Spatially Modulated Coherent Wavefronts // Applied Optics. – 1967. – T. 6. – №. 5. – C. 851 – 856.
34. LUGT A. V., Mitchel R. H. Technique for measuring modulation transfer functions of recording media // JOSA. – 1967. – T. 57. – №. 3. – C. 372-379.
35. Johnson K. M., Hesselink L., Goodman J. W. Holographic reciprocity law failure // Applied optics. – 1984. – T. 23. – №. 2. – C. 218-227.

36. Mitchell J. W. Photographic sensitivity // Reports on progress in physics. – 1957. – Т. 20. – №. 1. – С. 433.
37. Syms R. R. A. Practical volume holography. – Oxford : Clarendon Press, 1990. – С. 48-64.
38. Case S. K., Alferness R. Index modulation and spatial harmonic generation in dichromated gelatin films // Applied physics. – 1976. – Т. 10. – №. 1. – С. 41-51.
39. Chang B. J., Leonard C. D. Dichromated gelatin for the fabrication of holographic optical elements // Applied optics. – 1979. – Т. 18. – №. 14. – С. 2407-2417.
40. Naik G. M., Mathur A., Pappu S. V. Dichromated gelatin holograms: an investigation of their environmental stability // Applied optics. – 1990. – Т. 29. – №. 35. – С. 5292-5297.
41. Shankoff T. A. Phase holograms in dichromated gelatin // Applied Optics. – 1968. – Т. 7. – №. 10. – С. 2101-2105.
42. Eggleton B. J., Luther-Davies B., Richardson K. Chalcogenide photonics // Nature Photonics. – 2011. – Т. 5. – №. 3. – С. 141-148.
43. Snopatin G. E. et al. High-purity chalcogenide glasses for fiber optics // Inorganic Materials. – 2009. – Т. 45. – №. 13. – С. 1439-1460.
44. Gai X. et al. Progress in optical waveguides fabricated from chalcogenide glasses // Optics express. – 2010. – Т. 18. – №. 25. – С. 26635-26646.
45. Zakery A., Elliott S. R. Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2003. – Т. 330. – №. 1. – С. 1-12.
46. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // Nature materials. – 2007. – Т. 6. – №. 11. – С. 824-832.
47. Венгер Е. Ф., Мельничук А. В., Стронский А. В. Фотостимулированные процессы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и их практическое применение. – Киев : Академперіодика, 2007.

48. Андриеш А. М. и др. Использование халькогенидных стекол в интегральной и волоконной оптике (обзор) // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13. – №. 6. – С. 1093-1117.
49. Шварц К. К., Готлиб В. И., Кристапсон Я. Ж. Оптические регистрирующие среды. – Зинатне, 1976. – 184 С.
50. Беднарж Б. и др. Светочувствительные полимерные материалы //Химия, Ленинград. – 1985. – 296 С.
51. Lorenz H. et al. High-aspect-ratio, ultra thick, negative-tone near-UV photoresist and its applications for MEMS // Sensors and Actuators A: physical. – 1998. – Т. 64. – №. 1. – С. 33-39.
52. Lee K. Y. et al. Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1995. – Т. 13. – №. 6. – С. 3012-3016.
53. Shaw J. M. et al. Negative photoresists for optical lithography // IBM Journal of Research and Development. – 1997. – Т. 41. – №. 1.2. – С. 81-94.
54. Ahne H., Leuschner R., Rubner R. Recent advances in photosensitive polyimides // Polymers for Advanced Technologies. – 1993. – Т. 4. – №. 4. – С. 217-233.
55. Lorenz H. et al. SU-8: a low-cost negative resist for MEMS // Journal of Micromechanics and Microengineering. – 1997. – Т. 7. – №. 3. – С. 121.
56. Kim S. O. et al. Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates // Nature. – 2003. – Т. 424. – №. 6947. – С. 411-414.
57. Kawamura Y., Toyoda K., Namba S. Deep UV submicron lithography by using a pulsed high-power excimer laser // Journal of Applied Physics. – 1982. – Т. 53. – №. 9. – С. 6489-6490.
58. Ruiz R. et al. Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly //Science. – 2008. – Т. 321. – №. 5891. – С. 936-939.
59. Meyerhofer D. Spatial resolution of relief holograms in dichromated gelatin // Applied optics. – 1971. – Т. 10. – №. 2. – С. 416-421.

60. Барачевский В. А. Несеребряные и необычные среды для голографии. – "Наука", Ленинградское отд-ие, 1978.
61. Lessard R. A., Manivannan G. Holographic recording materials: an overview // Photonics West'95. – International Society for Optics and Photonics, 1995. – С. 2-23.
62. Lawrence J. R., O'Neill F. T., Sheridan J. T. Photopolymer holographic recording material // Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2001. – Т. 112. – №. 10. – С. 449-463.
63. Colburn W. S., Haines K. A. Volume hologram formation in photopolymer materials // Applied Optics. – 1971. – Т. 10. – №. 7. – С. 1636-1641.
64. D. H. Close, A. D. Jacobson, J. D. Margerum, R. O. Brault and F. J. McClung. Hologram recording on photopolymer materials // Applied Physics Letters. – 1969. – Т. 14. – №. 5. – С. 159-160.
65. Beyer O. et al. Holographic recording of Bragg gratings for wavelength division multiplexing in doped and partially polymerized poly (methyl methacrylate) // Applied optics. – 2003. – Т. 42. – №. 1. – С. 30-37.
66. Jenney J. A. Holographic recording with photopolymers // JOSA. – 1970. – Т. 60. – №. 9. – С. 1155-1161.
67. Carré C., Loughnot D. J. Photopolymers for holographic recording: from standard to self-processing materials // Journal de Physique III. – 1993. – Т. 3. – №. 7. – С. 1445-1460.
68. Loughnot D. J., Turck C. Photopolymers for holographic recording. II. Self-developing materials for real-time interferometry // Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A. – 1992. – Т. 1. – №. 5. – С. 251.
69. Sutherland R. L. et al. Bragg gratings in an acrylate polymer consisting of periodic polymer-dispersed liquid-crystal planes // Chemistry of materials. – 1993. – Т. 5. – №. 10. – С. 1533-1538.
70. Sugawara S., Murase K., Kitayama T. Holographic recording by dye-sensitized photopolymerization of acrylamide // Applied optics. – 1975. – Т. 14. – №. 2. – С. 378-382.

71. Zhang L. S., Manke C. W., Ng K. Y. S. Scanning tunneling microscopy of discontinuous polystyrene films adsorbed on graphite // *Macromolecules*. – 1995. – Т. 28. – №. 22. – С. 7386-7393.
72. Chen L. et al. AFM observation of single-chain PMMA particles // *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. – 1998. – Т. 37. – №. 3. – С. 339-348.
73. Dobisz E. A. et al. Atomic force microscope studies of nanolithographic exposure and development of polymethylmethacrylate // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. – 1997. – Т. 15. – №. 6. – С. 2318-2322.
74. Sheridan J. T., Lawrence J. R. Nonlocal-response diffusion model of holographic recording in photopolymer // *JOSA A*. – 2000. – Т. 17. – №. 6. – С. 1108-1114.
75. Lin S. H. et al. Phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) photopolymer bulk for volume holographic data storage // *Optics letters*. – 2000. – Т. 25. – №. 7. – С. 451-453.
76. Chandross E. A., Tomlinson W. J., Aumiller G. D. Latent-imaging photo olymer systems // *Applied optics*. – 1978. – Т. 17. – №. 4. – С. 566-573.
77. Schnoes M. G. et al. Photopolymer-filled nanoporous glass as a dimensionally stable holographic recording medium // *Optics letters*. – 1999. – Т. 24. – №. 10. – С. 658-660.
78. Степанов С. И. Оптическая голография с записью в трехмерных средах. Под ред. Ю.Н. Денисюка. – 1986. – 121 с.
79. Kasarova S. N. et al. Analysis of the dispersion of optical plastic materials // *Optical Materials*. – 2007. – Т. 29. – №. 11. – С. 1481-1490.
80. Michel P. et al. Thermal variations of refractive index of PMMA, polystyrene, and poly (4-methyl-1-pentene) // *Journal of Macromolecular Science—Physics*. – 1986. – Т. 25. – №. 4. – С. 379-394.
81. Kaino T., Jinguji K., Nara S. Low loss poly (methylmethacrylate-d8) core optical fibers // *Applied Physics Letters*. – 1983. – Т. 42. – №. 7. – С. 567-569.
82. Koeppen C. et al. Properties of plastic optical fibers // *JOSA B*. – 1998. – Т. 15. – №. 2. – С. 727-739.

83. Zubia J., Arrue J. Plastic optical fibers: An introduction to their technological processes and applications // *Optical Fiber Technology*. – 2001. – T. 7. – №. 2. – C. 101-140.
84. Polishuk P. Plastic optical fibers branch out // *Communications Magazine, IEEE*. – 2006. – T. 44. – №. 9. – C. 140-148.
85. Koike Y., Koike K. Progress in low-loss and high-bandwidth plastic optical fibers // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2011. – T. 49. – №. 1. – C. 2-17.
86. Chou S. Y., Krauss P. R., Renstrom P. J. Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers // *Applied physics letters*. – 1995. – T. 67. – №. 21. – C. 3114-3116.
87. Guo L. J. Nanoimprint lithography: methods and material requirements // *Advanced Materials*. – 2007. – T. 19. – №. 4. – C. 495-513.
88. Jerome R., Fayt R., Ouhadi T. New developments in block polymerization // *Progress in polymer science*. – 1984. – T. 10. – №. 2. – C. 87-170.
89. Hall D. B., Underhill P., Torkelson J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films // *Polymer Engineering & Science*. – 1998. – T. 38. – №. 12. – C. 2039-2045.
90. Tomlinson W. J. et al. Photoinduced refractive index increase in poly (methylmethacrylate) and its applications // *Applied Physics Letters*. – 1970. – T. 16. – №. 12. – C. 486-489.
91. Laming F. P. Holographic grating formation in photopolymers – Polymethylmethacrylate // *Polymer Engineering & Science*. – 1971. – T. 11. – №. 5. – C. 421-425.
92. Moran J. M., Kaminow I. P. Properties of holographic gratings photoinduced in polymethyl methacrylate // *Applied optics*. – 1973. – T. 12. – №. 8. – C. 1964-1970.
93. Bowden M. J., Chandross E. A., Kaminow I. P. Mechanism of the photoinduced refractive index increase in polymethyl methacrylate // *Applied optics*. – 1974. – T. 13. – №. 1. – C. 112-117.

94. Wang J. et al. Study on the mechanism of dark enhancement in phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) photopolymer for holographic recording // *Optics Communications*. – 2010. – T. 283. – №. 9. – C. 1707-1710.
95. Steckman G. J. et al. Characterization of phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) for holographic memory // *Optics letters*. – 1998. – T. 23. – №. 16. – C. 1310-1312.
96. Mahilny U. V. et al. Holographic volume gratings in a glass-like polymer material // *Applied Physics B*. – 2006. – T. 82. – №. 2. – C. 299-302.
97. Lin S. H. et al. Phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) photopolymer bulk for volume holographic data storage // *Optics letters*. – 2000. – T. 25. – №. 7. – C. 451-453.
98. Veniaminov A. V., Mahilny U. V. Holographic polymer materials with diffusion development: Principles, arrangement, investigation, and applications // *Optics and Spectroscopy*. – 2013. – T. 115. – №. 6. – C. 906-930.
99. Viswanathan N. K. et al. Surface relief structures on azo polymer films // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – T. 9. – №. 9. – C. 1941-1955.
100. Algers J. et al. Free volume determination of azobenzene-PMMA copolymer by a pulsed low-energy positron lifetime beam with in-situ UV illumination // *Macromolecules*. – 2004. – T. 37. – №. 21. – C. 8035-8042.
101. Pham V. P. et al. New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holographic recording media // *Applied Physics A*. – 1995. – T. 60. – №. 3. – C. 239-242.
102. Si J. H., Qiu J. R., Hirao K. Photofabrication of periodic microstructures in azodye-doped polymers by interference of laser beams // *Applied Physics B*. – 2002. – T. 75. – №. 8. – C. 847-851.
103. Tomlinson W. J. et al. Reversible photodimerization: a new type of photochromism // *Applied optics*. – 1972. – T. 11. – №. 3. – C. 533-548.
104. Becker H. D. Unimolecular photochemistry of anthracenes // *Chemical reviews*. – 1993. – T. 93. – №. 1. – C. 145-172.

105. Bouas-Laurent H. et al. Photodimerization of anthracenes in fluid solution: structural aspects // *Chemical Society Reviews*. – 2000. – T. 29. – №. 1. – C. 43-55.
106. Lashkov G. I., Veniaminov A. V., Ratner O. B. Study of diffusion of compounds of anthracene structure in polymethyl methacrylate by holographic relaxometry // *Polymer Science USSR*. – 1986. – T. 28. – №. 2. – C. 487-492.
107. Kewitsch A. S., Yariv A. Self-focusing and self-trapping of optical beams upon photopolymerization // *Optics letters*. – 1996. – T. 21. – №. 1. – C. 24-26.
108. Dorkenoo K. et al. Quasi-solitonic behavior of self-written waveguides created by photopolymerization // *Optics letters*. – 2002. – T. 27. – №. 20. – C. 1782-1784.
109. Kagami M. et al. Photopolymer-based three-dimensional optical waveguide devices // *SPIE OPTO*. – International Society for Optics and Photonics, 2012. – C. 825812-825812-7.
110. Sugihara O. et al. Light-induced self-written polymeric optical waveguides for single-mode propagation and for optical interconnections // *Photonics Technology Letters, IEEE*. – 2004. – T. 16. – №. 3. – C. 804-806.
111. Xiao L. et al. Photopolymer microtips for efficient light coupling between single-mode fibers and photonic crystal fibers // *Optics letters*. – 2006. – T. 31. – №. 12. – C. 1791-1793.
112. E.V. Fedorenko, B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, D.H. Shlyk, M.V. Tkacheva, A.A. Karpenko. Luminescence and crystal structure of 2, 2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1, 3, 2-dioxaborine // *Journal of Luminescence*. – 2010. – T. 130. – №. 5. – C. 756-761.
113. Karpenko A. A., Fedorenko E. V., Mirochnik A. G. Photomobile luminescent polymeric materials on the basis of boron and europium chelates // *Luminescence*. – 2011. – T. 26. – №. 3. – C. 223-228.
114. Mogilny V. V., Gritsai Y. V. Dynamic holograms in polymeric media under photoinduced diffusion // *Optical Information Science and Technology*. – International Society for Optics and Photonics, 1998. – C. 100-107.

115. Вениаминов А. В., Гончаров В. Ф., Попов А. П. Усиление голограмм за счет диффузионной деструкции противофазных периодических структур // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70. – №. 4. – С. 864-869.
116. Могильный В. В. Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение. Курс лекций. МН.: БГУ. – 2003. – 160с.
117. Veniaminov A. V., Sedunov Y. N. Diffusion of phenanthrenequinone in poly (methyl methacrylate): holographic measurements // POLYMER SCIENCE SERIES AC/C OF VYSOKOMOLEKULIARNYE SOEDINENIYA. – 1996. – Т. 38. – С. 59-63.
118. Turner D. T. Water sorption of poly (methyl methacrylate): 1. Effects of molecular weight // Polymer. – 1987. – Т. 28. – №. 2. – С. 293-296.
119. Turner D. T., Abell A. K. Water sorption of poly (methyl methacrylate): 2. Effects of crosslinks // Polymer. – 1987. – Т. 28. – №. 2. – С. 297-302.
120. Kalachandra S., Turner D. T. Water sorption of poly (methyl methacrylate): 3. Effects of plasticizers // Polymer. – 1987. – Т. 28. – №. 10. – С. 1749-1752.
121. Kaptan Y. et al. Determination of diffusion coefficient of oxygen into polymers by using electron spin resonance spectroscopy. I. Poly (methyl methacrylate) // Journal of applied polymer science. – 1989. – Т. 37. – №. 9. – С. 2577-2585.
122. Карасев В. Е., Мирочник А. Г., Федоренко Е. В. Фотофизика и фотохимия β-дикетонатов дифторида бора. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 163 с.
123. М. Кухарский, Я. Линдеман, Я. Мальчевский, Т. Рабек, Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов, М. – 1965. – с. 227 – 229.
124. Г.В. Розенберг, Физические основы спектроскопии светорассеивающих веществ // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 91. – №. 4. – с.569 – 608.
125. М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, пер. с английского - М.: Наука. – 1973. – 720 с.
126. В. Лебедева, Экспериментальная оптика, М.: Физический факультет МГУ им М.В. Ломоносова, 2005. – 282 с.

127. W.E. Baird, M.G. Moharam, and T.K. Gaylord, Diffraction characteristics of planar absorption gratings // *Applied Physics B*. – 1983. – T. 32. – №. 1. – C. 15-20.
128. K. Biedermann, Attempts to increase the holographic exposure index of photographic materials // *Applied optics*. – 1971. – T. 10. – №. 3. – C. 584-595.
129. J.C. Urbach and R.W. Meier, Properties and limitations of hologram recording materials // *Applied optics*. – 1969. – T. 8. – №. 11. – C. 2269-2281.
130. A.A. Friesem and J.L. Walker, Thick absorption recording media in holography // *Applied optics*. – 1970. – T. 9. – №. 1. – C. 201-214.
131. W.J. Tomlinson, Phase holograms in photochromic materials // *Applied optics*. – 1972. – T. 11. – №. 4. – C. 823-831.
132. S. Gallego et al. Overmodulation effects in volume holograms recorded on photopolymers // *Optics Communications*. – 2003. – T. 215. – №. 4. – C. 263-269.
133. C. Neipp et al. Effect of a depth attenuated refractive index profile in the angular responses of the efficiency of higher orders in volume gratings recorded in a PVA/acrylamide photopolymer // *Optics communications*. – 2004. – T. 233. – №. 4. – C. 311-322.
134. E. Hata, K. Mitsube, K. Momose, and Y. Tomita, Holographic nanoparticle-polymer composites based on step-growth thiol-ene photopolymerization // *Optical Materials Express*. – 2011. – T. 1. – №. 2. – C. 207-222.
135. L. Song and R.A. Lessard, Diffraction efficiency of a thin amplitude-phase holographic grating: a convolution approach // *Journal of Modern Optics*. – 1990. – T. 37. – №. 8. – C. 1319-1328.
136. J. Rheims, J. Koser, and T. Wriedt, Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer // *Measurement Science and Technology*. – 1997. – T. 8. – №. 6. – C. 601.
137. H. Kogelnik, Coupled wave theory for thick hologram gratings // *Bell System Technical Journal*. – 1969. – T. 48. – №. 9. – C. 2909-2947.

138. Дж. Гудмен, Введение в Фурье-оптику, пер. с английского - М.: Мир, 1970. – 720 с.
139. M. Chang and N. George, Holographic Dielectric Grating: Theory and Practice // Applied optics. – 1970. – Т. 9. – №. 3. – С. 713-719.
140. Е.М. Золотов, В.А. Киселев, В.А. Сычугов, Оптические явления в тонкоплёночных волноводах // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 112. – №. 2. – С. 231 – 273.
141. S. Jeon et al. Molded transparent photopolymers and phase shift optics for fabricating three dimensional nanostructures // Optics express. – 2007. – Т. 15. – №. 10. – С. 6358-6366.
142. C. Ye, K.T. Kamysiak, A.C. Sullivan, and R.R. McLeod, Mode profile imaging and loss measurement for uniform and tapered single-mode 3D waveguides in diffusive photopolymer // Optics express. – 2012. – Т. 20. – №. 6. – С. 6575-6583.
143. I.P. Kaminow and H.P. Weber, Poly(methyl methacrylate) dye laser with internal diffraction grating resonator // Applied Physics Letters. – 2003. – Т. 18. – №. 11. – С. 497-499.
144. Seiji Sowa, Wataru Watanabe, Takayuki Tamaki, Symmetric waveguides in poly(methyl methacrylate) fabricated by femtosecond laser pulses // Optics express, 2006, Vol.14, No.1 pp.291 – 297.
145. H. Karimi–Alavijeh, G.M. Parsanasab, M.A. Baghban, E.Sarailou, and A. Gharavia Fabrication of graded index waveguides in azopolymers using a direct writing technique // Applied Physics Letters. – 2008. – Т. 92. – №. 4. – С. 041105.
146. S. Gallego, M. Ortuño, C. Neipp, A. Márquez and A. Beléndez, Physical and effective optical thickness of holographic diffraction gratings recorded in photopolymers // Optics express. – 2005. – Т. 13. – №. 6. – С. 1939-1947.
147. D. Kerpisch, Nonuniform sinusoidally modulated dielectric gratings // JOSA. – 1969. – Т. 59. – №. 11. – С. 1409-1414.

148. D. Peri and A.A. Friesem, Image restoration using volume diffraction gratings // Optics letters. – 1978. – Т. 3. – №. 4. – С. 124-126.
149. И.Г. Стюард, Введение в Фурье-оптику, пер. с английского - М.: Мир, 1985. – 192 с.
150. В.А. Москалёв, Прикладная физическая оптика, СПб.: Политехника, 1995. – 528с.
151. Martin S., Feely C. A., Toal V. Holographic recording characteristics of an acrylamide-based photopolymer // Applied optics. – 1997. – Т. 36. – №. 23. – С. 5757-5768.
152. Lelievre S., Couture J. J. A. Dichromated polyvinyl alcohol films used as a novel polarization real time holographic recording material // Applied optics. – 1990. – Т. 29. – №. 29. – С. 4384-4391.
153. Couture J. J. A., Lessard R. A. Modulation transfer function measurements for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording material // Applied optics. – 1988. – Т. 27. – №. 16. – С. 3368-3374.
154. Zhao G., Mouroulis P. Second order grating formation in dry holographic photopolymers // Optics communications. – 1995. – Т. 115. – №. 5. – С. 528-532.
155. Ortuño M. et al. Optimization of a 1 mm thick PVA/acrylamide recording material to obtain holographic memories: method of preparation and holographic properties // Applied Physics B. – 2003. – Т. 76. – №. 8. – С. 851-857.
156. T. K. Gaylord and M. G. Moharam, Thin and thick gratings: terminology Clarification // Applied optics. – 1981. – Т. 20. – №. 19. – С. 3271-3273.
157. М.Милер, Голография (Теория, эксперимент, применение), пер. с чешского - Л.: Машиностроение, 1979. – 207 с.
158. R. Magnusson and T. K. Gaylord, Diffraction regimes of transmission gratings // Journal of the Optical Society of America. – 1978. – Т. 68. – С. 809-814.
159. Г. Колфилд, Оптическая голография, Т. 2, пер. с английского - М.: Мир, 1982. – 736 с.

160. В. В. Аристов, В. Ш. Шехтман, Свойства трёхмерных голограмм // Успехи физических наук. – 1971. – Т. 104. – №. 1. – с.51 – 76.
161. Gleeson M. R., Sheridan J. T. A review of the modelling of free-radical photopolymerization in the formation of holographic gratings // Journal of optics A: pure and applied optics. – 2009. – Т. 11. – №. 2. – С. 024008.
162. Могильный В. В., Грицай Ю. В., Ковалев С. В. Периодические поверхностные фоторельефы в стеклообразных и высокоэластичных полимерах // Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69. – №. 8.
163. Kumar J. et al. Gradient force: the mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers // Applied Physics Letters. – 1998. – Т. 72. – №. 17. – С. 2096-2098.
164. Viswanathan N. K. et al. Surface-initiated mechanism for the formation of relief gratings on azo-polymer films // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Т. 102. – №. 31. – С. 6064-6070.
165. Bian S. et al. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films // Journal of applied physics. – 1999. – Т. 86. – №. 8. – С. 4498-4508.
166. Вениаминов А. В., Гончаров В. Ф., Попов А. П. Усиление голограмм за счет диффузионной деструкции противофазных периодических структур // Опт. и спектр. – 1991. – Т. 70. – №. 4. – С. 864-869.
167. Sheridan J. T., Lawrence J. R. Nonlocal-response diffusion model of holographic recording in photopolymer // JOSA A. – 2000. – Т. 17. – №. 6. – С. 1108-1114.
168. Zhang J., Wang C. H., Ehlich D. Investigation of the mass diffusion of camphorquinone in amorphous poly (methyl methacrylate) and poly (tert-butyl methacrylate) hosts by the induced holographic grating relaxation technique // Macromolecules. – 1986. – Т. 19. – №. 5. – С. 1390-1394.
169. Гиллет Д., Гольдфельд М. Г. Фотофизика и фотохимия полимеров: Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. – Мир, 1988. – 435 с.

170. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1999.
171. Cicogna F. et al. 9-Anthroylacetone and its photodimer //Tetrahedron. – 2004. – Т. 60. – №. 51. – С. 11959-11968.
172. I. H. Malitson, Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica // JOSA. – 1965. – Т. 55. – №. 10. – С. 1205-1208.
173. Х.Г. Унгер, Планарные и волоконные оптические волноводы, пер. с английского - М.: Мир, 1980. – 657 с.
174. Д. Маркузе, Оптические волноводы, пер. с английского - М.: Мир, 1974. – 576 с.
175. P. K. Tien, Light Waves in Thin Films and Integrated Optics // Applied Optics. – 1971. – Т. 10. – №. 11. – С. 2395-2413.
176. Т. Тамир, Интегральная оптика, пер. с английского - М.: Мир, 1978. – 344 с.
177. C.J. Lawrence, The mechanics of spin coating of polymer films // Physics of Fluids (1958-1988). – 1988. – Т. 31. – №. 10. – С. 2786-2795.
178. E. Mohajerani, F. Farajollahi, R. Mahzoon, S. Bagheri, Morphological and thickness analysis for PMMA spin coated films // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2007. – Т. 9. – №. 12. – С. 3901-3906.
179. J.C. Manifacier, J. Gasiot and J.P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants n , h and the thickness of a weakly absorbing thin film // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1976. – Т. 9. – №. 11. – С. 1002.
180. R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1983. – Т. 16. – №. 12. – С. 1214 – 1222.
181. R. Swanepoel, Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films // Journal of Physics E: Scientific Instruments. – 1984. – Т. 17. – №. 10. – С. 896. – 903.
182. H. Osterberg, L.W. Smith, Transmission of optical energy along surfaces: Part I, Homogeneous Media // JOSA. – 1964. – Т. 54. – №. 9. – С. 1073-1077.

183. Osterberg H., Smith L. W. Transmission of optical energy along surfaces: Part ii, inhomogeneous media // JOSA. – 1964. – Т. 54. – №. 9. – С. 1078-1079.
184. P.K. Tien, R. Ulrich, Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides // JOSA. – 1970. – Т. 60. – №. 10. – С. 1325-1337.
185. J. E. Goell, R.D. Standley, Integrated Optical Circuits // Proc. of IEEE. – 1970. – Т. 58. – №. 10. – С. 1504 – 1512.
186. V. Ramaswamy, Strip-Loaded Film Waveguide // The Bell System Technical Journal. – 1974. – Т. 53. – №. 4. – С. 697 – 704.
187. А.С. Семёнов, В.Л. Смирнов, А.В. Шмалько. Интегральная оптика для систем передачи и обработки информации. – М.: Радио и связь, 1990. – 224 с.
188. Е.М. Золотов, В.А. Киселев, В.А. Сычугов, Оптические явления в тонкоплёночных волноводах // Успехи физических наук. – 1974. – Т. 12. – №. 2. – С. 231 – 273.
189. T.Suhara, H.Nishihara, Integrated Optics Components and Devices Using Periodic Structures // Quantum Electronics, IEEE Journal of. – 1986. – Т. 22. – №. 6. – С. 845-867.
190. T.M. de Jong, D.K.G. de Boer, and C.W.M. Bastiaansen, Surface-relief and polarization gratings for solar concentrators // Optics express. – 2011. – Т. 19. – №. 16. – С. 15127-15142.
191. Koronkevich V. P. et al. Fabrication of diffractive optical elements by direct laser-writing with circular scanning // Digital Image Processing and Computer Graphics: Fifth International Workshop. – International Society for Optics and Photonics, 1995. – С. 290-297.
192. Gale M. T. et al. Fabrication of continuous-relief micro-optical elements by direct laser writing in photoresists // Optical Engineering. – 1994. – Т. 33. – №. 11. – С. 3556-3566.
193. Poleshchuk A. G. et al. Polar coordinate laser pattern generator for fabrication of diffractive optical elements with arbitrary structure // Applied optics. – 1999. – Т. 38. – №. 8. – С. 1295-1301.

194. А.Ярив, П.Юх, Оптические волны в кристаллах: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 616с.
195. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. – М. : Наука, 1986. 736 с.
196. R. M. Waxler, D. Horowitz, Al. Feldman, Optical and physical parameters of Plexiglas 55 and Lexan // Applied optics. – 1979. – Т. 18. – №. 1. – С. 101-104.
197. J.M. Cariou, J.Dugas, L.Martin P. Michel, Refractive-index variations with temperature of PMMA and polycarbonate // Applied optics. – 1986. – Т. 25. – №. 3. – С. 334-336.
198. H. Klank, J.P. Kutter, O. Geschke, CO₂ - laser micromachining and back-end processing for rapid production of PMMA-based microfluidic systems // Lab on a Chip. – 2002. – Т. 2. – №. 4. – С. 242-246.
199. L. Berge, S. Skupin, F. Lederer, G. Mejean, J. Yu, J. Kasparian, E. Salmon, J.P.Wolf, M. Rodriguez, L.Woste, R. Bourayou, and R. Sauerbrey, Multiple Filamentation of Terawatt Laser Pulses in Air // Physical review letters. – 2004. – Т. 92. – №. 22. – С. 225002.
200. A. Couairon, A. Mysyrowicz, Femtosecond Filamentation in Transparent Media // Physics reports. – 2007. – Т. 441. – №. 2. – С. 47-189.
201. В.П. Кандидов, С.А. Шленов, О.Г. Косарева, Филаментация мощного лазерного излучения // Квантовая электроника. – 2009. – Т. 39. – №. 3. – С. 205-228.
202. J. Kasparian, M. Rodriguez, G. Méjean, J. Yu, E. Salmon, H. Wille, R. Bourayou, S. Frey, Y.-B. André, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, J.P. Wolf, L. Wöste, White-light filaments for atmospheric analysis // Science. – 2003. – Т. 301. – №. 5629. – С. 61-64.
203. Davis K.M., Miura K., Sugimoto N., Hirao K. Writing Waveguides in Glass With a Femtosecond Laser // Optics letters. – 1996. – Т. 21. – №. 21. – С. 1729-1731.
204. K. Yamada, W. Watanabe, K. Kintaka, J. Nishii and K. Itoh, Volume Grating Induced by a Self-trapped Long Filament of Femtosecond Laser Pulses in Silica

- Glass // Japanese journal of applied physics. – 2003. – Т. 42. – №. 11R. – С. 6916.
205. H. Schroeder, S.L. Chin, Visualization of the evolution of multiple filaments in methanol // Optics communications. – 2004. – Т. 234. – №. 1. – С. 399-406.
206. А.М. Желтиков, Да будет белый свет: генерация суперконтинуума сверхкороткими лазерными импульсами // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №. 6. – С. 623.
207. В.П. Кандидов, О.Г. Косарева, А.А. Колтун, Нелинейно-оптическая трансформация мощного фемтосекундного лазерного импульса в воздухе // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – №. 1. – С. 69-75.
208. L. Berge, S. Skupin, Filamentation of femtosecond light pulses in the air: Turbulent cells versus long-range clusters // Physical Review E. – 2004. – Т. 70. – №. 4. – С. 046602.
209. P. Be'jot, J. Kasparian, S. Henin, V. Loriot, T. Vieillard, E. Hertz, O. Faucher, B. Lavorel, and J.-P. Wolf, Higher-Order Kerr Terms Allow Ionization-Free Filamentation in Gases // J. Phys. Rev. Lett. – 2010. – Т. 104, . – С. 103903.
210. J. Kasparian, J. Sole, M. Richard, Wolf J.-P. Ray-tracing simulation of ionization-free filamentation // Applied Physics B. – 2004. – Т. 79. – №. 8. – С. 947-951.
211. G. Mechain, A. Couairon, Y.-B. Andre, C. D'amico, M. Franco, B. Prade, S. Tzortzakis, A. Mysyrowicz, R. Sauerbrey, Long-range self-channeling of infrared laser pulses in air: a new propagation regime without ionization // Applied Physics B. – 2004. – Т. 79. – №. 3. – С. 379-382.
212. А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, Д.Х. Гиззатулина, В.Е. Карасев, Фотоиндуцированное разгорание люминесценции дибензоилметаната дифторида бора в полиметилметакрилатной матрице // Журн. Физ. Химии, 2007. - Т.81. - № 11. - С.2096-2099.
213. O.G. Kosareva, T. Nguyen, N.A. Panov, W. Liu, A. Saliminia, V.P. Kandidov, N. Akozbek, M. Scalora, R. Vallee, S.L. Chin, Array of femtosecond plasma

- channels in fused silica // Optics communications. – 2006. – Т. 267. – №. 2. – С. 511-523.
214. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, А.Ю. Жижченко, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко. Оптические свойства нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе 2,2 – дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112. – №. 4. – С. 562.
215. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Новый полимерный фоторегистрирующий материал на основе антраценсодержащих соединений бета-дикетонатов дифторида бора // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. – 2013. – Т. 6. – С. 5 – 14.
216. A.Yu. Zhizhchenko, O.B. Vitrik, Y.N. Kulchin, A.G. Mirochnik, and E.V. Fedorenko. Optical Properties of a New Holographic Photorecording Polymer Based β – Diketonates Boron Difluoride // Proceedings of APCOM. – 2012. – С. 181.
217. Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik, A.Yu. Zhizhchenko, A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, Guohui Lv, A.M. Salagin, V.P. Korolkov. Photoinduced record of waveguide structures in films of polymethylmethacrylate doped with beta-diketonatoboron difluorides // Optics Communications. – 2013. – Т. 311. – С. 364-367.
218. Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik, A.Yu. Zhizhchenko, A.G. Mirochnik and E.V. Fedorenko. Photorecording Polymeric Waveguide Film Based on 2, 2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1, 3, 2-dioksaborine for Photonics // Solid State Phenomena. – 2014. – Т. 213. – С. 170-175.
219. О.Б. Витрик, А.Ю. Жижченко, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, В.П. Корольков, А.Р. Саметов. Сканирующая лазерная запись полосковых волноводов в новом фоторегистрирующем материале на основе β -дикетонатов дифторида бора // Сборник трудов и официальные материалы

10-ой международной практической конференции «ГОЛОЭКСПО-2013»
«Голография. Наука и практика». М. – 2013. – С. 311-315.

220. A.Yu. Zhizhchenko, O.B. Vitrik, Y.N. Kulchin, A.G. Mirochnik, and E.V. Fedorenko. Optical recording of integrated optical elements on photosensitive polymethylmethacrylate films doped by beta-diketonatoboron difluorides // Proceedings of APCOM. – 2013. – С. 35.

221. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, А.А. Чехленок, А.Ю. Жижченко, Д.Ю. Прощенко, А.Г. Мирочник, Лю Жуоху. Фоторегистрация множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения в полиметилметакрилате, допированном 2, 2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1, 3, 2-диоксаборином // Квантовая Электроника. – 2013. – Т. 43. – №. 12. – С. 1118-1121.