

ОБЪЕМНЫЙ ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА С БОКОВЫМИ АНТРАЦЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

В. В. Могильный^{1*}, А. И. Станкевич¹, Э. А. Храмов^{1,2}, А. П. Шкадаревич²

УДК 539.22

¹ Белорусский государственный университет,

220030, Минск, Беларусь; e-mail: mogilny@bsu.by

² Унитарное предприятие “НТЦ “ЛЭМТ” БелОМО”,

220114, Минск, Беларусь; e-mail: hramtsovea@gmail.com

(Поступила 13 октября 2020)

Экспериментально установлена возможность объемной фазовой записи с помощью фотоокисления боковых антраценовых групп нового полимера с температурой стеклования ~338 К кислородом, поступающим в слой через границу с воздушной средой. Излучением He-Ne-лазера ($\lambda = 633$ нм) в слоях толщиной 5–20 мкм записаны объемные голографические решетки с максимальной дифракционной эффективностью 2.5–9.5 %. Показано, что при увеличении толщины слоя дифракционная эффективность ограничивается насыщением роста глубины модуляции оптической разности хода. Явление связывается с увеличением радиуса сферы фоторефракции вокруг молекулы фотосенсибилизатора с углублением фотоконверсии антраценовых групп, уменьшающим разрешение голографической решетки и ее эффективную толщину.

Ключевые слова: сенсibilizированное фотоокисление, фазовая оптическая запись, объемные голограммы.

The possibility of volumetric phase recording based on photooxidation of side anthracene groups of a new polymer with a glass transition temperature of about 338 K by oxygen entering the layer through the boundary with the air medium has been experimentally established. Volumetric holographic gratings with a maximum diffraction efficiency of 2.5–9.5% are recorded by radiation from a He-Ne laser ($\lambda = 633$ nm) in layers 5–20 μm thick. It is shown that in the layers thicker than 10 μm the diffraction efficiency is limited by the saturation of the growth of the modulation depth of the optical path difference. The phenomenon is associated with an increase in the radius of the photorefractive sphere around the photosensitizer molecule with a deepening of the photoconversion of anthracene groups, which reduces the resolution of the holographic grating and its effective thickness.

Keywords: sensitized photo-oxidation, optical phase recording, volumetric holograms.

Введение. Реакция фотоокисления антрацена в полимерной среде лежит в основе функционирования объемного голографического материала реоксан, предназначенного для записи объемных фазовых голограмм и разработанного в ГОИ им. С. И. Вавилова в конце 1970-х гг. [1–4]. Продукт этой фотореакции — трансаннулярный пероксид антрацена — обладает более низкой молекулярной рефракцией относительно исходного антрацена, что уменьшает показатель преломления материала в результате фотопревращения. Фотореакция развивается благодаря переводу молекул кислорода, которым фотослой заранее насыщен, в электронно-возбужденное синглетное состояние переносом энергии от сенсibilизатора. В качестве последнего могут быть использованы различные красители с поглощением в пределах всей видимой области спектра, что позволяет варьировать область спек-

VOLUME HOLOGRAPHIC MATERIAL FOR RED SPECTRAL RANGE BASED ON POLYMER WITH ANTHRACENE SIDE GROUPS

U. V. Mahilny^{1*}, A. I. Stankevich¹, E. A. Khramtsov^{1,2}, A. P. Shkadarevich² (¹ Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: mogilny@bsu.by; ² Unitary Enterprise “STC “LEMT” of the BelOMO”, Minsk, 220114, Belarus; e-mail: hramtsovea@gmail.com)

тральной чувствительности материала в этом диапазоне [3]. Необходимость насыщения слоев реоксана кислородом при высоком давлении создает технические затруднения при применении материала и ограничивает время, в течение которого сохраняется его фоточувствительность. Другой недостаток фоторегистрирующего материала связан с подвижностью как молекул антрацена, так и молекул его пероксида в полимерной матрице, которая ухудшает стабильность записанных голограмм во времени [5]. Практически прекратить поступательную диффузию молекул антрацена и продуктов их фотоокисления возможно, если первые связать химически с макромолекулами при синтезе полимера. При этом более выгодно антраценовые молекулярные структуры включать в боковую цепь, чтобы избежать образования жесткоцепных полимеров с излишне высокой температурой стеклования и склонностью к кристаллизации. Материал с невысокой температурой стеклования и, как следствие, со значительной проницаемостью для атмосферного кислорода [6] может обеспечить фотоокисление антраценовых структур в слоях ограниченной толщины без предварительного насыщения слоя кислородом при высоком давлении.

Цель настоящей работы — экспериментальное подтверждение сформулированных предположений и демонстрация возможностей объемной записи голографических решеток с помощью фотоокисления боковых антраценовых групп синтезированного полимера атмосферным кислородом.

Эксперимент. Полимерная основа материала представляет собой сополимер, включающий в себя звенья с боковыми фрагментами в виде монозамещенного антрацена и фотонейтральные звенья, понижающие температуру стеклования (T_c). При выборе состава сополимера T_c антраценосодержащего гомополимера оценивали тремя методами. В работе [7] предложено эмпирическое соотношение:

$$\lg T_c = \frac{d}{M} \sum_i K'_i - A, \quad (1)$$

где d — плотность полимеров, измеренная при температуре 20 °С; M — молекулярная масса повторяющегося звена; K'_i — инкременты атомов и связей, входящих в повторяющееся звено; A — константа для конкретного ряда полимеров. Подставляя K'_i из работы [7] для ряда полиметакрилатов, находим необходимые параметры для уравнения (1) и $T_c = 509$ К.

Во втором варианте используется универсальное соотношение, связывающее температуру стеклования T_c с рядом параметров химического строения повторяющегося звена макромолекул, не требующее знания плотности [8]:

$$\lg T_c = \frac{\sum_i K_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i} + A, \quad (2)$$

где $\sum_i K_i^*$ — аддитивная величина, имеющая размерность объема; $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена [9]; A — постоянная; N_A — число Авогадро. На основании (2) оценена T_c антраценосодержащего гомополимера как 514 К.

В третьем варианте расчета используются инкременты ван-дер-ваальсовых объемов атомов V_i и величины a_i и b_i [10], характерные для каждого атома и каждого типа взаимодействия:

$$T_c = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\sum_i (a_i \Delta V_i + b_i)}. \quad (3)$$

Подстановка в (3) необходимых величин дает для антраценосодержащего гомополимера $T_c = 517$ К. Среднее значение $T_c = 513$ К значительно превосходит температуру стеклования полиметилметакрилата — основы реоксана (378 К [6]). Для понижения T_c выбран фотонейтральный сомономер, гомополимер которого характеризуется $T_c = 293$ К. Его молярная доля 80 мол.% обеспечивает расчетную $T_c = 338$ К для исследуемого полимерного материала.

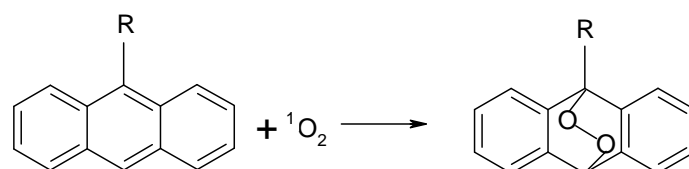
В качестве сенсibilизатора, генерирующего синглетный кислород, использован краситель метиленовый синий в массовых соотношениях полимер/краситель 800:1, 1000:1, 1400:1 и 1700:1. Максимальная дифракционная эффективность при записи дифракционных решеток получена для соотношения полимер/краситель 1700:1, поэтому оно использовано при изучении скорости фотоокисления. Фоторегистрирующие слои толщиной >2 мкм наносились поливом раствора полимера и красителя на стеклянные подложки. Более тонкие слои получены центрифугированием раствора также на стеклянных подложках. При определении эффективности фотоокисления использован светодиод с $\lambda_{\max} = 650$ нм при освещенности образца ~6 мВт/см². За фотопревращением антраценовых групп следили по спектрам их электронного поглощения в диапазоне 330—410 нм, зарегистрированным

на спектрофотометре Specord M40. Для различных времен экспонирования из спектральных данных находили относительную среднюю по толщине слоя концентрацию остаточных антраценовых структур. Среднюю скорость их фотоокисления в слоях материала различной толщины характеризовали временем t_e уменьшения средней концентрации в e раз. Фоторефрактивный эффект при однородном облучении светодиоидом определяли, измеряя показатель преломления слоя материала n до облучения и после него на $\lambda = 633$ нм. Для этого использовали методику, основанную на измерениях волноводных показателей преломления мод слоя с помощью прижатой к его поверхности высокопреломляющей призмы [11]. Пропускающие голографические решетки с периодом $d = 1.15$ мкм записывали по симметричной схеме излучением He-Ne-лазера с $\lambda = 633$ нм. Интенсивность каждого из лазерных пучков при голографической записи ~ 0.5 мВт/см². Дифракционную эффективность η вычисляли по формуле:

$$\eta = \frac{I_{-1}}{I_{-1} + I_0}, \quad (4)$$

где I_0 — интенсивность пучка нулевого порядка, I_{-1} — интенсивность пучка дифракции за фотопластиной при записи решетки.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены спектры поглощения фоточувствительных слоев для различных времен облучения светодиоидом. Интенсивность длинноволновой структурированной полосы антраценовых звеньев для слоев небольшой толщины уменьшается в процессе облучения (рис. 1, *a*, кривые 1–3), стремясь к нулевым значениям. Это соответствует схеме фотореакции:



которая приводит к исчезновению ненасыщенных связей в центральном кольце. Для слоев значительной толщины фотореакция уменьшает краевое поглощение (рис. 1, *a*, кривые 4–6). Одновременно наблюдается некоторое падение интенсивности поглощения сенсibilизатора (рис. 1, *б*, кривые 1, 2), свидетельствующее о его незначительном расходовании по сравнению с антраценовыми группами.

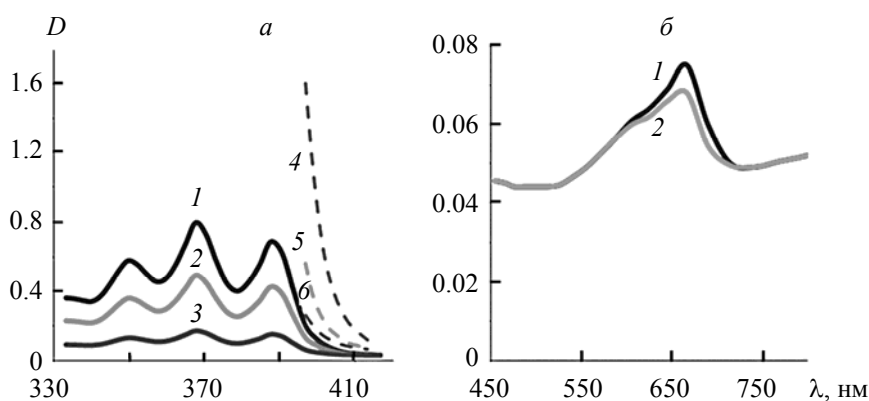


Рис. 1. Спектры поглощения: *a* — антраценовых групп в слоях толщиной 0.7 (1–3) и 7.5 мкм (4–6) в процессе светодиодного облучения в течение 0 (1, 4), 30 (2, 5) и 70 мин (3, 6); *б* — красителя-сенсibilизатора в слое толщиной 7.5 мкм до (1) и после 70 мин облучения (2)

Увеличение толщины фоточувствительного слоя должно приводить к затруднению диффузионного насыщения слоя кислородом и падению среднего квантового выхода фотореакции β . Во всем диапазоне толщин (1–60 мкм) слои можно считать оптически тонкими, так как их оптическая плотность в спектральном диапазоне экспонирования ≤ 0.2 , а распределение интенсивности по толщине — однородным. В этих условиях и при неизменной концентрации кислорода во всем объеме материала

время t_e уменьшения концентрации антраценовых групп в e раз определяется [1]:

$$t_e = \frac{(C_a(0) - C_a(t_e))}{I_e \sigma_s C_s \beta} = \frac{C_a(0)(1 - e)}{e I_e \sigma_s C_s \beta}, \quad (5)$$

где $C_a(0)$ и $C_a(t_e)$ — начальная и остаточная (в момент t_e) концентрации антрацена; I_e — интенсивность облучения; σ_s и C_s — сечение поглощения и концентрация сенсibilизатора. Из выражения (5) следуют обратная пропорциональность между t_e и β , а также неизменность первой величины при неизменности второй. На рис. 2, *a* представлена зависимость t_e от толщины слоя l , которая на участке до 10—11 мкм демонстрирует приблизительное постоянство t_e . При дальнейшем увеличении толщины пленки происходит рост характерного времени экспонирования. Интерпретация этой зависимости достаточно очевидна — при больших толщинах диффузия кислорода через поверхность слоя не в состоянии поддерживать постоянную концентрацию растворенного кислорода по всей толщине, что вызывает уменьшение β в глубине слоя и увеличение усредненных значений t_e .

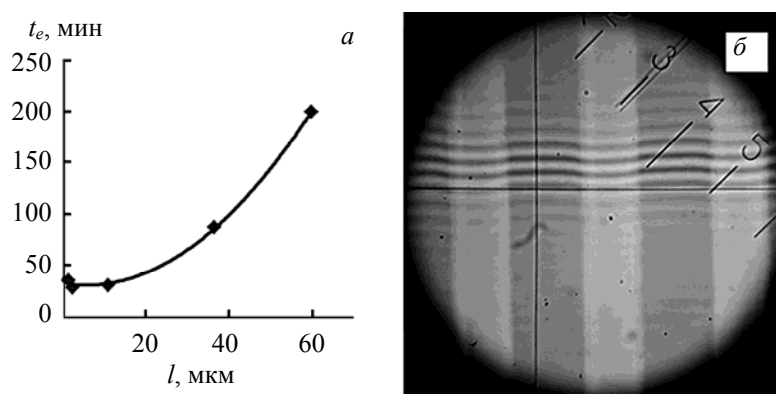


Рис. 2. Зависимость времени светодиодного облучения t_e , необходимого для уменьшения средней концентрации антраценовых групп в e раз, от толщины слоя l (*a*); интерференционная картина в окуляре МИИ-4 при отражении света от облученного слоя на фотомаске (*б*)

Для фоточувствительных слоев толщиной 4—5 мкм определены показатели преломления материала на $\lambda = 633$ нм до (n_o) и после однородного облучения светодиодом до глубины превращения антраценовых групп ~90 % (n_i). Значения $n_o = 1.545$ и $n_i = 1.525$ одинаковые для поляризаций зондирующего лазерного пучка в плоскости слоя и перпендикулярно ей (*TE*- и *TM*-поляризаций возбуждаемых при зондировании волноводных мод слоя). Достигнутое облучением изменение показателя преломления $\Delta n = n_i - n_o = -0.02$. Для сравнения максимальную величину $\Delta n \sim -0.005$ ($\lambda = 633$ нм) авторы [12] получили для пластинок одного из видов реоксана толщиной 1 мм, предварительно насыщенных кислородом. Большая величина Δn может быть связана с большей концентрацией антраценовых групп в материале (~20 мол.%), обеспечиваемой их присоединением к макромолекулам. Оценка чувствительности S по формуле [12]

$$S = \Delta n / H_e, \quad (6)$$

где H_e — экспозиционная доза при облучении ($H_e = I_e t_e$), дает $S = 1.4 \cdot 10^{-3}$ см²/Дж существенно больше, чем для реоксана ($1.6 \cdot 10^{-4}$ см²/Дж [12]). Возможные причины увеличения чувствительности в условиях низкой концентрации кислорода — большая концентрация антраценовых групп и большая подвижность молекул кислорода из-за меньшей температуры стеклования материала. Кроме перечисленных факторов к повышению чувствительности способно привести экспериментально обнаруженное расширение исследуемого материала при облучении. Для его наблюдения на поверхность стеклянной подложки с напыленной металлической решеткой (период 70 мкм) нанесли слой фоточувствительного материала и облучили излучением светодиода со стороны подложки. На рис. 2, *б* приведена фотография интерференционной картины в окуляре МИИ-4 при отражении света от облученного слоя на фотомаске. Подъемы интерференционных полос в темных областях соответствуют выступам на поверхности участков слоя, освещавшихся при экспонировании. Если интерпретировать картину как расширение слоя в результате фотопревращения и считать его одномерным (перпенди-

кулярным плоскости), то относительное увеличение толщины $\Delta l/l = -\Delta\rho/\rho \approx 0.004$. Такое изменение плотности согласно выражению [13]

$$\Delta n \approx \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{6n} \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (7)$$

вызовет изменение показателя преломления $\Delta n \approx -0.0025$, т. е. расширение облученного материала при оговоренных условиях может внести заметный вклад в фоторефрактивный эффект. Однако этот вклад не может объяснить превышение чувствительности исследуемого материала над чувствительностью реоксана. Причина, по-видимому, связана с большей скоростью фотохимической реакции. Оценка молекулярных объемов антраценовых звеньев и их пероксида по инкрементам [9] дает 0.263 и 0.274 нм³. Увеличение молекулярного объема в результате фотореакции предполагает повышение ее эффективности при большей доле свободного объема в полимерной среде с более низкой температурой стеклования. Большой скорости накопления фотопродукта способствует и большая по сравнению с реоксаном концентрация антраценовых звеньев.

Голографическая запись использована для определения оптимальной доли сенсibilизатора в полимерном материале. На рис. 3, а приведены кинетики дифракционной эффективности в процессе голографической записи в слоях материала с различным массовым соотношением полимер/краситель, которые демонстрируют преимущество записи в слое с выбранным соотношением 1700:1. Причиной уменьшения эффективности записи с ростом концентрации сенсibilизатора, вероятно, является его агрегация при высокой концентрации (рис. 3, б).

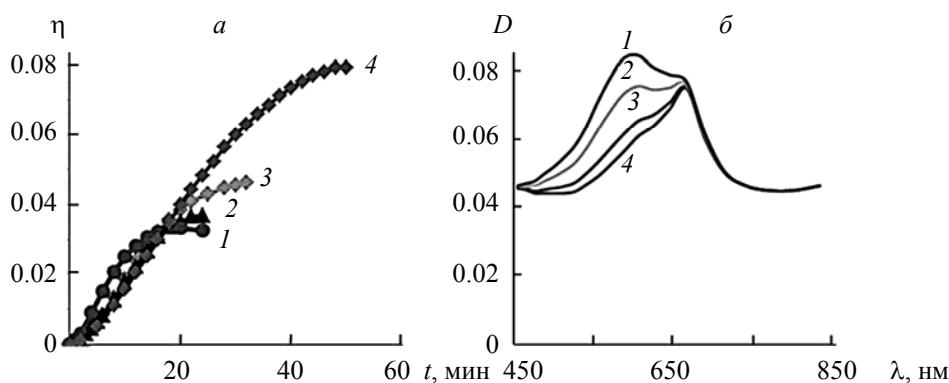


Рис. 3. Кинетика дифракционной эффективности в процессе голографической записи (а) и электронное поглощение красителя (б) для массовых соотношений полимер/краситель 800:1 (1), 1000:1 (2), 1400:1 (3) и 1700:1 (4)

Объемные голографические решетки записывались лазерными пучками, поляризованными в вертикальной плоскости, в слоях толщиной 5—20 мкм. На рис. 4, а приведен ряд кинетик дифракционной эффективности для слоев различной толщины при массовом соотношении полимер/краситель 1700:1. Нарастание максимальных значений дифракционной эффективности замедляется с увеличением толщины и насыщается при приближении толщины к 20 мкм. Рассчитана создаваемая в структуре голографических решеток разность оптических толщин в максимумах и минимумах $\Delta = 2\Delta n_1 l_0$ с помощью выражения для дифракционной эффективности объемных фазовых голографических решеток:

$$\eta = \sin^2 \frac{\pi \Delta n_1 l_0}{\lambda \cos \theta}, \quad (8)$$

где Δn_1 — амплитуда модуляции показателя преломления; l_0 — толщина слоя; θ — угол падения записывающих пучков на плоскость слоя. Зависимость Δ от l_0 (рис. 4, б, кривая 1) нарастает до ~10 мкм, затем следует практически горизонтальное продолжение. Нет оснований считать, что увеличение толщины слоя >10 мкм изменило его свойства так, что амплитуда Δn_1 начала изменяться обратно пропорционально толщине. Более вероятно предположение о формировании в более толстых слоях голографической решетки с эффективной толщиной меньше геометрической. Передняя граница ре-

шетки образуется фронтом фотоокисления [14], тогда как появление задней границы при толщине слоя >10 мкм можно связать с увеличением среднеквадратичного смещения молекул синглетного кислорода с ростом фотоконверсии до величин, сравнимых с периодом решетки.

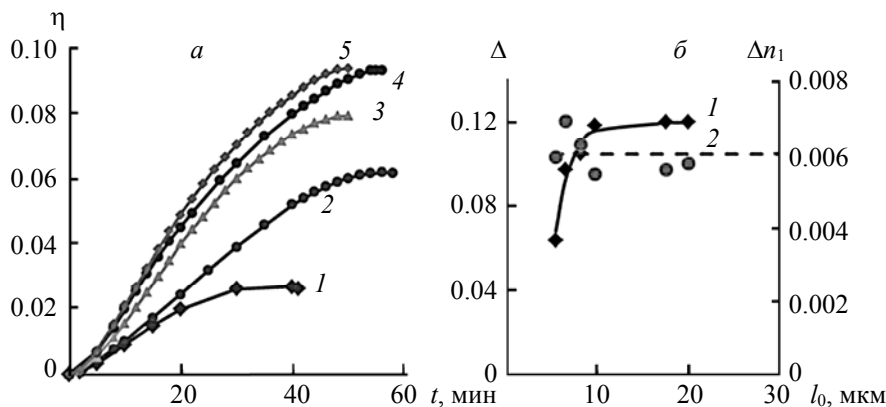


Рис. 4. Кинетики записи голографических решеток (а) в слоях толщиной 5.4 (1), 6.4 (2), 8.1 и 9.8 (3), 17.6 (4) и 20.0 мкм (5); рассчитанные для максимальных дифракционных эффективностей зависимости разности хода (1) и амплитуды модуляции показателя преломления (2) от толщины слоя (б); массовое соотношение полимер/краситель 1700:1

В качестве “зерна” фазового изображения в реоксане рассматривается сфера рефракции с радиусом R_{SP} порядка величины среднеквадратичного смещения молекул синглетного кислорода, создаваемая при фотоокислении вокруг молекулы сенсibilизатора [1]. Радиус оценивается формулой:

$$R_{SP} \sim \sqrt{6D_{1O_2}\tau_{1O_2}}, \quad (9)$$

где τ_{1O_2} и D_{1O_2} — время жизни и коэффициент диффузии синглетного кислорода, что для реоксана составляет порядка сотых долей микрометра. Для исследуемого материала можно ожидать большего коэффициента диффузии и выраженной зависимости времени жизни от степени фотоконверсии антраценовых групп. Высокая концентрация последних (~ 2 моль/л) должна существенно уменьшать τ_{1O_2} в начале экспонирования из-за гибели синглетного кислорода на антраценовых фрагментах. По мере окисления последних τ_{1O_2} должно расти, увеличивая радиус сферы фоторефракции. В целом это может привести к деградации голографической решетки в приповерхностном слое, наиболее интенсивно снабжаемом кислородом. В результате наиболее эффективная решетка существует в ограниченной по толщине области, смещающейся в процессе записи вглубь регистрирующего слоя. Деградация решетки у поверхности начинается в слоях толщиной ~ 10 мкм, что в рамках нашей качественной модели соответствует эффективной толщине решетки в более толстых слоях (рис. 4, б, кривая 1). Если полученные значения Δ разделим на удвоенные геометрические толщины слоев при $l_0 < 10$ мкм, а при $l_0 > 10$ мкм на 20 мкм, получим амплитуды модуляции показателя преломления Δn_1 , представленные на рис. 4, б рядом точек вблизи 0.006 (кривая 2). Вычисленная Δn_1 приблизительно постоянна для регистрирующих слоев во всем исследуемом диапазоне толщин, что подтверждает качественную модель для объяснения экспериментальной зависимости достигаемой дифракционной эффективности от толщины регистрирующего слоя. Величина $2\Delta n_1 \approx 0.012$ составляет 60 % от максимально возможной полной глубины модуляции показателя преломления.

Заключение. Экспериментально подтверждена возможность объемной фазовой записи с помощью фотоокисления боковых антраценовых групп полимерных молекул кислородом, поступающим в слой через границу с воздушной средой. Показано, что в новом полимерном материале с добавкой метиленового синего в качестве фотосенсibilизатора под действием излучения светодиода с $\lambda_{\max} = 650$ нм, создающего освещенность 6 мВт/см², фотоокисление происходит с практически постоянным квантовым выходом, если толщина слоя не превышает 10 мкм. В результате фотоконвер-

сии антраценовых групп с глубиной $\sim 90\%$ показатель преломления материала уменьшается на 0.02. Фотопревращения сопровождаются увеличением толщины слоя благодаря росту объема молекулярной структуры при ее фотоокислении, что способно создать вклад в изменение n на уровне 0.002—0.003. Записанные в слоях толщиной 5—20 мкм голографические решетки с периодом 1.15 мкм продемонстрировали максимальную дифракционную эффективность, приближающуюся к 10%. Для кинетики голографической записи характерен выход дифракционной эффективности на насыщение до достижения максимально возможной глубины модуляции показателя преломления и задолго до перемодуляции решетки. Данное явление объяснено увеличением размера сферы фоторефракции с глубиной фотоконверсии в результате уменьшения вероятности гибели синглетного кислорода на антраценовых группах. Это ведет к падению глубины модуляции n , постепенному стиранию ближней к поверхности слоя части решетки в процессе записи и ее эффективной толщине, меньшей геометрической толщины регистрирующего слоя.

- [1] **В. И. Суханов, Г. И. Лашков, А. Е. Петников, Ю. В. Ащеулов, И. И. Резникова, А. С. Черкасов.** Оптическая голография, под ред. Ю. Н. Денисюка, Ленинград, Наука (1979) 21—42
- [2] **В. И. Суханов.** Успехи физ. наук, **148**, № 3 (1986) 541—542
- [3] **Г. И. Лашков.** Успехи физ. наук, **148**, № 3 (1986) 539—541
- [4] **В. И. Суханов, А. В. Вениаминов, А. И. Рыскин, Н. В. Никоноров.** Сб. тр. Всерос. семинара “Юрий Николаевич Денисюк — основоположник отечественной голографии”, Санкт-Петербург, СПбГУ–ИТМО (2007) 262—276
- [5] **А. В. Вениаминов, Г. И. Лашков, О. В. Ратнер, Н. С. Шелехов, О. В. Бандюк.** Опт. и спектр., **60**, № 1 (1986) 142—147
- [6] **С. А. Рейтлингер.** Проницаемость полимерных материалов, Москва, Химия (1974)
- [7] **А. А. Аскадский.** Высокомолек. соед., **A9**, № 2 (1967) 418—432
- [8] **А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский.** Высокомолек. соед., **A13**, № 9 (1971) 1917—1919
- [9] **А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский.** Высокомолек. соед., **A12**, № 3 (1970) 494—512
- [10] **А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Ю. И. Матвеев, В. В. Коршак.** Высокомолек. соед., **A18**, № 9 (1976) 2067—2074
- [11] **U. V. Mahilny, A. I. Stankevich.** KnE Energy & Physics (2018) 7—13, doi: 10.18502/ken.v3i3.2008
- [12] **А. П. Попов, А. Ф. Кавтрев, А. В. Вениаминов, Г. И. Лашков.** Оптическая голография с записью в трехмерных средах, под ред. Ю. Н. Денисюка, Ленинград, Наука (1986) 82—91
- [13] **В. В. Могильный.** Полимерные фоторегистрирующие материалы и их применение: курс лекций/В. В. Могильный, Минск, БГУ (2003) 58
- [14] **П. А. Кондратенко, Л. Я. Танцюра.** Хим. физика, **4**, № 6 (1985) 843—850