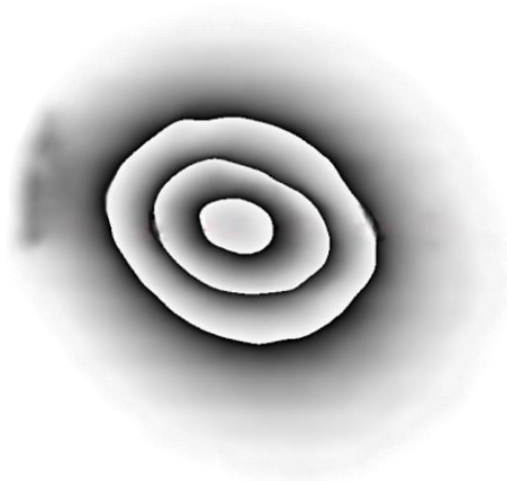


О.В. Андреева, Н.В. Андреева, Е.П. Быков

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И
СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПРОЦЕССОВ ЗАПИСИ И СЧИТЫВАНИЯ
ОБЪЕМНЫХ ГОЛОГРАММ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНОГО
МАТЕРИАЛА "ДИФФЕН"**



**Санкт-Петербург
2021**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

О.В. Андреева, Н.В. Андреева, Е.П. Быков

**ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И
СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ПРОЦЕССОВ ЗАПИСИ И СЧИТЫВАНИЯ
ОБЪЕМНЫХ ГОЛОГРАММ ПРИ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИМЕРНОГО
МАТЕРИАЛА "ДИФФЕН"**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО
по направлению подготовки 12.03.03 Фотоника и оптоинформатика
в качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург
2021

Андреева О.В., Андреева Н.В., Быков Е.П., Физические основы и специфические особенности процессов записи и считывания объемных голограмм при использовании полимерного материала "Диффен"– СПб: Университет ИТМО, 2021. – 55 с.

Рецензент(ы):

Вениаминов Андрей Викторович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник центра "Информационные оптические технологии", Университета ИТМО.

В данном учебном пособии последовательно рассмотрен круг вопросов, относящихся к физическим основам процессов записи и считывания голограмм, зарегистрированных на образцах полимерной регистрирующей среды ФХ/ПММА модификации "Диффен".

Представлена информация о физико-химических основах светочувствительности среды на основе красителя фенантренхинона в матрице полиметилметакрилата (ФХ/ПММА). Дана математическая модель процесса экспонирования образцов ФХ/ПММА и результаты теоретического исследования влияния условий записи на структуру зарегистрированного интерференционного поля.

Пособие предназначено для студентов бакалавриата направления 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика».



Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2021

© Андреева О.В., Андреева Н.В., Быков Е.П., 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Литература.....	7
ЧАСТЬ 1. МАТЕРИАЛ "ДИФФЕН" ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ГОЛОГРАФИИ .	8
1.1. Принцип действия и взаимодействие с излучением.....	8
1.2. Связь голографических характеристик с условиями синтеза образцов.....	13
1.3. Основные характеристики	15
<i>Модуляционная передаточная функция (МПФ)</i>	15
<i>Диапазон изменений амплитуды фазовой модуляции</i>	18
1.4. Образцы материала «Диффен» пленочного типа.....	20
Литература к части 1	22
Контрольные вопросы по части 1	24
ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГИСТРАЦИИ ГОЛОГРАММ НА ОБРАЗЦАХ ФХ/ПММА МОДИФИКАЦИИ "ДИФФЕН"	25
2.1. Общие положения.....	25
2.2. Методика проведения экспериментов	26
2.3. Экспериментальные результаты.....	28
2.4. Обсуждение особенностей процесса регистрации.....	31
<i>Необратимые изменения</i>	31
<i>Обратимые изменения</i>	33
<i>Влияние изменений среды на процесс записи голограмм</i>	34
Литература к части 2	35
Контрольные вопросы по части 2	36
ЧАСТЬ 3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭКСПОНИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛА ДИФФЕН	37
3.1. Общие положения.....	37

3.2. Фотоиндуцированное преобразование фенантренхинона	38
3.3. Фотоиндуцированный нагрев образца	40
3.4. Численное моделирование	41
Литература к части 3	43
Контрольные вопросы по части 3	43
ЧАСТЬ 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСПОНИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛА ДИФФЕН	44
4.1. Пространственно-временные изменения концентрации ФХ при экспонировании образцов ФХ/ПММА	44
4.2. Пространственно-временные изменения температуры образцов ФХ/ПММА при экспонировании	45
4.3. Тепловая нелокальность отклика среды ФХ/ПММА на воздействие излучения.....	47
4.4. Тепловые эффекты при записи голограмм на образцах ФХ/ПММА ..	49
4.5. Пути снижения температурных эффектов при экспонировании образцов ФХ/ПММА	50
Литература к части 4	52
Контрольные вопросы по части 4	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	54

*Посвящается памяти
Сергея Анатольевича Чивилихина,
создателя математической модели,
вдохновителя и организатора теоретического исследования
светочувствительности полимерной регистрирующей среды
на основе фенантренхинона (ФХ/ПММА)*

ВВЕДЕНИЕ

Голография в трехмерных средах (объемная голография) – научно-техническое направление, начало которому было положено в 1962 году работами Ю.Н. Денисюка [1,2], а развитие пришлось на вторую половину XX-го века. Реализация идей объемной голографии тесно связана с прогрессом в области разработки и создания регистрирующих сред, параметры которых должны обеспечивать достаточно широкий набор требований, предъявляемый в каждой конкретной разработке. Это связано с тем, что свойства голограмм определяются свойствами регистрирующей среды, и особенно жесткие требования предъявляются при записи голограмм, толщина которых составляет величину порядка миллиметра. При этом под воздействием интерференционного поля в регистрирующей среде формируется структура с нанометровым масштабом оптических неоднородностей. Попытки создания регистрирующих сред толщиной порядка миллиметра с заданными параметрами весьма ограничены и, как правило, не выходят за рамки изготовления лабораторных образцов.

Полимерные регистрирующие среды представляют собой наиболее широко используемый и перспективный тип материалов для получения голограмм, благодаря сочетанию доступной технологии изготовления с высокой разрешающей способностью и отсутствием водной постэкспозиционной обработки.

В конце XX-го века в результате исследований, проводимых в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (ГОИ), были разработаны принципы конструирования толстослойных (толщиной порядка мм) светочувствительных сред для голографии [3], на основе которых был создан ряд сред, в том числе среда с диффузионным усилением на основе красителя фенантренхинона (ФХ), внедренного в матрицу полиметилметакрилата (ПММА) [4,5]. Среда ФХ/ПММА была создана на рубеже 80-90-х годов XX-го века, значительно опередив мировой уровень исследований и разработок в этой области. В начале XXI-го века среда ФХ/ПММА была признана мировыми специалистами наиболее

перспективной для систем оптической голографической памяти и других приложений голографии в трехмерных средах [6].

Несмотря на 30-летнюю историю создания среды с диффузионным усилением на основе ФХ/ПММА, многочисленные попытки осуществить этот принцип с использованием других компонент, расширяющих возможности использования среды, не увенчались успехом. Это в очередной раз демонстрирует тот факт, что создание, разработка и использование регистрирующих сред основаны на глубоком понимании процессов, происходящих при взаимодействии излучения с веществом, и знании законов природы, определяющих специфику взаимодействия излучения с различными средами, которое лежит в основе создания толстослойных светочувствительных сред для голографии и является предметом изучения самых разных научных областей (физической и коллоидной химии, наноматериалов и нанотехнологий и т.д.).

Лекционный курс по дисциплине "Прикладная голография" содержит раздел "Регистрирующие среды для голографии", в котором дается информация общего характера по данному вопросу, а также обращается внимание на особенности светочувствительных сред для записи голограмм толщиной порядка миллиметра [7]. Проведение лабораторных работ экспериментального практикума по данной дисциплине опирается на использование голограмм, полученных на образцах материала "Диффен". Образцы для лабораторных работ, как и полученные на них голограммы, изготовлены в научной группе "Прикладная голография" факультета фотоники и оптоинформатики университета ИТМО [8].

В то же время лекционный курс и методические материалы экспериментального практикума освещают очень ограниченный круг вопросов, посвященных этой регистрирующей среде, без детального рассмотрения особенностей каждого этапа получения голограмм. Это вызывает неудовлетворенность любознательных студентов, желающих расширить свой кругозор в этом сложном вопросе.

Данное пособие позволяет удовлетворить разносторонний интерес к этой регистрирующей среде и предназначено для самостоятельной работы студентов и исследователей данного научного направления.

В пособии представлены результаты многолетних исследований: детально рассмотрены параметры образцов материала "Диффен", приведена математическая модель и результаты теоретического исследования процесса экспонирования среды ФХ/ПММА, даны соответствующие ссылки, которые помогут дополнить представленную в пособии информацию и расширить кругозор читателя.

В процессе знакомства с материалом данного пособия и его освоением студенты получают базовые знания, необходимые для прохождения промежуточной аттестации, по следующим вопросам:

- Основные характеристики регистрирующих сред для получения голограмм.
- Объемные светочувствительные полимерные среды для записи голограмм - достоинства и недостатки.
- Основные подходы к анализу свойств голограмм с учетом свойств и характеристик образцов регистрирующей среды.
- Специфика рассмотрения свойств голограмм, регистрируемых в толстослойных регистрирующих средах толщиной порядка миллиметра.
- Требования к материалам для получения объемных статических голограмм, предназначенных для использования в качестве голограммных оптических элементов (ГОЭ) широкого спектра практического применения.

Литература

1. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения // Доклады АН СССР. – 1962. – Т. 144. – № 6. – С. 1275-1278.
2. Денисюк Ю.Н., Протас И.Р. Усовершенствованные липпмановские фотографические пластинки для регистрации стоячих световых волн // Оптика и спектроскопия. – 1963. – Т. 14. – № 5. – С. 725-728.
3. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // Оптический журнал. – 1994. – № 1. – С. 61-70.
4. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. Усиление голограмм за счет диффузионной деструкции противофазных периодических структур // Оптика и спектроскопия. – 1991. – Т. 70. – № 4. – С. 864-869.
5. Суханов В.И., Вениаминов А.В., Рыскин А.И., Никоноров Н.В. Разработки ГОИ в области объемных регистрирующих сред для голографии // Сборник трудов «Юрий Николаевич Денисюк – основоположник отечественной голографии». – СПб, 2007. – С. 262-276.
6. Shelby, R.M. Materials for holographic digital data storage // Proceedings of SPIE. – 2002. – V. 4659. – P. 344-360.
7. Андреева О.В. Прикладная голография. Учебное пособие, – СПб: СПбГУИТМО, 2008. – 186 с.
8. Андреева О.В., Парамонов А.А., Андреева Н.В. Прикладная голография. Методич. материалы к экспериментальному практикуму, – СПб: СПбГУИТМО, 2008. – 150 с.

ЧАСТЬ 1. МАТЕРИАЛ "ДИФФЕН" ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ГОЛОГРАФИИ

1.1. Принцип действия и взаимодействие с излучением

В настоящее время существует ряд модификаций полимерных регистрирующих материалов на основе ФХ/ПММА, образцы которых имеют определенные голографические и физико-механические параметры, обусловленные режимом синтеза образцов и режимом получения голограмм. Название «Диффен» (от слов ДИФфузионный и ФЕНантренхинон) позволяет выделить данный материал из ряда других модификаций полимерной среды с диффузионным усилением на основе фенантренхинона (ФХ) и полиметилметакрилата (ПММА) [1.1].

Образцы материала «Диффен» (как и ряд других материалов данной группы) представляют собой твердый раствор органического красителя ФХ в полиметилметакрилате (ПММА) с равномерно распределенным по объему среды фенантренхиноном. Светочувствительность материала обусловлена способностью ФХ при облучении присоединяться к полимеру, превращаясь в 9,10-дизамещенное производное фенантрена по принципиальной схеме, приведенной в работе [1.2]

Образцы регистрирующей среды толщиной $1\div 5$ мм получают путем блочной полимеризации между стеклянными формирующими пластинами растворов ФХ в метилметакрилате (ММА). На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр поглощения ФХ, измеренный в образце с концентрацией 8.5×10^{-3} М с явно выраженным длинноволновым максимумом поглощения в видимой области спектра ($\lambda = 405-410$ нм). Под действием излучения ФХ изменяет свою химическую структуру, и образовавшийся фотопродукт (семихиноновый радикал) присоединяется к молекуле ПММА и теряет свою подвижность. Спектр поглощения фотопродукта (ФП) отличается от спектра поглощения ФХ - длинноволновый максимум исчезает (рис. 1, кривая 2). Разница спектров поглощения ФХ и его фотопродукта обуславливает разницу их показателей преломления и определяет эффективность зарегистрированной голограммы скрытого изображения (без воздействия постэкспозиционной обработки) на данной длине волны.

Процесс постэкспозиционного прогрева приводит к перераспределению концентрации неэкспонированных молекул ФХ равномерно по объему образца, что обеспечивает усиление зарегистрированной интерференционной структуры, сформированной фотопродуктом, то есть «проявление» голограммы. После фиксирования

образец становится нечувствительным и может быть использован для работы в видимой и ИК областях спектра. Таким образом, получение голограмм на данном материале включает следующие основные этапы:

- Регистрация голограммы излучением с длиной волны $400 < \lambda < 530$ нм.
- Прогрев образцов в течение 50 часов при температуре 50°C .
- Фиксирование голограммы некогерентным излучением с длиной волны в области поглощения ФХ $\lambda = 430-490$ нм.

В работе использовались образцы, полученные путем блочной полимеризации в форме дисков диаметром 20-40 мм толщиной 1-4 мм. Фиксирование исследуемых образцов производилось излучением ртутной лампы при 436 нм или излучением «синего» светодиода с максимумом полосы излучения при 470 нм.

В процессе фиксирования непрореагировавший ФХ, равномерно распределенный по объему образца, преобразуется в нечувствительный фотопродукт, также равномерно распределенный по объему образца, поэтому процесс фиксирования не изменяет Δn зарегистрированной решетки.

По мнению специалистов, полимерный регистрирующий материал для записи объемных голограмм, ФХ/ПММА – один из наиболее перспективных материалов для создания высокоселективных голограммных оптических элементов, систем архивной памяти и использования в научных исследованиях [1.3]. Технология изготовления позволяет получать образцы с концентрацией ФХ $\approx 0,6\%$ со стабильными и воспроизводимыми параметрами среды, необходимыми для записи голограмм [1.1,1.4]. Образцы изготавливаются в форме дисков диаметром 20-80 мм и толщиной 1-5 мм, обеспечивают запись интерференционной структуры с пространственной частотой от 100 мм^{-1} и выше и сохранность записанной информации более 10 лет.

Получение голограмм (голограмм-решеток) на образцах ФХ/ПММА включает три основных этапа.

Этап 1: экспонирование излучением в спектральной области поглощения ФХ (рис. 1, кривая 1). Наиболее широко используемый рабочий спектральный интервал, 450-530 нм, находится в видимой области спектра. Область оптимальных экспозиций $0,3-1,5 \text{ Дж/см}^2$.

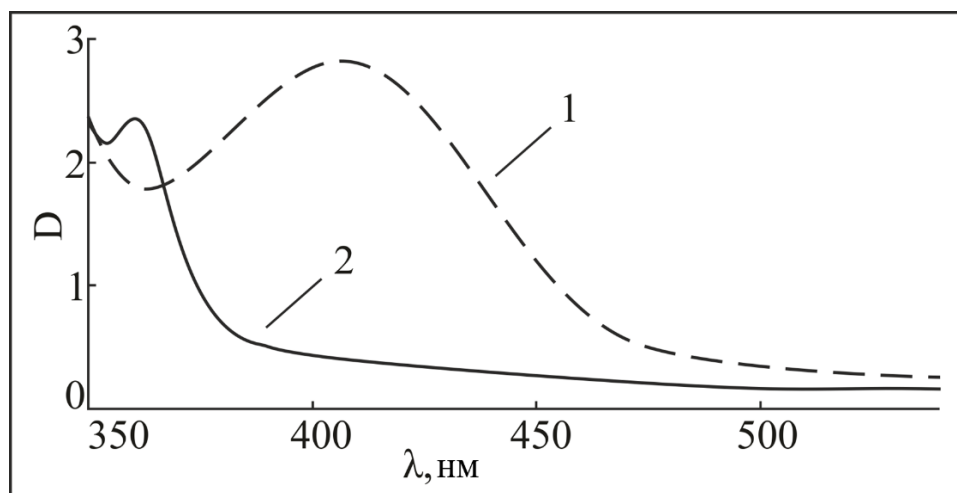


Рисунок 1. Спектральные характеристики образца ФХ/ПММА толщиной 0,4 мм; 1 – образец в исходном состоянии (до воздействия излучения), 2 – после фотообесцвечивания при 473 нм

В процессе экспонирования ФХ преобразуется в фотопродукт (ФП), который обладает высоким пропусканием в видимой области (рис. 1, кривая 2). Фотохимический процесс преобразования ФХ в ФП зависит от условий проведения эксперимента (длины волны, плотности мощности воздействующего излучения, длительности воздействия). В результате экспонирования образуются две противофазные структуры: структура из ФП, жестко связанная с полимерным каркасом, и противофазная структура из ФХ, который не связан с полимером. Записанная информация, то есть структура из ФП, представляет собой так называемое «скрытое изображение», которое требует проявления после этапа записи, то есть требует постэкспозиционной обработки.

Этап 2: постэкспозиционная обработка - процесс проявления (постэкспозиционный нагрев), во время которого происходит распределение неэкспонированных молекул ФХ по объему образца за счет диффузии, которая протекает 50 часов при 50°C. В результате «проявляется» структура из ФП.

Этап 3: фиксирование - преобразование неэкспонированных молекул ФХ в молекулы ФП путем засветки некогерентным актиничным излучением. В результате образец становится несветочувствительным.

Предполагается, что этапы записи голограммы не меняют структуру, оптические и физико-механические параметры полимера (ПММА), выполняющего роль каркаса. В то же время преобразование ФХ в ФП,

сопровожаемое изменением спектрального поглощения среды, приводит к изменению ее показателя преломления на величину $\Delta n^{\text{ФП/ФХ}}(\lambda)$

$$\Delta n^{\text{ФП/ФХ}}(\lambda) = n^{\text{ФП}}(\lambda) - n^{\text{ФХ}}(\lambda), \quad (1)$$

где $n^{\text{ФП}}$ – средний показатель преломления среды после полного преобразования ФХ в ФП; $n^{\text{ФХ}}$ – средний показатель преломления среды с ФХ в исходном состоянии до начала экспонирования. Следует отметить, что изменение среднего показателя преломления образца происходит в каждом эксперименте по получению голограмм на образцах ФХ/ПММА независимо от условий проведения эксперимента и уровня экспозиции.

Изменение среднего показателя преломления образца в процессе записи голограммы является важным параметром голографического эксперимента, так как приводит к изменению условий считывания голограммы по отношению к условиям ее записи — это является значительной проблемой при создании высокоселективных голограммных оптических элементов (ГОЭ) с заданными параметрами. Выбор условий записи и считывания голограмм производится либо опытным путем, либо при использовании экспериментальных данных зависимости $\Delta n^{\text{ФП/ФХ}}(\lambda)$, приведенных в работах [1.5,1.6] для видимой области спектра, и в работе [1.7] для ИК области спектра, а также экспериментальных результатов, приведенных в части 2 данного пособия.

Процесс фотохимического преобразования является необратимым и сопровождается нагревом (квантовый выход 50% [1.8]) за счет поглощения энергии. Схема на рис. 2 [1.9] иллюстрирует изменение оптической толщины образцов, $\Delta(nl)$, в процессе их экспонирования и свидетельствует о том, что ввиду не только количественной, но даже и качественной неопределенности изменения параметров (неопределенность знака изменений) невозможно для конкретного эксперимента заранее оценить вклад необратимых и обратимых эффектов, сопровождающих запись голограммы.

Как следует из проведенного рассмотрения (рис. 2), происходящие в процессе воздействия излучения изменения оптической толщины образца, $\Delta(nl)^\Sigma$, обусловлены двумя главными причинами, действующими одновременно - нагревом образца, $\Delta(nl)^T$ и преобразованием ФХ в ФП, $\Delta(nl)^{\text{ФП/ФХ}}$, то есть

$$\Delta(nl)^\Sigma = \Delta(nl)^T + \Delta(nl)^{\text{ФП/ФХ}}. \quad (2)$$

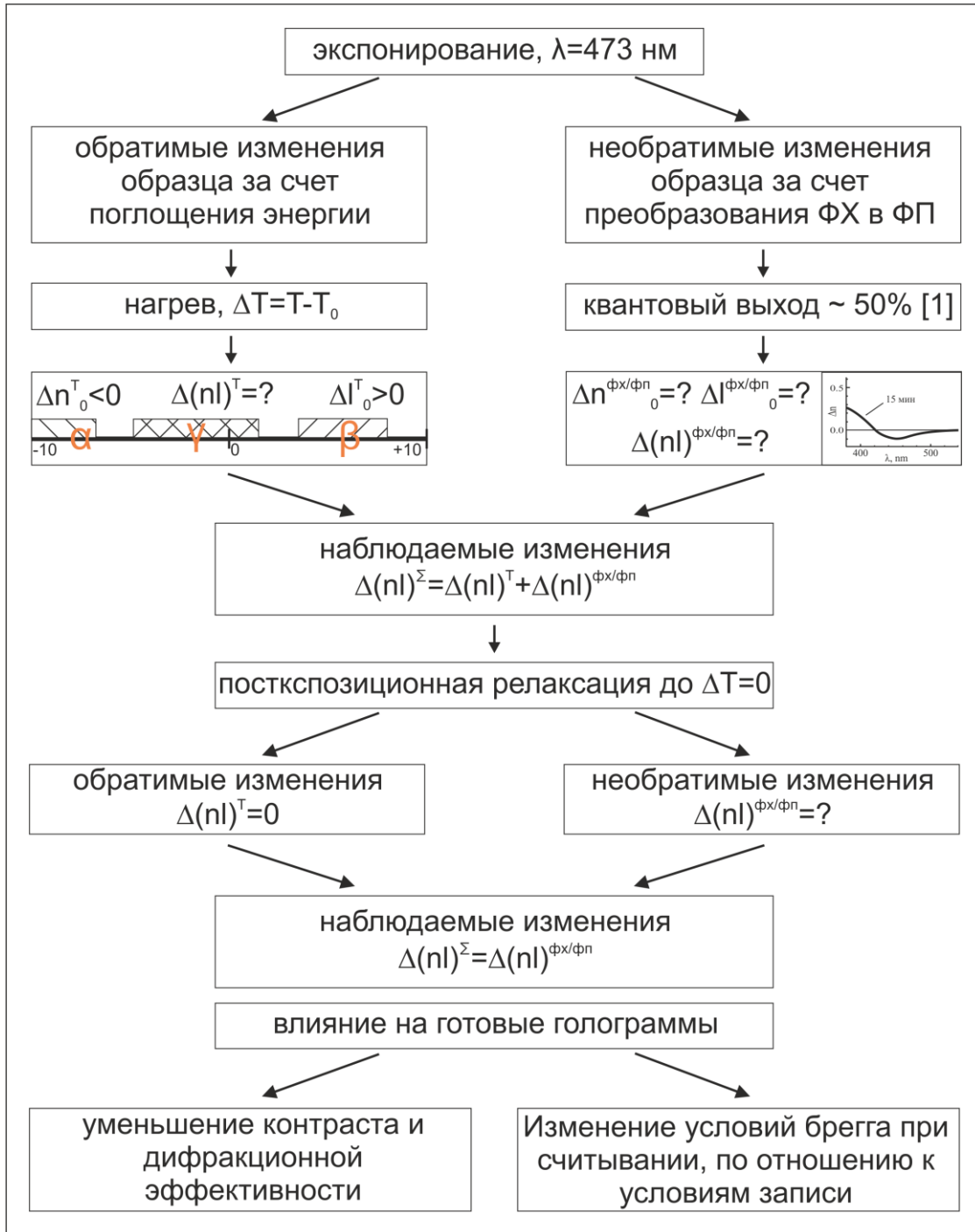


Рисунок 2. Схема воздействия актиничного излучения на образцы материала ФХ/ПММА [1.9]

В то же время главной причиной изменений оптической толщины образца, $\Delta(nl)^\Sigma$, в постэкспозиционный период являются необратимые изменения, обусловленные преобразованием ФХ в ФП, то есть

$$\Delta(nl)^\Sigma = \Delta(nl)^{\text{ФП/ФХ}}. \quad (3)$$

Таким образом, исследование изменений оптической толщины образцов в процессе экспонирования и в постэкспозиционный период дают возможность разделить и количественно оценить вклады обратимых и необратимых эффектов.

1.2. Связь голографических характеристик с условиями синтеза образцов

Для получения среды с требуемыми голографическими характеристиками необходимо знать влияние условий проведения синтеза на параметры полученных голограмм и иметь возможность целенаправленно их изменять и контролировать.

Проведенные эксперименты показали, что на качество полученных голограмм значительное влияние оказывают физико-механические свойства образцов, определяемые их твердостью, а важнейшей голографической характеристикой, определяемой условиями синтеза образцов среды, является зависимость дифракционной эффективности зарегистрированных голограмм от времени постэкспозиционного прогрева. Данные, приведенные на рис. 3а (кривая 1), демонстрируют типичную зависимость, характерную для оптимальных условий проведения синтеза, которую можно аппроксимировать двумя прямыми, как это показано на рисунке (пунктир). Первая пунктирная прямая характеризует рост ДЭ от начала постэкспозиционного прогрева (значения ДЭ голограммы скрытого изображения) до достижения максимальных значений ДЭ, и ее наклон определяется скоростью диффузии ФХ при данной температуре прогрева, (то есть скоростью деградации решетки, которую образовал непрореагировавший со светом ФХ). Вторая пунктирная прямая характеризует поведение голограммы после достижения максимальных значений ДЭ и для образцов оптимального синтеза параллельна оси абсцисс. Точка пересечения пунктирных аппроксимирующих прямых определяет характерное время прогрева образца (t_x), необходимое для достижения максимальной эффективности зарегистрированных голограмм.

При ведении условий синтеза, приводящих к «мягкой» структуре образца, голограмма скрытого изображения имеет высокие значения ДЭ, при прогреве быстро достигает максимальной эффективности; нестабильна и частично деградирует при повышенной температуре (рис. 3а, кривая 2). При ведении условий синтеза, приводящих к «жесткой» структуре образца, диффузия молекул ФХ протекает слишком медленно, и не удастся достичь высоких значений фазовой модуляции в разумном температурно-временном режиме проведения постэкспозиционной обработки (рис. 3а, кривая 3).

Ярко выраженная зависимость характерного времени прогрева образцов от условий их синтеза позволила разделить все исследованные образцы на три основные группы: образцы оптимального синтеза, образцы “мягкого” синтеза, образцы “жесткого” синтеза. В связи с необходимостью оценивать твердость образцов была разработана методика, которая позволила связать физико-механические характеристики образцов с условиями проведения синтеза и с параметрами голографического процесса.

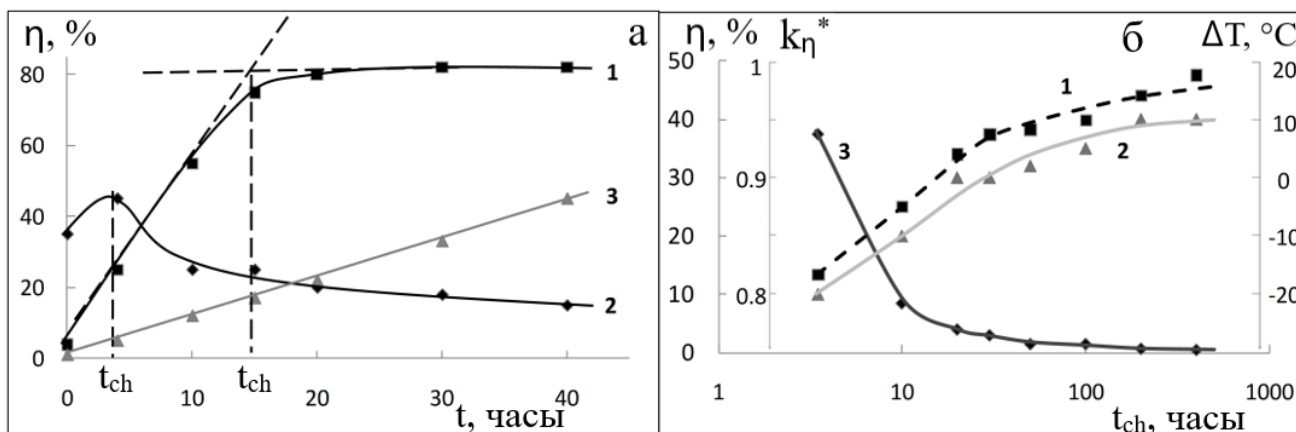


Рисунок 3. а - зависимость дифракционной эффективности голограммы, η , от времени постэкспозиционного прогрева - t . t_{ch} – характерное время прогрева. Кривая 1 – оптимальный синтез; кривая 2 – мягкий синтез; кривая 3 – жесткий синтез. Пространственная частота голограммы 640 мм^{-1} . б - связь между параметрами, определяемыми условиями синтеза, (t_{ch} , ΔT), параметрами образцов (k_{η}^*) и дифракционной эффективностью полученных голограмм (η): кривая 1 - $k_{\eta}^*(t_{ch})$; кривая 2 - $\Delta T(t_{ch})$; кривая 3 – $\eta(t_{ch})$. ΔT - отклонение температуры проведения синтеза от заданной [1.1]

Определение твердости производилось по сопротивлению вдавливанию в материал алмазной пирамиды (метод Виккерса). Указанная процедура отличается относительной простотой, воспроизводимостью и обеспечена стандартными промышленными приборами. Испытания образцов производились на приборе твердомер-ПМТ-3. Для каждого образца измерялась диагональ полученного в материале отпечатка алмазной пирамиды, размер которой зависит от твердости образца. Именно размер диагонали, выраженный в относительных единицах (связанных с использованием конкретного прибора), обозначается как показатель твердости – K_h . Измерения K_h , проведенные для образцов с различным режимом прогрева и сроком хранения (до 10 лет), показали, что существует предельное значение $(K_h)_{lim}$, которое определяет максимально возможную

твердость образцов, изготавливаемых по данной технологии. Это позволило оценивать степень твердости образцов с помощью относительного показателя твердости $K_h^* = (K_h)_{lim} / K_h$ (кривая 1 на рис. 3б). Изменение условий синтеза образцов производилось путем изменения ряда параметров: концентрации инициатора полимеризации, концентрации ФХ, температурно-временного режима полимеризации и т.п. Приведенная на рис. 3б связь отклонения температуры проведения синтеза от оптимальной ($\Delta T = T - T_{opt}$) с характерным временем прогрева, t_x , образцов очень хорошо коррелирует с зависимостью $K_h^*(t_x)$. Зависимость ДЭ (t_x) голограмм скрытого изображения дополняет представление о том, что существует достаточно узкий диапазон параметров проведения синтеза образцов, в пределах которого возможно получение голограмм с требуемыми характеристиками: стабильными параметрами в процессе эксплуатации, низкой эффективностью голограмм скрытого изображения, высокой эффективностью после прогрева в заданном температурно-временном режиме. Образцы, полученные при поддержании оптимальных условий синтеза, как видно из данных, приведенных на рис. 3б, обладают определенной степенью твердости, что позволяет проводить предварительный контроль качества образцов без выполнения трудоемкого голографического эксперимента. (Диагональ алмазной пирамиды не превышает десятых долей миллиметра, что позволяет проводить измерения твердости без ухудшения качества рабочего образца).

Факт существования предельных значений твердости у образцов исследуемого материала, а также измерения твердости образцов, проведенные на каждом этапе процесса получения голограмм, показали, что постэкспозиционный прогрев образцов можно разделить на два основных этапа: прогрев-1 до достижения заданных параметров голограммы (при температуре 50°C) и прогрев-2 до достижения предельных значений твердости образцов (дополнительный прогрев при температуре 60-65°C, которая выше, чем при прогреве-1, но ниже температуры стеклования. Прогрев-2 может быть проведен как до фиксирования образца, так и после него в режиме, который не изменяет параметры голограмм.

1.3. Основные характеристики

Модуляционная передаточная функция (МПФ)

Разрешающая способность исследуемого регистрирующего материала с традиционной точки зрения определяется размерами молекул фенантренина (ФХ), диаметр которых не выше 2 нм. Получение голограмм-решеток на данном материале производилось на максимальной

пространственной частоте около 3000 мм^{-1} с эффективностью выше 80% [1.10], но с уверенностью можно сказать, что возможности материала по регистрации интерференционной структуры высокой пространственной частоты далеко не исчерпаны.

Максимально достижимая амплитуда фазовой модуляции голограмм-решеток, зарегистрированных в среде с диффузионным усилением, зависит от периода решетки, условий постэкспозиционного прогрева и определяется скоростью диффузии молекул ФХ, что приводит к уменьшению фазовой модуляции в области низких пространственных частот (рис. 4а).

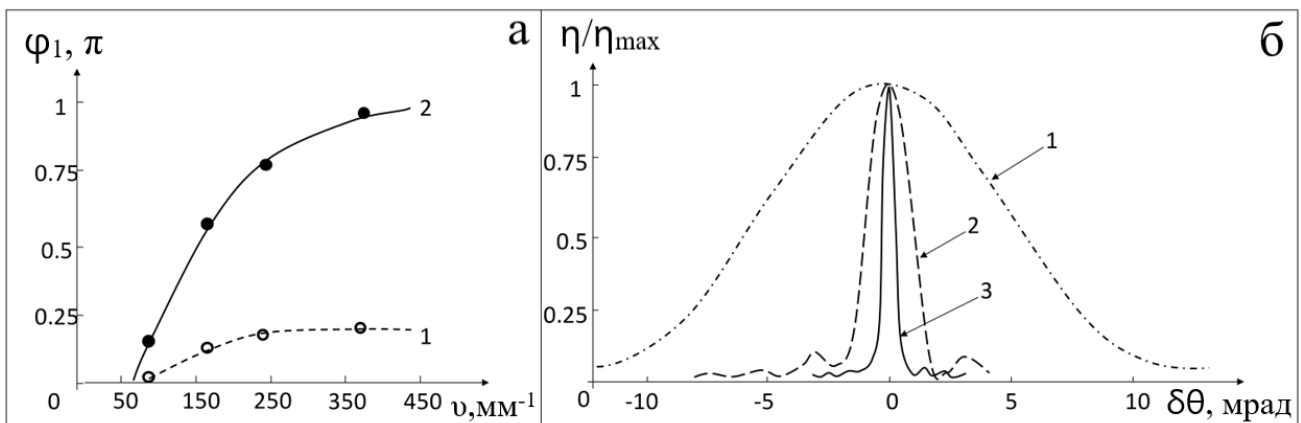


Рисунок 4. а - зависимость фазовой модуляции пропускающих голограмм-решеток, φ_1 , от пространственной частоты регистрируемой интерференционной картины, γ : 1 – после экспонирования; 2 – после проведения полного цикла постэкспозиционной обработки. б - контуры угловой селективности пропускающих голограмм с различной пространственной частотой, зарегистрированные при $\varphi < 0,5\pi$: 1 – $\gamma = 70 \text{ мм}^{-1}$, 2 – $\gamma = 320 \text{ мм}^{-1}$, 3 – $\gamma = 1100 \text{ мм}^{-1}$

Зависимость величины фазовой модуляции голограммы-решетки от пространственной частоты регистрируемой интерференционной картины представляет собой модуляционную передаточную функцию (МПФ), или так называемую частотно-контрастную характеристику (ЧКХ). Для определения этой функции в области низких пространственных частот голограммы-решетки регистрировались на частотах 360, 220, 150 и 70 мм^{-1} на образцах с оптимальным проведением синтеза светочувствительной композиции. Производился контроль твердости исследуемых образцов. Режим постэкспозиционной обработки включал прогрев при 50°C , прогрев при 60°C и дополнительный прогрев при 65°C . Фиксирование образцов производилось светом ртутной лампы в области длинноволнового максимума ФХ (436 нм). Кривые 1 и 2 (рис. 4а) характеризуют зависимость

фазовой модуляции от пространственной частоты зарегистрированной голограммы и представляют собой МПФ (или ЧКХ). Кривая 1 получена при измерении параметров голограмм непосредственно после процесса экспонирования до начала постэкспозиционного прогрева и характеризует свойства голограмм "скрытого изображения". Как видно, в этом случае фазовая модуляция голограмм не превышает значений $0,2\pi$, и, как показали проведенные эксперименты, практически не зависит от пространственной частоты при $\nu > 200 \text{ мм}^{-1}$.

Зависимость фазовой модуляции от пространственной частоты для голограмм, прошедших полный цикл постэкспозиционной обработки, иллюстрирует кривая 2 (рис. 4а): фазовая модуляция растет с увеличением пространственной частоты голограммы и достигает максимального значения, определяемого способом обработки и условиями записи голограммы. При рассмотрении области более высоких пространственных частот необходимо учитывать и ряд других факторов. Характеристики, определяющие селективность голограмм-решеток с различной пространственной частотой, иллюстрирует рисунок 4б.

В таблице 1 приведены значения фазовой модуляции и модуляции показателя преломления среды «Диффен», определенные на пространственной частоте 640 мм^{-1} при различном уровне экспозиций.

Таблица 1. Параметры голограмм после проведения постэкспозиционной обработки

Экспозиция голограммы, Дж/см ²	φ_1^\perp , рад.	$n_1^\perp, 10^{-3}$
1	2	3
0,25	$0,26\pi$	0,23
0,50	$0,37\pi$	0,33
1,0	$0,62\pi$	0,56
2,0	$1,16\pi$	1,04
4,0	$1,28\pi$	1,15

Контуры угловой селективности голограмм-решеток с различной пространственной частотой приведены на рис. 4б. Они соответствуют теоретически рассчитанным контурам для голограмм-решеток данной толщины.

Рассматривая частотную зависимость параметров голограмм-решеток, зарегистрированных в данной среде, можно сделать следующие выводы:

1. Без проведения постэкспозиционной обработки значения фазовой модуляции для образцов оптимального режима синтеза невелики и практически не зависят от пространственной частоты голограммы.

2. Постэкспозиционный прогрев образцов приводит к увеличению фазовой модуляции голограмм-решеток на всех пространственных частотах. Фазовая модуляция увеличивается с увеличением пространственной частоты решетки (ν) и достигает значений $0,8\pi$ для $\nu > 300$ лин/мм.

3. При $\nu < 50$ мм⁻¹ запись голограмм-решеток невозможна.

4. Материал «Диффен» с толщиной образцов порядка 1 мм позволяет получать пропускающие голограммы-решетки с дифракционной эффективностью выше 70% ($\phi_1 > 0,3\pi$) в области пространственных частот выше 100 мм⁻¹.

Диапазон изменений амплитуды фазовой модуляции

При использовании образцов материала «Диффен» оптимального синтеза область экспозиций, в пределах которой можно обеспечить линейный режим записи голограмм скрытого изображения, ограничена значениями $H < 1$ Дж/см², как это видно из данных рис. 5а, где приведены экспозиционные зависимости параметров голограмм после окончания регистрации (кривая 1) и после завершения полного цикла постэкспозиционной обработки (кривая 2). При $H > 1$ Дж/см² процесс записи носит нелинейный характер, так как образуются высокоэффективные голограммы без этапа проявления (без постэкспозиционной обработки).

Как показали проведенные эксперименты при записи одиночной голограммы на образцах толщиной 1 мм могут быть достигнуты достаточно высокие значения амплитудной модуляции среды – более π радиан. Ограничения в этом случае обусловлены не динамическим диапазоном, а невозможностью получения голограмм скрытого изображения с низкой ДЭ.

Максимально достижимый диапазон изменений амплитуды фазовой модуляции объемных регистрирующих сред может быть оценен и использован при записи мультиплексных голограмм. Возможности были продемонстрированы при записи более 1000 низкоэффективных голограмм на одном участке образца с целью его использования в системах архивной памяти [1.12]. Особенности наложенной записи высокоэффективных голограмм связаны с ухудшением качества голограмм, полученных в среде с неравномерным распределением светочувствительных частиц за счет записи предыдущих голограмм (см. рис. 5б).

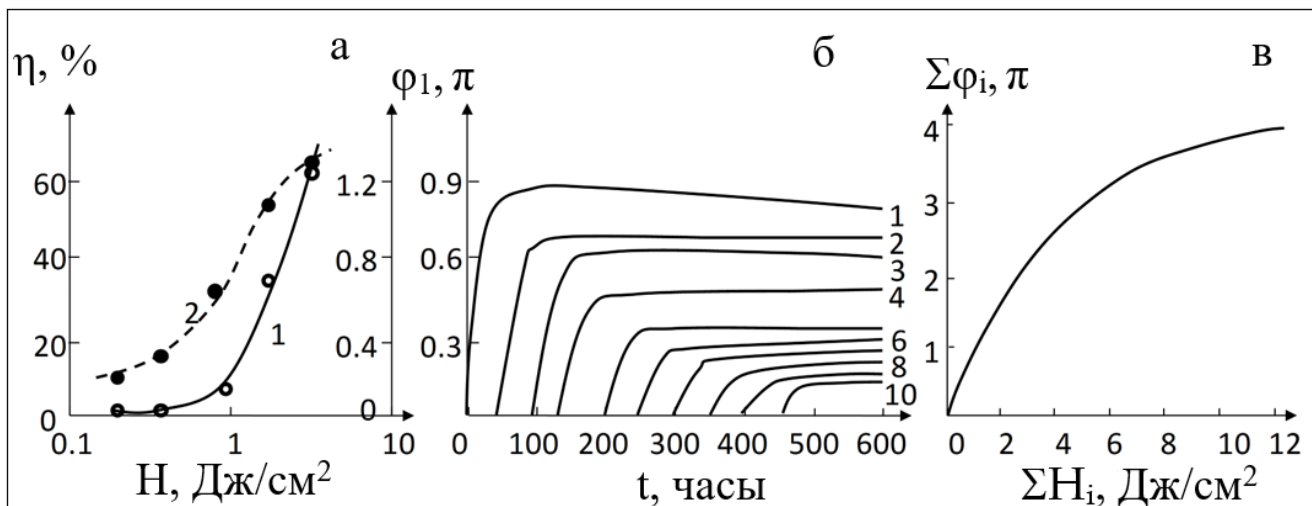


Рисунок 5. а - экспозиционные зависимости параметров голограмм: дифракционная эффективность, η , после окончания регистрации (кривая 1); фазовая модуляция, φ_1 , после проведения полного цикла обработки (кривая 2); пространственная частота 640 мм^{-1} . б - зависимость фазовой модуляции мультиплексных голограмм, зарегистрированных на одном участке образца, от времени прогрева образца; для каждой голограммы $H_i = 0,8 \text{ Дж/см}^2$ (номер голограммы в соответствии с порядком регистрации $i=1,2,3,\dots,10$). в - зависимость суммарной фазовой модуляции мультиплексной голограммы ($\Sigma\varphi_1$) от суммарной экспозиции зарегистрированных голограмм (ΣH_i) при использовании режима с независимым прогревом [1.11]

Особенности данного материала позволили преодолеть этот недостаток путем получения мультиплексных (наложенных) голограмм с независимым постэкспозиционным прогревом: запись 1 – прогрев; запись 2 – прогрев и так далее. На рис. 5в приведена зависимость фазовой модуляции наложенных голограмм, полученных методом углового мультиплексирования, от времени общего прогрева образца. Каждая голограмма, независимо от номера записи, регистрируется в среде с равномерным распределением ФХ по объему образца: с увеличением номера голограммы концентрация ФХ уменьшается, что приводит, как это видно на рис. 5б, к уменьшению достижимых значений фазовой модуляции одиночной голограммы [1.11].

Значительный интерес при исследовании объемных регистрирующих сред представляет характеристика $\Sigma\varphi_1$, которая является суммой значений фазовой модуляции всех одиночных голограмм, составляющих данную мультиплексную голограмму, и характеризует динамический диапазон используемой регистрирующей среды. На рис. 5в приведена зависимость

суммарной фазовой модуляции мультиплексных голограмм от их суммарной экспозиции, полученная в эксперименте с получением на одном участке образца 10 одиночных голограмм с независимым прогревом. Данная зависимость характеризует динамический диапазон используемых регистрирующих сред, являясь своего рода характеристической кривой светочувствительного материала. Максимальные значения суммарной фазовой модуляции, достигнутые в данном эксперименте, составляют величину $\Sigma\varphi_1 \cong 12$ рад, полученную на образце с толщиной 2,3 мм. При использовании полимерных сред на основе полиметилметакрилата с ФХ другими авторами в работе [1.12] были достигнуты значения $\Sigma\varphi_1 \cong 4,8$ рад для образца с толщиной 3 мм, а в работе [1.13] - $\Sigma\varphi_1 \cong 14$ рад для образца толщиной 8 мм. В цитируемых работах указывается, что $\Sigma\varphi_1$ линейно растет с увеличением толщины образца. Сравнение экспериментальных данных, полученных в цитируемых работах и полученных авторами, свидетельствует о том, что при использовании независимого постэкспозиционного прогрева мультиплексных голограмм можно увеличить динамический диапазон материала и получить при данной толщине образца более высокие значения $\Sigma\varphi_1$.

Расчетные значения толщины голограммы, проведенные по данным измерения контуров угловой селективности, практически совпадают с геометрической толщиной образца, что свидетельствует о линейном характере записи во всем объеме образца.

1.4. Образцы материала «Диффен» пленочного типа

Значительный интерес представляет получение образцов данного материала, имеющих толщину в диапазоне 50-500 мкм, так как в существующем ассортименте регистрирующих сред для голографии такие образцы представлены единичными экземплярами лабораторного изготовления (например, [1.14]). Разработанный технологический режим непригоден для получения образцов с толщиной менее 1 мм путем блочной полимеризации по следующим причинам:

- высокая хрупкость (низкая пластичность) тонких образцов не позволяет использовать их без стеклянной подложки;
- объемная концентрация ФХ, используемая в данном процессе (обусловленная растворимостью ФХ в ММА), не позволяет получать высокие значения фазовой модуляции в тонких образцах;
- технология формования блочных образцов накладывает ограничения на их размер и форму.

Для получения пленочных образцов был использован метод полива из раствора, который в ряде случаев используют для решения подобных задач в лабораторных условиях. Основными компонентами являлись ФХ, ПММА и органический растворитель, в качестве которого были использованы различные растворители.

Процесс получения пленочных образцов включает следующие этапы.

- Подготовка полимера (проведение полимеризации по заданному режиму, измельчение) и растворение полимера в растворителе или смеси растворителей.
- Введение ФХ в полученный раствор.
- Полив на жесткую подложку методом формования.
- Проведение процесса пленкообразования в режиме управления скоростью испарения растворителя.

В результате были получены однородные, равномерно прокрашенные пленки размером более 10x10 см толщиной от 80 до 350 мкм, эластичность которых позволяла вырезать из них образцы различной формы. При этом объемная концентрация ФХ в пленочных образцах была в несколько раз выше, чем в блочных образцах. Проведенные опыты показали, что изготовленные по данной методике образцы не теряют светочувствительных свойств при хранении, по крайней мере, в течение одного года при комнатной температуре.

Для проведения голографических испытаний пленочных образцов были использованы специально разработанные кассеты: запись голограмм, постэкспозиционная обработка и измерение параметров производились в режиме стабильного состояния пленочного образца, закрепленного между стеклянными пластинами для предотвращения локальных деформаций.

Результаты измерений дифракционной эффективности (ДЭ) голограмм-решеток, зарегистрированных при $\lambda = 488$ нм на пространственной частоте 360 мм^{-1} с различной экспозицией, показали, что на опытных образцах пленок толщиной 180 мкм достигнуты значения ДЭ порядка 50% (измерения при 633 нм). В ряде случаев отмечено снижение ДЭ голограмм при фиксировании, которое не имеет места при работе с блочными образцами.

Полученные пленочные образцы позволяли производить запись голограмм в режиме получения «скрытого изображения» (с низкими значениями ДЭ), усиливать голограммы в процессе проведения постэкспозиционного прогрева и фиксировать полученные голограммы. Сравнительные характеристики блочного и пленочного образцов,

(имеющих одинаковую оптическую плотность на длине волны регистрации), полученные при использовании единой методики проведения голографических испытаний, приведены в таблице 2. Для количественной оценки усиления голограмм-решеток (Q) использовалось значение амплитуды модуляции показателя преломления (n_1), полученное после прогрева и после фиксирования по отношению к значению n_1 голограммы скрытого изображения.

Таблица 2. Сравнение параметров голограмм, полученных на блочных и пленочных образцах полимерного материала с ФХ (измерения при $\lambda = 633\text{нм}$)

Вид образца	Толщина, мм	Пропускание ($\lambda = 488\text{ нм}$), %	ДЭ (633нм)	Усиление, Q ($\lambda = 633\text{ нм}$)	
				После прогрева	После фиксирования
Блочный	1,45	~ 20	0,94	5,1	5,0
Пленочный	0,18	~ 20	0,43	4,0	4,5

Исследование стабильности параметров голограмм, зарегистрированных на образцах пленочного типа с толщиной порядка 100 мкм, в процессе длительного хранения и эксплуатации показало, что наблюдается увеличение дифракционной эффективности ряда исследуемых голограмм, зарегистрированных при экспозициях свыше 0,3 Дж/см², выходящее за пределы прогнозируемых экспериментальных значений (см. табл. 1). Эффект увеличения дифракционной эффективности при хранении голограмм, зарегистрированных на пленочных образцах, может быть обусловлен целым комплексом причин, в том числе, по-видимому, и пластичным характером используемых образцов регистрирующей среды.

Полученные эксперименты показали плодотворность разработанного подхода к получению полимерных голографических материалов пленочного типа и необходимость проведения исследований и совершенствованию параметров пленочных образцов и методики их использования с целью создания ассортимента материалов для записи голограмм с широким спектром параметров.

Литература к части 1

1.1. Andreeva O.V., Bandyuk O.V. Light-sensitive Media-Composites for Recording Volume Holograms Based on Porous Glass and Polymer // Holograms – Recording materials and Applications, Edited by Izabela Naydenova, IntechOpen. – 2011. – P. 45-70.

- 1.2. Черкасов А.С., Шелехов Н.С., Бандюк О.В., Веселова Т.В., Обыкновенная И.Е. Спектроскопические и фотохимические свойства фенантренхинона в кварцоидных пористых стеклах // *Опт. и спектр.* – 1991. – Т. 71. – № 2. – С. 344–355.
- 1.3. Popov, A., et al. Spectrally selective holographic optical elements based on a thick polymer medium with diffusional amplification // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 2000. – V. 2. – № 5. – P. 494-499.
- 1.4. Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., Черкасов А.С., Гаврилюк Е.Р., Андреев П.В. Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантренхиноном // *Оптический журнал.* – 2000. – Т. 67. – № 12. – С. 27-33.
- 1.5. Борисов В.Н., Вениаминов А.В. Угловая селективность амплитудно-фазовых голограммных решеток в полимерном материале с фенантренхиноном // *Оптика и спектроскопия.* – 2018. – Т. 124. – № 6. – С. 857-862. (Borisov V.N., Veniaminov A.V. Angular Selectivity of Amplitude-Phase Holographic Gratings in Polymer Material with Phenanthrenequinone // *Optics and spectroscopy.* – 2018. – V. 124. – № 6. – P. 901-907.)
- 1.6. Borisov V.N., Angervaks A.E., Ryskin A.I., Veniaminov A.V. Spectral analysis of volume holograms in materials with diffusion-based formation mechanisms by means of Coupled wave theory and Kramers-Kronig relations // *Proceedings of SPIE.* – 2018. – V. 10672. – P. 106724N.
- 1.7. Lumeau J. and Lequime M. Localized measurement of the optical thickness of a transparent window: application to the study of the photosensitivity of organic polymers // *Appl. Opt.* – 2006. – V. 45. – P. 6099–6105.
- 1.8. Шелехов Н.С., Попов А.П., Бандюк О.В., Ребезов А.О., Лашков Г.И. Реакция восстановления фенантренхинона в фотохимически отбеливаемом материале "Реоксан" // *ЖНиПФиК.* – 1984. – Т. 31. – № 1. – С. 14-19.
- 1.9. Manukhin V.G., Chivilikhin S.A., Schelkanova I.J., Andreeva N.V., Materikina D.A., Andreeva O.V. Reversible and irreversible alterations of the optical thickness of PQ/PMMA volume recording media samples. Part I: Experiment // *Applied Optics.* – 2017. – V. 56. – № 26. – P. 7351-7357.
- 1.10. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // *Оптический журнал.* – 1994. – № 1. – С. 61-70.
- 1.11. Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., Кушнарченко А.П., Лесничий В.В., Начаров А.П., Андреева Н.В. Высокоэффективные мультиплексные голограммы на полимерном материале "Диффен" // *Оптический журнал.* – 2006. – Т. 73. – № 9. – С. 60-63.

1.12. Steckman G.J. et al. Characterization of phenanthrenequinone-doped poly (methyl methacrylate) for holographic memory // Opt. Lett. – 1998. – V. 23. – № 16. – P. 1310-1312.

1.13. Lin S.N. et al. Phenanthrene-doped poly(methylmethacryllate) photopolymer bulk for volume holographic data storage // Opt. Lett. – 2000. – V. 25. – № 7. – P. 451-453.

1.14. Mahilny U.V. et al. Holographic volume gratings in a glass-like polymer material // Applied Physics B: Lasers and Optics. – 2006. – V. 82. – № 2. – P. 299 - 302.

Контрольные вопросы по части 1

1. Какие свойства фенантренинона (ФХ) обуславливают его использование в качестве светочувствительного элемента полимерной среды "Диффен"?
2. Какую роль играет полимер в процессе записи голограмм на образцах среды ФХ/ПММА?
3. Какова разрешающая способность материала ФХ/ПММА? Чем она определяется? Как характеризуется?
4. Какова толщина образцов ФХ/ПММА при их изготовлении блочным способом? Какие преимущества дает изготовление образцов в виде пленок?

ЧАСТЬ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГИСТРАЦИИ ГОЛОГРАММ НА ОБРАЗЦАХ ФХ/ПММА МОДИФИКАЦИИ "ДИФФЕН"

2.1. Общие положения

Объемные голограммы благодаря своим уникальным возможностям [2.1, 2.2] в последние десятилетия находят все более широкое применение в качестве узкополосных селекторов излучения в оптическом приборостроении, оптических линиях связи, различного рода сенсоров, в том числе биомедицинских; в системах архивной памяти для записи и хранения информации. Перспективы практических приложений объемных высокоселективных голограмм связаны, в первую очередь, с прогрессом в области разработки, создания и исследования объемных регистрирующих сред, обладающих стабильными и воспроизводимыми характеристиками, обеспечивающими эффективную запись, неdestructивное считывание и долговременное хранение информации.

Полимерные светочувствительные среды, благодаря сочетанию высокой разрешающей способности с доступной технологией изготовления, представляют собой наиболее широко используемый и перспективный тип материалов для записи объемных голограмм [2.3]. К недостаткам полимерных сред следует отнести тот факт, что при изменении внешних условий (в первую очередь, температуры и влажности) изменение физико-механических и оптических параметров полимерных образцов существенно выше, чем светочувствительных сред на основе таких оптических материалов, как силикатное стекло или оптические кристаллы.

За последние десятилетия техника голографического эксперимента значительно изменилась – мощность используемых источников излучения увеличилась на 2-3 порядка, что значительно снизило требования к чувствительности образцов среды и стабилизации условий записи голограмм. Однако это привело к тому, что наличие тепловых эффектов при записи голограмм, которые не учитывались ранее, выходит на первый план. В то же время данные по термическим характеристикам полимерных образцов являются разрозненными, а их влияние на параметры голограмм рассматривается, как правило, только в процессе считывания.

Оптическая толщина, nl (n - средний показатель преломления среды, l - толщина образца), является фундаментальным параметром при анализе свойств объемных голограмм и характеризации их изменений в процессе записи [2.4, 2.5].

В данном разделе представлены исследования фотоиндуцированных изменений оптической толщины полимерных образцов объемной среды ФХ/ПММА, обусловленные воздействием излучения, и рассмотрены вклады обратимых изменений, обусловленных нагревом, и необратимых изменений, обусловленных преобразованием фенантрехинона (ФХ) в фотопродукт (ФП), а также обсуждается влияние этих изменений на характеристики регистрируемых голограмм-решеток [2.6].

2.2. Методика проведения экспериментов

Для экспериментального изучения изменений параметров образцов в процессе воздействия излучения и в постэкспозиционный период (период релаксации после снятия воздействия) был использован экспериментальный стенд, предназначенный для исследования фазовых трансформаций прозрачных объектов методом цифровой голографической интерферометрии (ЦГИ) [2.7], блок-схема которого приведена на рис. ба [2.6]. Особенностью стенда является вынос узла объекта (2) за пределы основной схемы интерферометра (1), что позволяет производить на объект внешнее воздействие – экспонировать образец излучением DPSS-лазера (3) с длиной волны 473 нм и производить контроль поля температуры на образце с помощью тепловизора (4).

Образец (диск диаметром 40 мм) жестко закреплен в специальной кассете и установлен в объектном пучке неактивного для образца ФХ/ПММА излучения (532 нм 0.02 мВт/см^2), который тестирует рабочую область образца размером $\sim 25 \times 25 \text{ мм}$.

Стенд имеет компьютерный терминал для управления регистрацией последовательности цифровых голограмм и процессом их дальнейшей обработки. При проведении каждого эксперимента производилась регистрация последовательности голограмм в формате bmp, 8-bit, монохром и термограмм (рис. 6б) в формате jpeg, 24-bit, truecolor, характеризующих текущее состояние объекта, а также производился контроль мощности излучения, проходящего через образец в процессе его экспонирования.

Из экспериментально полученных голограмм была выбрана последовательность интерферограмм (созданных с тангенциальным контрастом) для дальнейшей характеристики параметров образца до, во время и после экспонирования. Типичная интерферограмма, полученная путем вычитания из голограммы до экспонирования образца голограммы текущего состояния образца (рис. 6в), представляет собой систему колец с центром в центре области экспонирования.

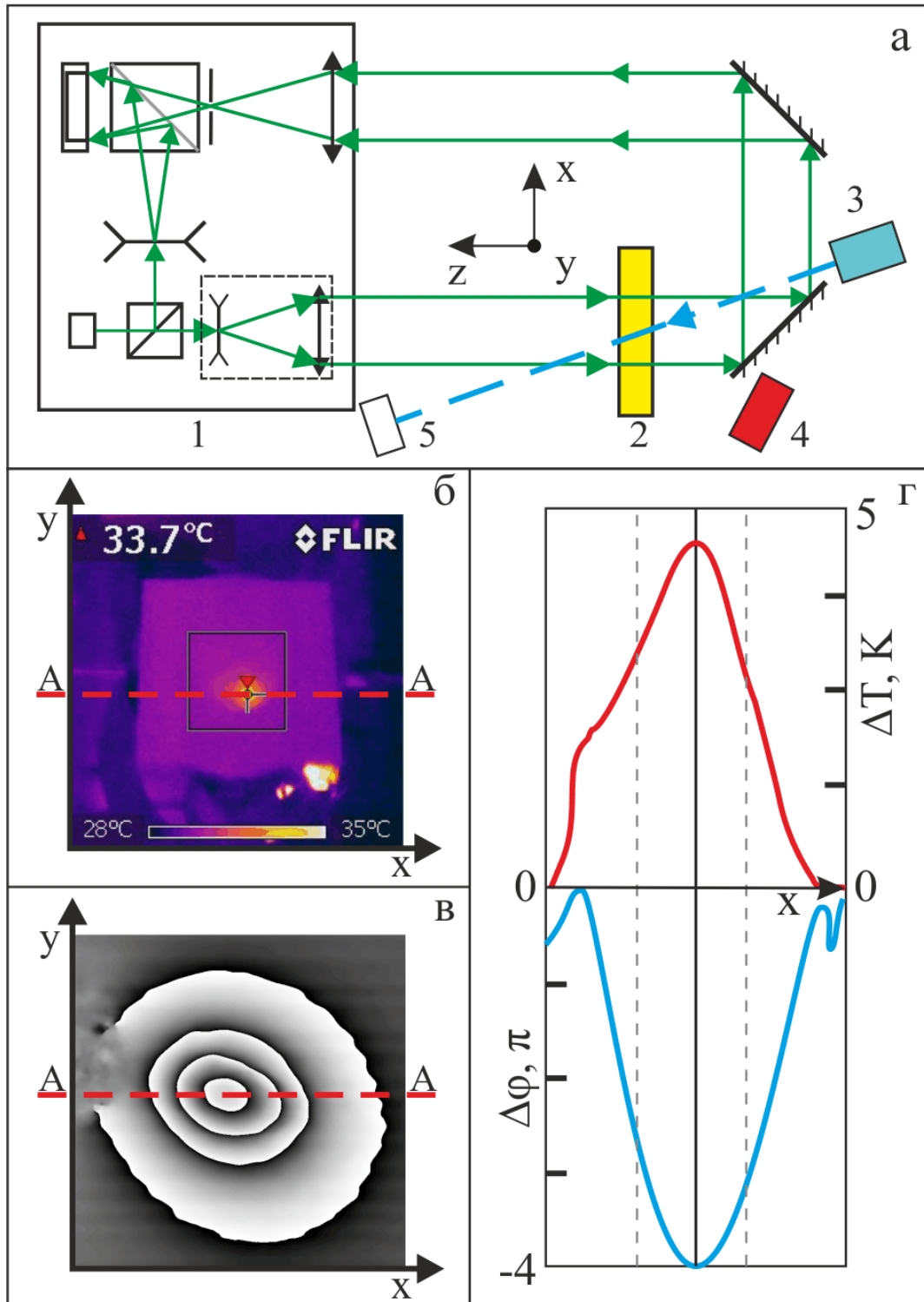


Рисунок 6. Оптическая схема экспериментального стенда (а): 1-интерферометр, 2-объект, 3-лазер (473 нм), 4-тепловизор, 5-приемник излучения; вид типичной термограммы (б) и интерферограммы (в). Результаты обработки термограммы (г - вверху) и интерферограммы (г - внизу) в сечении А-А - сплошные кривые, пунктир - границы воздействия излучения

Параметры образца оценивались на основе пространственных изменений температуры, ΔT , и фазы, $\Delta \varphi$, вдоль горизонтального сечения А-А, проведенного через центр экспонируемой области образца (рис. 6г).

2.3. Экспериментальные результаты

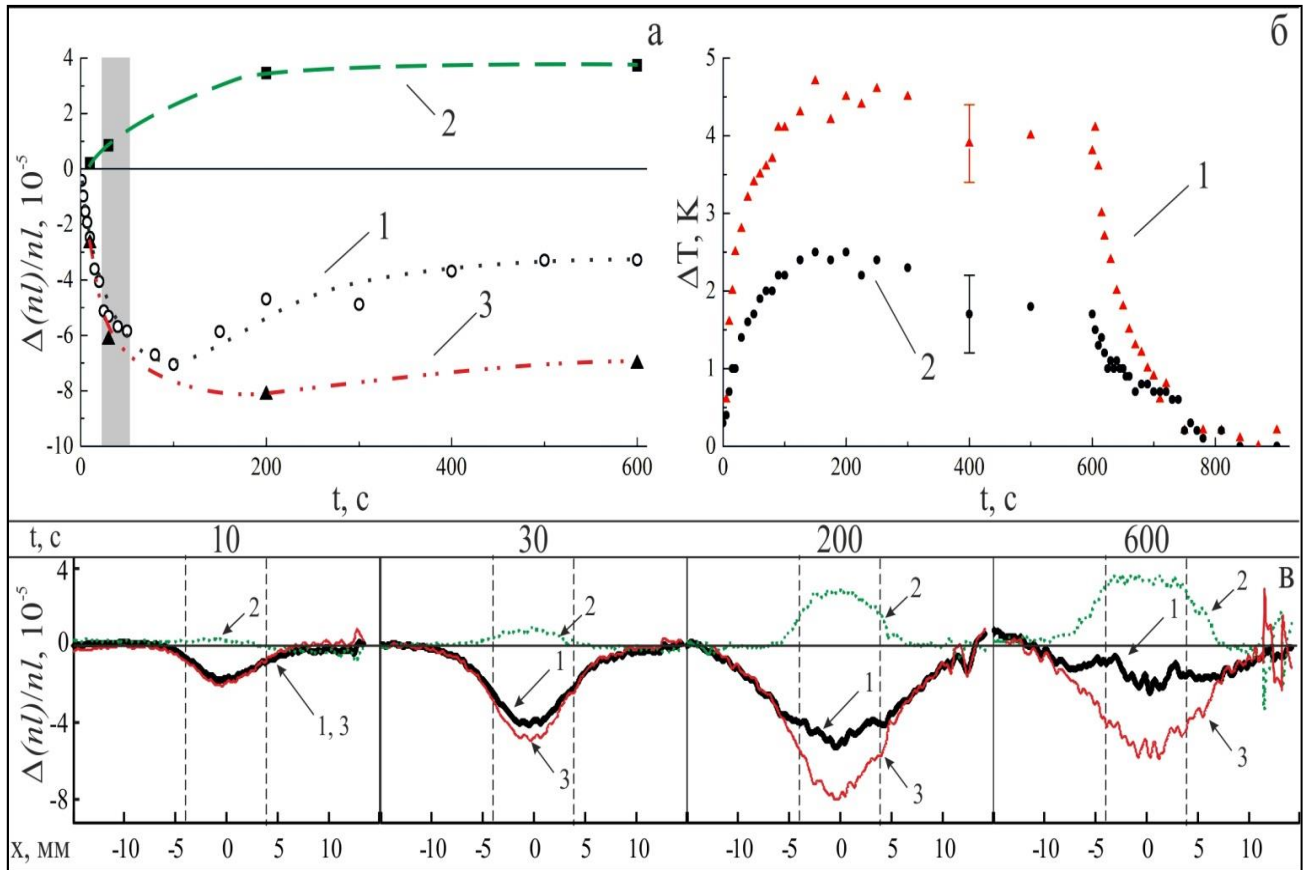


Рисунок 7. а – зависимость относительных изменений оптической толщины образца от времени экспонирования в центре области воздействия излучения $\lambda = 473$ нм. б - изменение температуры образца, ΔT , во время воздействия немодулированного излучения, 473 нм, (кривая 1) и интерференционного поля с пространственной частотой 350 мм^{-1} , $\lambda = 488$ нм, (кривая 2). в – относительные изменения оптической толщины по оси x в сечении А-А (см. рис. 6) на участках образца с разным временем экспонирования: $t = 10$ с, 30 с, 200 с, 600 с. Толщина образца 2,6 мм. На рис. а,в: 1 - суммарные изменения, происходящие в процессе экспонирования, $\Delta(nl)^{\Sigma}/(nl)$; 2 – необратимые изменения, зафиксированные при $\Delta T = 0$ через 300 с после окончания экспозиции, $\Delta(nl)^{\text{фх/фп}}/(nl)$; 3 – обратимые изменения, обусловленные нагревом, $\Delta(nl)^T/(nl)$

На рисунке 7 приведены экспериментальные результаты, полученные на образце ФХ/ПММА толщиной 2,6 мм при воздействии излучения с длиной волны $\lambda = 473$ нм, 40 мВт/см². Выполнены 4 серии измерений с экспозицией 10 с (серия 1), 30 с (серия 2), 200 с (серия 3), 600 с (серия 4). В каждой серии регистрация голограмм начиналась за 10 секунд до начала экспонирования и заканчивалась через 300 секунд после его окончания.

Измерения $\Delta\varphi$ производились в относительных единицах, а затем были откалиброваны с учетом того, что между двумя смежными интерференционными кольцами $\Delta\varphi = 2\pi$. Изменения оптической толщины оценивались с помощью выражения

$$\Delta(nl) = \Delta\varphi \times \lambda / 2\pi n, \quad (4)$$

где l – физическая толщина образца, λ – длина волны тестирующего излучения (532 нм), n – средний показатель преломления образца.

Как видно из приведенных данных (рис. 7а, кривая 1), относительные изменения оптической толщины, измеренные в процессе экспонирования, $\Delta(nl)^{\Sigma}/(nl)$, имеют отрицательное значение, то есть во время экспонирования оптическая толщина уменьшается. Абсолютное значение $\Delta(nl)^{\Sigma}/(nl)$ резко увеличивается в первые 50 секунд воздействия, достигает максимального значения примерно через 100 с и затем в период от 200 с и до конца воздействия, 600 с, монотонно снижается. Значения $\Delta(nl)^{\Sigma}/(nl)$ для всех четырех серий при одинаковом времени экспонирования совпадают в пределах погрешности измерений.

Необратимые изменения, зафиксированные при разном времени экспонирования (в разных сериях) через 300 с после окончания экспозиции (рис. 7а, кривая 2), приводят к увеличению оптической толщины образца по сравнению с его исходным состоянием. Необратимые изменения оптической толщины, как следует из рассмотрения процесса экспонирования образцов ФХ/ПММА (рис. 2), обусловлены, главным образом, преобразованием ФХ в ФП и обозначаются $\Delta(nl)^{\text{ФХ/ФП}}$. Эти изменения наиболее сильны в начальный период экспонирования (0-200 с) и имеют стабильное значение в период 200-600 с. Полученные экспозиционные зависимости $\Delta(nl)^{\Sigma}/(nl)$ и $\Delta(nl)^{\text{ФХ/ФП}}/(nl)$ позволяют построить экспозиционную зависимость обратимых относительных изменений оптической толщины, которые обусловлены тепловыми эффектами, $\Delta(nl)^{\text{T}}/(nl)$, используя в каждый момент времени соотношение

$$\Delta(nl)^{\text{T}}/(nl) = \Delta(nl)^{\Sigma}/(nl) - \Delta(nl)^{\text{ФХ/ФП}}/(nl). \quad (5)$$

Эта зависимость приведена на рис. 7а, кривая 3 и демонстрирует тот факт, что обратимые изменения приводят к уменьшению оптической толщины, причем относительные изменения оптической толщины, обусловленные обратимыми и необратимыми процессами, имеют разные знаки и в условиях проведения данного эксперимента не компенсируют друг друга в процессе экспонирования.

Экспериментальная зависимость изменения температуры, ΔT , в центре области воздействия от времени экспонирования приведена на рисунке 7б (кривая 1): резкое повышение температуры наблюдается в первые 100 с воздействия с последующим понижением, в период 400-600 с наблюдается стабилизация величины ΔT . После завершения процесса экспонирования изменение температуры практически равно нулю уже через 100 с, что позволяет считать, что $\Delta(nl)^T = 0$ через 100 с после окончания экспозиции.

Область оптимальных экспозиций, используемая для записи голограмм на образцах ФХ/ПММА, соответствует в данном случае времени экспонирования 20-60 с и обозначена на рис. 7а серой заливкой.

Экспериментальные результаты, которые приведены на рис. 7а для изменений оптической толщины в центре области воздействия излучения, представлены на рис. 7в в форме распределения относительных изменений оптической толщины образца по координате x в сечении А-А при разном времени экспонирования. Центр воздействия излучения находится при $x = 0$, а область экспонирования образца обозначена пунктиром. Кривые 1 (рис. 7в) представляют наблюдаемые в процессе экспонирования относительные изменения оптической толщины и характеризуют область «возмущений», где $\Delta(nl)^{\Sigma} \neq 0$. Кривые 2 (рис. 7в) представляют изменения оптической толщины, наблюдаемые через 300 с после окончания экспонирования и характеризуют область образца, где $\Delta(nl)^{\text{фх/фп}} \neq 0$. Кривые 3 (рис. 7в) представляют относительные изменения оптической толщины в процессе экспонирования, обусловленные тепловыми эффектами.

Как видно, область «возмущений», обусловленная необратимыми изменениями, практически ограничена областью экспонирования, в то время как при $t \geq 200$ с область образца, в которой $\Delta(nl)^{\Sigma} \neq 0$, существенно превышает область экспонирования. Этот факт подтверждает предположение о том, что необратимые изменения обусловлены, главным образом, фотохимическими, а не тепловыми эффектами. В то же время кривые 3 (рис. 7в) свидетельствует о том, что наблюдаемые в процессе экспонирования изменения оптической толщины за пределами области воздействия излучения обусловлены, в первую очередь, тепловыми эффектами.

Экспериментальные результаты на рис. 7а и 7в представляют временные зависимости изменения параметров образца в центре воздействия излучения (рис. 7а) и по оси "х" в сечении А-А, причем в каждый момент времени эти параметры являются усредненными по толщине образца (ось "z"). В то же время при экспонировании изменение параметров образца по толщине происходит неравномерно: в соответствии со схемой рис. 2, экспонирование определенной части образца приводит одновременно как к фотообесцвечиванию (увеличению пропускания) этой части образца за счет преобразования ФХ в ФП, так и к ее нагреву за счет поглощения энергии излучения. Фотообесцвечивание (изменение пропускания) происходит по толщине образца последовательно с разной скоростью в течение экспонирования, что обусловлено снижением интенсивности воздействующего излучения за счет его поглощения молекулами ФХ и снижением количества неэкспонированных молекул ФХ на пути пучка воздействующего излучения. Изменение температуры по толщине образца во время экспонирования также происходит неравномерно. Как показал проведенный анализ, фронт изменений пропускания образца распространяется по толщине образца значительно медленнее, чем распространяется тепловой фронт. Экспериментальные результаты (рис. 7а, кривая 2, и рис. 7в, кривые 3) показывают, что фотохимические преобразования образца 2,6 мм, которые обуславливают фотообесцвечивание образца, наиболее активно происходят в течение первых 200 секунд при данных условиях экспонирования. Расчеты, выполненные по разработанной математической модели, позволили оценить скорость распространения теплового фронта в образце ФХ/ПММА и оценить характерное время выравнивания температуры образца за счет теплопроводности, которое для образца толщиной 2,6 мм составляет 25 секунд. Таким образом, если температура образца в течение 25 секунд наблюдения не изменяется, можно считать тепловое поле в образце практически однородным.

2.4. Обсуждение особенностей процесса регистрации

Необратимые изменения

Необратимые относительные изменения оптической толщины образцов ФХ/ПММА, обусловленные преобразованием ФХ в ФП, приведены в таблице 3 (измеренные при разных значениях экспозиции на длине волны $\lambda = 532$ нм) и в таблице 4, измеренные на разных длинах волн. В предположении, что необратимые изменения физической толщины, обусловленные фотохимическим преобразованием ФХ в ФП и

присоединением ФП к молекулам ПММА, не превышают значений $\Delta/l \leq 10^{-6}$ [2.4, 2.8], можно считать, что необратимые относительные изменения оптической толщины полностью характеризуют необратимые относительные изменения среднего показателя преломления образца ФХ/ПММА, происходящие в процессе воздействия актиничного излучения

$$\Delta(nl)^{\text{ФХ/ФП}}/(nl) = \Delta(n)^{\text{ФХ/ФП}}/n. \quad (6)$$

Таблица 3. Экспозиционная зависимость относительных изменений оптической толщины и среднего показателя преломления среды ФХ/ПММА, обусловленных преобразованием ФХ в ФП, определенная на $\lambda = 532$ нм при воздействии излучения $\lambda = 473$ нм

№ п/п	Экспозиция, Н, Дж/см ²	$\Delta(nl)^{\text{ФХ/ФП}}/nl;$ $\Delta(n)^{\text{ФХ/ФП}}/n$ (при $\Delta/l \leq 10^{-6}$)
1	0,33	$+ (0,24 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
2	1,0	$+ (0,78 \pm 0,14) \times 10^{-5}$
3	6,6	$+ (3,10 \pm 0,15) \times 10^{-5}$
4	19,8	$+ (3,70 \pm 0,03) \times 10^{-5}$

Таблица 4. Фотоиндуцируемые необратимые относительные изменения оптической толщины и показателя преломления, обусловленные преобразованием ФХ в ФП, измеренные на разных длинах волн при экспозиции 15-20 Дж/см²

λ , нм	532	633	1550
$\Delta(nl)^{\text{ФХ/ФП}}/nl;$	$+ 3,7 \times 10^{-5}$	$+ 4,8 \times 10^{-5}$	$+ (2,8) \times 10^{-5}$ [2.4]
Воздействующее излучение, λ , нм	473	473	530

Измерения при $\lambda = 633$ нм (таблица 4) проведены авторами [2.6] на интерферометрическом стенде с He-Ne лазером в качестве источника тестирующего излучения по методике, аналогичной измерениям, проведенным при $\lambda = 532$ нм. Данные при $\lambda = 1550$ нм получены в работе [2.4] на образцах ФХ/ПММА, синтезированных по такой же технологии, которая использована авторами [2.6 и 2.9]. Таким образом, установлено, что в видимой области спектра при $\lambda \geq 530$ нм необратимые изменения образцов ФХ/ПММА, обусловленные воздействием излучения, имеют положительный знак и приводят к увеличению оптической толщины образцов.

Обратимые изменения

Экспериментальные данные (рис. 7а,б) дают возможность оценить температурный коэффициент относительных изменений оптической толщины образцов ФХ/ПММА, χ , при тепловом равновесии образца в конкретный момент времени экспонирования

$$\chi = 1/nl \times \Delta nl / \Delta T. \quad (7)$$

В таблице 5 приведены экспериментальные данные, использованные для расчета величины χ при экспозиции ~ 20 Дж/см² (Образец толщиной 2,6 мм, воздействие излучения в течение 600 с - серия 4, см. рис. 7).

Таблица 5. Оценка температурного коэффициента изменения оптической толщины образцов ФХ/ПММА, χ , при экспозиции ~ 20 Дж/см² ($t = 600$ с)

$\Delta(nl)^\Sigma / nl$	$\Delta(nl)^{\text{фх/фп}} / nl$	$\Delta(nl)^T / nl$	$\Delta T, \text{K}$	χ, K^{-1}
$- 3,3 \times 10^{-5}$	$+ 3,7 \times 10^{-5}$	$- 7,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \pm 0,5$	$1,45 \times 10^{-5}$

Температурный коэффициент относительного изменения оптической толщины характеризуется температурным коэффициентом линейного расширения образца, $\alpha = 1/l \times dl/dT$, и температурным коэффициентом изменения показателя преломления, $\beta = 1/n \times dn/dT$. Для определения вкладов α и β использовано соотношение [2.8]

$$1/n \times dn/dT = \beta = -1,15\alpha. \quad (8)$$

Таким образом

$$\chi = \alpha + \beta = -0,15\alpha. \quad (9)$$

В таблице 6 проведено сравнение величин χ , α , β полученных в данной работе, с результатами других авторов.

Таблица 6. Температурные коэффициенты α , β , χ для полимерных образцов на основе ПММА

Материал, (торговая марка)	$\alpha, 10^{-5}\text{K}^{-1}$	$\beta, 10^{-5}\text{K}^{-1}$	$\chi = \alpha + \beta,$ 10^{-5}K^{-1}	Ссылка
ПММА	3.6-6.5	-7,0	- (0,5-3,4)	[2.4, 2.10]
ФХ/ПММА			- 0.3	[2.4]
ФХ/ПММА	12,2	-1,4	- 1,8	[2.8]
ПММА	7,0	-7,72	- 0,72	[2.11]
ПММА	6,79	-7,05	- 0,26	[2.12]

(Plexiglass 55)				
Экспериментальные результаты, полученные авторами				
ФХ/ПММА	+9,3	$-10,7 \times 10^{-7}$	$-1,45 \times 10^{-5}$	[2.6]

Как видно из приведенных в таблице 6 данных, полученные авторами значения величин χ , α , β совпадают по знаку и близки по порядку величины данным других авторов, которые получены как для образцов ПММА, так и для образцов ФХ/ПММА. Следует отметить, что разброс экспериментальных данных является ожидаемым, так как в каждом отдельном случае измерения производились на образцах, произведенных в разных технологических условиях.

Влияние изменений среды на процесс записи голограмм

Необратимые изменения образца в процессе экспонирования обеспечивают запись структуры голограммы. В то же время модуляция показателя преломления образца приводит к изменению его среднего значения, которое изменяет условия Брэгга при считывании голограмм по сравнению с условиями записи.

Обратимые изменения при записи голограмм образуют тепловую пространственную структуру, которая быстро деградирует (структура с периодом менее 0,1 мм деградирует за время менее 0,04 с). Таким образом, рассмотрение обратимых эффектов можно проводить без учета пространственной структуры теплового поля. Приведенные на рис. 7б зависимости при воздействии на образец лазерного излучения (кривая 1) и интерференционного поля (кривая 2) демонстрируют схожий характер экспозиционных изменений ΔT . Отличие максимальных значений в данном случае обусловлено разницей коэффициентов поглощения ФХ на разных длинах волн (см. рис. 1).

Наличие обратимых изменений оптической толщины образцов в процессе экспонирования может оказывать значительное влияние на запись интерференционной структуры, так как тепловые эффекты приводят к нелокальности фотоотклика среды ФХ/ПММА [2.6, 2.13, 2.14]. Величина нелокальности определяется величиной изменения температуры ΔT и при регистрации голограмм с высокой пространственной частотой может быть сравнима с периодом голограммы. Таким образом, тепловые эффекты могут приводить к снижению контраста регистрируемой интерференционной структуры.

Литература к части 2

- 2.1. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // Оптический журнал. – 1994. – № 1. – С. 61-70.
- 2.2. Popov, A., et al. Spectrally selective holographic optical elements based on a thick polymer medium with diffusional amplification // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. – 2000. – V. 2. – № 5. – P. 494-499.
- 2.3. Shelby, R.M. Materials for holographic digital data storage // Proceedings of SPIE. – 2000. – V. 4659. – P. 344-360.
- 2.4. Lumeau J. and Lequime M. Localized measurement of the optical thickness of a transparent window: application to the study of the photosensitivity of organic polymers // Appl. Opt. – 2006. – V. 45. – P. 6099–6105.
- 2.5. Kogelnik H. Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings // The Bell System Technical Journal. – 1969. – V. 48. – № 9. – P. 2909-2947.
- 2.6. Manukhin B.G., Chivilikhin S.A., Kuzmina T.B., Andreeva N.V., Materikina D.A., Andreeva O.V. Reversible and irreversible alterations of the optical thickness of PQ/PMMA volume recording media samples. Part 2: mathematical modeling // Applied Optics. – 2018. – V. 57. – № 31. – P. 9406-9413.
- 2.7. Манухин Б.Г., Гусев М.Е., Кучер Д.А., Чивилихин С.А., Андреева О.В. Оптическая диагностика процесса свободной конвекции жидкости // Оптика и спектроскопия. – 2015. – Т. 119. – № 3. – С. 64-69. (Manukhin B.G., Gusev M.E., Kucher D.A., Chivilikhin S.A., Andreeva O.V. Optical diagnostics of the process of free liquid convection // Optics and spectroscopy. – 2015. – V. 119. – № 3. – P. 392-397.)
- 2.8. Russo J. M. and Kostuk R. K. Temperature dependence properties of holographic gratings in phenanthrenquinone doped poly(methyl methacrylate) photopolymers // Appl. Opt.– 2007. – V. 46. – P. 7494–7499.
- 2.9. Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., Черкасов А.С., Гаврилюк Е.Р., Андреев П.В. Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантранином // Оптический журнал. – 2000. – Т. 67. – № 12. – С. 27-33.
- 2.10. Weber M. J. Handbook of Optical Materials. – 2003.
- 2.11. Nikogosyan D. N. Properties of Optical and Laser-Related Materials: A Handbook. – 1997.
- 2.12. Waxler R. M., Horowitz D., Feldman A. Optical and physical parameters of Plexiglas 55 and Lexan // Appl. Opt. – 1979. – V. 18. – P. 101–104.
- 2.13. Вениаминов А.В., Могильный В.В. Голографические полимерные материалы с диффузионным проявлением: принципы, компоновка, исследования и применения // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 115. –

№ 6. – С. 143-167. (Veniaminov A.V., Mahilny U.V. Holographic polymer materials with diffusion development: principles, arrangement, investigation, and applications // Optics and spectroscopy. – 2013. – V. 115. – P. 906-930.)

2.14. Mahilny U. Trofimova A., Nazarov S., Tolstik A., Heintzmann R., Tolstik E. Highly concentrated phenanthrenequinone–polymethylmethacrylate composite for thick reflection holograms recording at 532 nm // Optical Materials Express. – 2016. – V. 6. – № 11. – P. 3427-3437.

Контрольные вопросы по части 2

1. Голограммы какого типа можно регистрировать на образцах материала "Диффен"?
2. Почему при проведении исследований образцов материала "Диффен" предпочтение отдается использованию голограмм пропускающего типа?
3. Назовите основные процессы, сопровождающие взаимодействие актиничного излучения с образцами материала "Диффен".
4. Каковы результаты влияния на параметры готовых голограмм изменений параметров образца в процессе его экспонирования интерференционным полем?

ЧАСТЬ 3. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ЭКСПОНИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛА ДИФФЕН

3.1. Общие положения

Разработка математической модели процесса экспонирования производилась на основе представленного ранее физического механизма. Рассмотрен процесс поглощения излучения молекулами ФХ, который обуславливает преобразование ФХ в ФП (необратимые изменения оптической толщины) и нагрев образца (обратимые изменения оптической толщины).

Исследование процесса взаимодействия актиничного излучения с молекулами ФХ проводится следующим образом:

1. Моделирование процесса фотохимического преобразования ФХ, приводящего к пространственно-временным изменениям концентрации молекул ФХ в процессе экспонирования.

2. Моделирование пространственно-временных изменений температуры образца в процессе экспонирования с учетом изменения концентрации ФХ.

3. Сравнение расчетов с экспериментальными результатами и выбор числовых значений параметров.

4. Теоретическое исследование пространственно-временных изменений концентрации ФХ и температуры образца в процессе экспонирования при варьировании условий проведения экспериментов (в первую очередь толщины образца и плотности мощности излучения).

5. Анализ полученных результатов и их использование для выбора оптимальных условий записи голограмм и интерференционных структур с заданными параметрами.

На рис. 8а представлена схема проведения эксперимента, используемая при построении математической модели. Пучок актиничного излучения падает на образец перпендикулярно его поверхности. Изменение плотности мощности излучения, E , внутри образца описывается законом Бугера, записанном в дифференциальной форме [3.1]

$$\frac{\partial E}{\partial z} = -kE, dE/dz = E(z, r, t), \quad (10)$$

где z – координата в направлении распространения излучения, k – коэффициент поглощения образца.

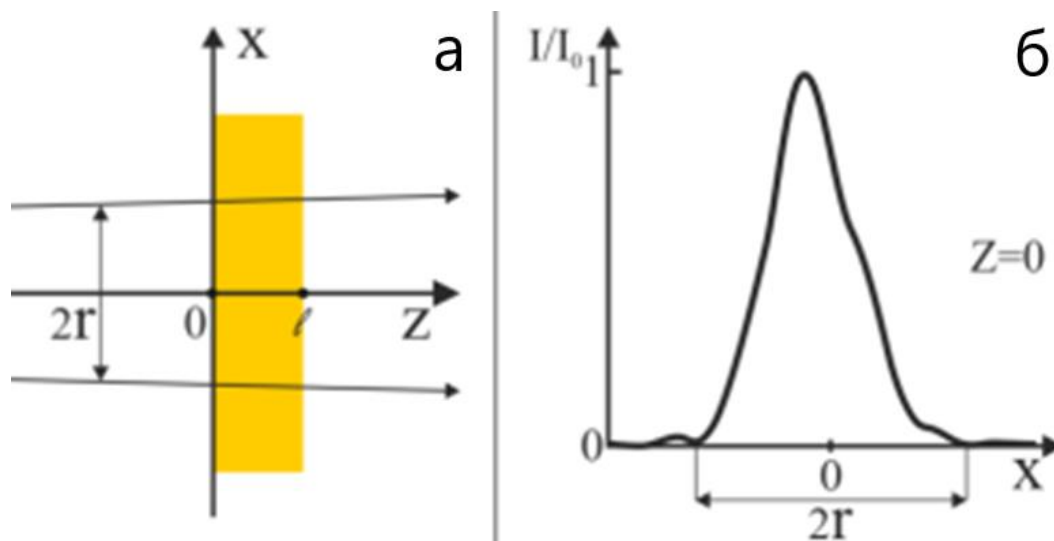


Рисунок 8. Оптическая схема эксперимента (а) и распределение интенсивности в горизонтальном сечении воздействующего пучка на входной поверхности образца (б)

На поверхности образца, перпендикулярной направлению распространения излучения, плотность мощности излучения, E_0 , зависит от радиальной координаты r по закону

$$E|_{z=0} = E_0(r) = E_0(0)\exp(-r^2/r_L^2) = E_0(0)\exp(-\gamma r^2), \quad (11)$$

где γ – коэффициент для согласования зависимости $E_0(r)$ с экспериментальным распределением интенсивности лазерного излучения в горизонтальном сечении (рис. 8б), которое измерено при $z=0$.

При этом полезной на практике характеристикой является также среднее значение плотности мощности воздействующего излучения на входной поверхности образца, $\{E_0(r)\} = P/S$, где P – измеренная интегральная мощность пучка лазерного излучения, S – площадь лазерного пучка, определенная по значению $2r$ между первыми минимумами распределения функции $I(x)$.

В процессе экспонирования плотность мощности излучения, $E(z,r,t)$, в каждой точке внутри образца в каждый момент времени изменяется в соответствии с изменением распределения концентрации ΦX в объеме образца. Поэтому в первую очередь были исследованы пространственно-временные изменения концентрации ΦX в процессе экспонирования.

3.2. Фотоиндуцированное преобразование фенантренхинона

При освещении образца пучком актиничного излучения (см. рис. 8а) величина E при данном значении z и r зависит от коэффициента поглощения, k , который на данной длине волны определяется

концентрацией ФХ. В области $0 < z < l$ его можно определить с помощью соотношения

$$k(z, r, t) = k_1 + (k_0 - k_1) F(z, r, t), \quad (12)$$

где k_0 – значение коэффициента поглощения образца в исходном состоянии до начала экспонирования (при начальной концентрации фенантренхинона), k_1 – значение коэффициента поглощения образца при полном преобразовании фенантренхинона в фотопродукт, F – концентрация фенантренхинона в рассматриваемый момент процесса экспонирования, отнесенная к начальному значению концентрации ФХ. В начальный момент времени экспонирования $F = 1$, а $k = k_0$; при полном преобразовании ФХ в ФП $F = 0$, а $k = k_1$. Кинетику фотохимической реакции перехода фенантренхинона в фотопродукт в процессе воздействия излучения запишем в виде [3.2]

$$\frac{\partial F}{\partial t} = -\kappa E(z, r, t) F(z, r, t), \quad (13)$$

где κ (каппа) – константа скорости реакции, t – время экспонирования, E – плотность мощности излучения в данной точке образца в данный момент времени. Константа скорости фотохимической реакции определяется сечением поглощения молекулы фенантренхинона и квантовым выходом реакции [3.3].

Явная аналитическая зависимость $F(t)$ может быть получена только для пространственной области вблизи входной поверхности образца ($z \sim 0$) там, где величину E можно считать постоянной, то есть $E(z) \sim E_0$. Тогда

$$F(t) = \exp(-\kappa E_0 t). \quad (14)$$

В общем случае для решения системы уравнений (10) и (12) выразим E из (10) и подставим в (12). Тогда получаем

$$\frac{\partial^2 \ln F}{\partial z \partial t} + \left[k_1 \frac{\partial \ln F}{\partial t} + (k_0 - k_1) \frac{\partial F}{\partial t} \right] = 0. \quad (15)$$

Интегрируя (15) по времени, находим

$$\frac{\partial F}{\partial z} = F[(k_0 - k_1)(1 - F) - k_1 \ln F]. \quad (16)$$

Интегрируя (16) по z при фиксированном z с учетом (13), получаем окончательно

$$z = \int_{\exp(-\kappa E_0 t)}^F \frac{d\tilde{F}}{\tilde{F}[(k_0 - k_1)(1 - \tilde{F}) - k_1 \ln \tilde{F}]}. \quad (17)$$

Выражение (16) представляет собой уравнение, позволяющее выразить относительную концентрацию молекул ФХ в данный момент времени в данной точке образца, F , через координату z и время экспозиции t .

Дифференцируя (17) по времени и используя (10), получаем выражение, связывающее величины E и F

$$E = E_0 \frac{(k_0 - k_1)(1 - F) - k_1 \ln F}{(k_0 - k_1)(1 - e^{-\kappa E_0 t}) + k_1 \kappa E_0 t}. \quad (18)$$

Процесс фотоиндуцированного преобразования ФХ в ФП, определяемый уравнением (13), ведет к увеличению пропускания образца (обесцвечиванию образца) в видимой области спектра в соответствии с различием спектров поглощения ФХ и ФП (рис. 1). Пропускание образца, τ , является параметром, который измеряется экспериментально и характеризует коэффициент поглощения образца в данный момент времени. До начала экспонирования $\tau_0 = \exp(-k_0 \times l)$, после полного преобразования ФХ в ФП $\tau_1 = \exp(-k_1 \times l)$. Измеренные значения пропускания в каждый момент времени определяются усредненным по толщине образца значением коэффициента поглощения k . В то же время в период воздействия излучения обесцвечивание образца идет последовательно от его входной поверхности ($z = 0$) до выходной поверхности ($z = l$). Движение "фронта" обесцвечивания по толщине образца определяется условиями эксперимента. Образец считается обесцвеченным, если дальнейшее экспонирование практически не приводит к изменению пропускания). Время достижения этого состояния будем называть «характерным временем распространения фронта обесцвечивания» - $t_{\text{хар}}$. Величина $t_{\text{хар}}$ связывает параметры воздействующего излучения (длина волны и плотность мощности) с параметрами образца (коэффициент поглощения, k_0 и k_1 ; константа скорости фотохимической реакции, κ ; толщина образца, l) и является важной характеристикой процесса экспонирования, которая используется при интерпретации результатов теоретического исследования.

3.3. Фотоиндуцированный нагрев образца

Нагрев образца в процессе экспонирования приводит к изменению его показателя преломления и геометрических размеров и описывается уравнением теплопроводности

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_T \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q, \quad (19)$$

где T – температура, c , ρ и λ_T – удельная теплоёмкость, плотность и коэффициент теплопроводности образца, $Q = -\frac{\partial E}{\partial z}$ – плотность мощности, выделяемая источником излучения.

Начальное условие и граничные условия к уравнению (19) имеют вид

$$\begin{aligned} T|_{t=0} = T_0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad T|_{r \rightarrow \infty} = T_0, \\ \lambda_T \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = \alpha_T (T|_{z=0} - T_0), \quad \lambda_T \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=l} = -\alpha_T (T|_{z=l} - T_0), \end{aligned} \quad (20)$$

где α_T – коэффициент конвективного теплообмена между образцом и окружающей средой, l – толщина образца, T_0 – температура окружающей среды и температура образца до начала экспонирования.

Температура образца, измеренная экспериментально, определяется суммарным ИК излучением пространственных областей образца, имеющих разную температуру.

Время выравнивания температуры образца (время распространения теплового фронта, $t_{\text{темп}}$) является важным параметром, который используется при интерпретации результатов теоретического исследования влияния тепловых эффектов на параметры регистрируемых интерференционных структур.

3.4. Численное моделирование

Проведение расчетов производилось путем интегрирования системы уравнений (10), (12), (18) с использованием параметров, значения которых определялись следующим образом:

1. Исходя из условий проведения экспериментов: длина волны излучения, λ ; средняя плотность мощности излучения, E ; толщина образца, l ; состав образцов ФХ – 0,6%, ПММА – 99,4%; коэффициенты поглощения излучения k_0 и k_1 , определяемые по измеренным значениям пропускания образца известной толщины в исходном состоянии (k_0) и в обесцвеченном состоянии (k_1).

2. На основе табличных (справочных) значений параметров ПММА, составляющего основную массу образцов, которые приведены в виде интервала значений для ρ , c , λ_T [3.4] и α_T . [3.5].

3. Величины из интервала табличных значений параметров, а также значение константы скорости фотохимической реакции, k , были выбраны на основе согласования расчетных и экспериментальных зависимостей от времени экспонирования изменения температуры $\Delta T(t)$ и пропускания $\tau(t)$ образца.

Основные изменения оптической толщины образца при экспонировании, обусловленные как изменением температуры, так и преобразованием ФХ в ФП происходят в области экспозиций $0 < N < 5$ Дж/см² (см. рис. 9а). Согласование расчетных зависимостей с экспериментальными, выбор и уточнение параметров моделирования, включая константу фотохимической реакции, производилось в области оптимальных экспозиций, $0 < N_{\text{опт}} < 3$ Дж/см², которая, как правило, используется при записи голограмм. На рис. 9б приведены результаты расчетов, которые совпадают с экспериментальными данными в пределах экспериментальных погрешностей.

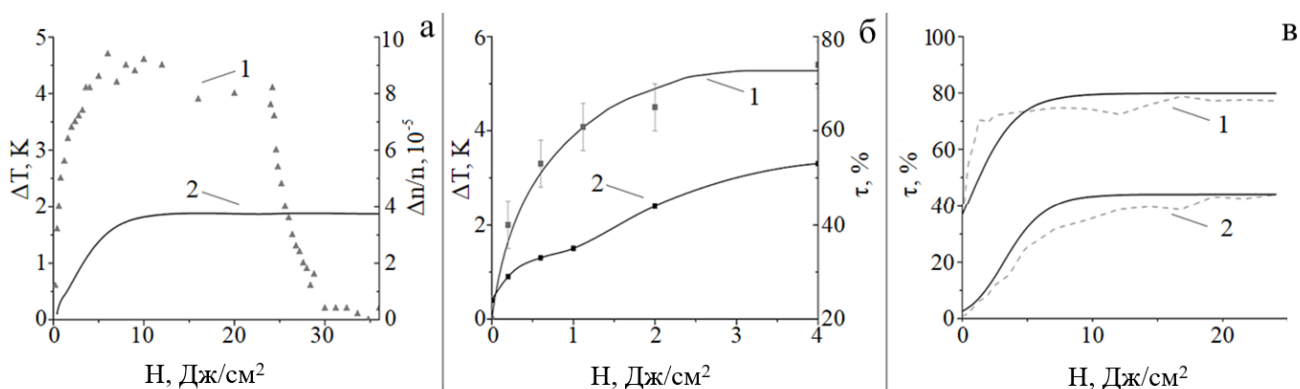


Рисунок 9. а - Экспозиционные зависимости изменения температуры образца (кривая 1) и фотоиндуцируемых (необратимых) изменений показателя преломления (кривая 2); б - Изменения температуры, ΔT (кривая 1), и пропускания, τ (кривая 2) в центре области воздействия излучения образца толщиной 2,6 мм в процессе экспонирования излучением $\lambda = 473$ нм и плотностью мощности $E = 40$ мВт/см²: сплошные линии - результаты моделирования, точки - экспериментальные данные. в - Сравнение расчетных (сплошные кривые) и экспериментальных (пунктир) зависимостей пропускания образцов ФХ/ПММА разной толщины и разных синтезов: толщина образцов 0,70 мм (1) и 2,6 мм (2)

Проверка корректности выбранных численных значений параметров, (в первую очередь параметра k , который определяется как квантовым выходом реакции, так и сечением поглощения) была проведена с

использованием образцов, синтезированных в разное время и имеющих разную толщину. Как видно из приведенных на рис. 9в данных, экспозиционная зависимость пропускания образцов различной толщины, рассчитанная с использованием выбранных параметров, адекватно описывает экспериментальное поведение образцов разной толщины в широком диапазоне экспозиций $0 < H < 20$ Дж/см².

Совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей позволяет применять данную модель для проведения расчетов с использованием выбранных числовых значений и параметров ПММА: $\rho = 1.18 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, $c = 1.266 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$, $\lambda_T = 0.2 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$, $\alpha_T = 10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$, а также значения константы фотохимической реакции $\kappa = 1.66 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{Дж}$.

Литература к части 3

- 3.1. Chandrasekhar S. Radiative Transfer. – Oxford University Press, 1950.
- 3.2. Mahilny U. Trofimova A., Nazarov S., Tolstik A., Heintzmann R., Tolstik E. Highly concentrated phenanthrenequinone–polymethylmethacrylate composite for thick reflection holograms recording at 532 nm // Optical Materials Express. – 2016. – V. 6. – № 11. – P. 3427-3437.
- 3.3. Шелехов Н.С., Попов А.П., Бандюк О.В., Ребезов А.О., Лашков Г.И. Реакция восстановления фенантренина в фотохимически отбеливаемом материале "Реоксан" // ЖНиПФиК. – 1984. – Т. 31. – № 1. – С. 14-19.
- 3.4. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. Физические величины. Справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
- 3.5. Кутателадзе С.С. Основы конвективного теплообмена. – М.: Атомиздат, 1979.

Контрольные вопросы по части 3

1. Назовите основные положения математической модели процесса экспонирования образцов материала "Диффен", которая используется в теоретическом исследовании этого процесса.
2. Каким образом осуществляется подбор параметров при проведении численного моделирования процесса экспонирования образцов материала "Диффен"?
3. Какие параметры были использованы для сравнения экспериментальных результатов с числовыми расчетами, выполненными по разработанной модели?

ЧАСТЬ 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСПОНИРОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛА ДИФФЕН

4.1. Пространственно-временные изменения концентрации ФХ при экспонировании образцов ФХ/ПММА

При экспонировании образцов ФХ/ПММА происходит фотоиндуцированное преобразование ФХ в ФП, которое приводит к пространственно-временным изменениям концентрации ФХ. Кинетику фотохимической реакции преобразования ФХ в ФП в общем случае описывает формула (12), а вблизи входной поверхности образца, где $E(z) \sim E_0$, формула (14). Результаты численных расчетов с использованием формул (12) и (14) приведены на рис. 10а в форме экспозиционной зависимости функции $F(r,z)$ для пространственных областей образца, расположенных на разном расстоянии, z , от его входной поверхности в центре области воздействия излучения ($r = 0$).

Будем полагать, что область образца от 0 до z считается обесцвеченной, если в ФП преобразовано 90% исходных молекул ФХ, то есть в данный момент времени экспонирования $F(r,z) \leq 0,1$ (штрих на рис. 10а). Пересечение штриховой линии со сплошной кривой $F(t)$ определяет при средней плотности мощности воздействующего излучения, $E_0 = 40$ мДж/см², характерное время обесцвечивания, $(\Delta t)_{bl}$, образцов толщины $l = z$, приведенное в таблице 7.

Таблица 7. Характерное время обесцвечивания образцов ФХ/ПММА, $(\Delta t)_{bl}$, и установления стационарного поля температуры, $(\Delta t)_T$, в направлении воздействия излучения (вдоль оси z)

z , мм	0,01	0,1	1,0	2,0	2,6	3,0	4,0	5,0
$(\Delta t)_{bl}$, с	50	50	100	150	200	240	360	500
$(\Delta t)_T$, с	0,036	0,36	3,6	14,5	24,4	32,5		90

Зависимость $(\Delta t)_{bl}$ от толщины образца, l , рассчитанная при разных значениях E_0 , показана на рис. 10б.

Как видно из приведенных данных, обесцвечивание образца даже на его входной поверхности (при $z \sim 0$) не происходит мгновенно, а имеет определенный индукционный период, $(\Delta t)_{инд}$. Величина индукционного периода может быть определена по ф.(14), где $F = \exp(-\kappa E_0 t_{инд}) = 0.1$, то есть

$$t_{инд} = \ln 10 / (\kappa E_0). \quad (21)$$

Таким образом, индукционный период зависит от E_0 и κ . Расчеты зависимости $t_{\text{инд}}(E_0)$ при различных значениях константы скорости реакции, κ , выполненные по формуле (12), приведены на рис. 10в, который демонстрирует, что для снижения индукционного периода (что важно для практики) необходимо стремиться к увеличению κ и E_0 .

Результаты расчетов, представленные на рис. 10а,б,в, позволяют:

- сделать вывод о том, что преобразование ФХ в ФП не происходит мгновенно, а имеет определенный индукционный период, который можно оценить, если известны значения κ и E_0 .
- рассчитать время полного преобразования ФХ в ФП в заданном объеме образца (характерное время обесцвечивания образца) при известных условиях проведения эксперимента.

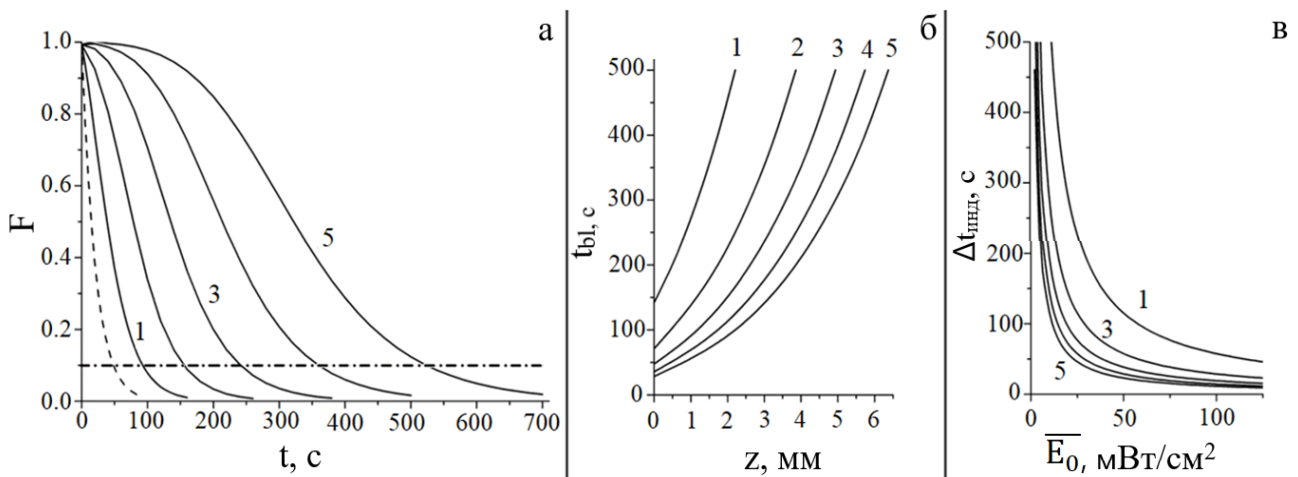


Рисунок 10. а - Экспозиционная зависимость изменений относительной концентрации фенантренина, F , при $r = 0$ (в центре области воздействия излучения) для образцов различной толщины при $E_0 = 40$ мВт/см². Пунктир при $F = 0,1$ определяет фронт обесцвечивания. б - Время распространения фронта обесцвечивания в объеме образца ФХ/ПММА вдоль оси z при разных значениях E_0 : 1 - 12,5; 2 - 25; 3 - 37,5; 4 - 50; 5 - 62,5 мВт/см². в - Индукционный период обесцвечивания, $t_{\text{инд}}$, молекул ФХ на входной поверхности образца ФХ/ПММА в зависимости от E_0 при разных значениях константы фотохимической реакции, $\kappa = (1,2,3,4,5) \times 10^{-5}$ м²/Дж, в соответствии с номером кривой

4.2. Пространственно-временные изменения температуры образцов ФХ/ПММА при экспонировании

Проведенный анализ пространственно-временных изменений концентрации молекул ФХ в объеме образца позволяет произвести расчеты

пространственно-временных изменений температуры образца, ΔT , при его экспонировании излучением различной плотности мощности (с длиной волны $\lambda = 473$ нм).

Расчеты производились по ф.(10) с использованием исходных значений параметров и результатов раздела 3.2. Используемая область экспозиций ($0 < H < 4 \text{ Дж/см}^2$) соответствовала области изменений температуры от 0 до максимального значения, ΔT_{max} ($0 < \Delta T < \Delta T_{\text{max}}$).

На рис. 11а,б, приведены расчеты экспозиционной зависимости изменения температуры, $\Delta T(H)$, образцов ФХ/ПММА при варьировании толщины образца и плотности мощности воздействующего излучения. Изменение именно этих условий необходимо учитывать в экспериментах по записи голограмм с заданными параметрами.

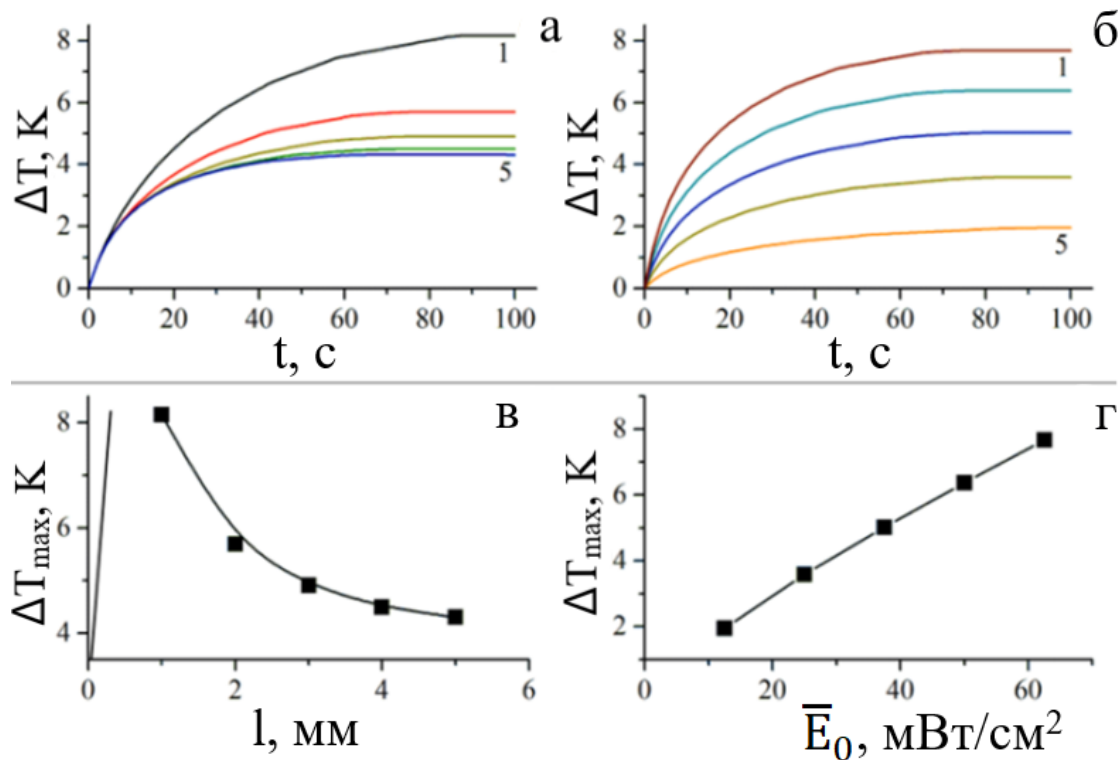


Рисунок 11. Результаты моделирования изменений температуры образца, ΔT , в центре области воздействия (при $x=0$) в процессе экспонирования при $0 < t < 100$ с (а,б) и при $t = 100$ с (в,г) при варьировании условий проведения эксперимента

По данным рис. 11а,б построена зависимость ΔT_{max} от толщины образца - $\Delta T_{\text{max}}(l)$ при $E_0 = 40 \text{ мВт/см}$ (рис. 11в) и зависимость $\Delta T_{\text{max}}(E_0)$ при толщине образца 2,6 мм. (рис. 11г). Практически линейная зависимость $\Delta T_{\text{max}}(E_0)$ при определенной толщине образца ожидаема. В то же время обращает на себя внимание сугубо нелинейная зависимость $\Delta T_{\text{max}}(l)$,

имеющая максимум при $l \sim 0,5$ мм. Причем в области практического использования блочных образцов ФХ/ПММА ($l \geq 1$ мм) при увеличении толщины образца наблюдается значительное снижение значения ΔT_{\max} . Наличие ярко выраженного максимума зависимости $\Delta T(l)$ можно объяснить следующим образом: в области $z \sim 0$ увеличение ΔT связано с увеличением количества молекул ФХ, которые поглотили излучение, обеспечили нагрев образца, но при этом не обесцветились; к снижению температуры при экспонировании образцов приводит тот факт, что нагрев образца и его обесцвечивание происходит последовательно по толщине образца, но с различной скоростью.

В таблице 7 приведены значения характерного времени обесцвечивания и характерного времени выравнивания температуры в объеме образца при разных значениях координаты z . (Характерное время выравнивания температуры, $(\Delta t)_T$, оценивалось по известной формуле - как l^2/z). Как видно из данных таблицы 7, тепловой фронт распространяется по толщине образца существенно быстрее, чем фронт обесцвечивания, то есть нагретая область образца, которая определяет повышение температуры всего образца, существенно меньше обесцвеченной области (энергия излучения, поглощенная у входной поверхности образца, распространяется по толщине всего образца, включая те области, куда не дошел фронт обесцвечивания), что и объясняет характер зависимости $\Delta T_{\max}(l)$. Следует отметить, что в пространственной области, определяемой периодом регистрируемой интерференционной структуры (менее 0,1 мм), время распространения теплового фронта на 2-3 порядка превышает как индукционный период преобразования ФХ в ФП, так и характерное время обесцвечивания образцов любой толщины, что позволяет при рассмотрении тепловых эффектов не учитывать пространственную модуляцию воздействующего светового поля, то есть производить тепловые расчеты с использованием плотности мощности воздействующего излучения усредненной по соответствующей макрообласти.

4.3. Тепловая нелокальность отклика среды ФХ/ПММА на воздействие излучения

Результаты расчетов пространственно-временных изменений температуры образца при его экспонировании представлены на рис. 12а в виде зависимости максимально достижимых изменений температуры образцов различной толщины от плотности мощности воздействующего излучения $\Delta T_{\max}(E_0)$. Данные рис. 12а удобны для практического использования, так как позволяют определить ΔT_{\max} при известных

значениях толщины образца и плотности мощности воздействующего излучения.

Увеличение температуры образца при экспонировании приводит к соответствующему изменению его линейных размеров, а именно $\Delta l/l = \alpha \times \Delta T$, где α - температурный коэффициент линейного расширения образца. При этом максимальное изменение толщины образца, Δl_{\max} , обусловленное изменением температуры, определяется следующим образом

$$\Delta l_{\max} = \Delta T_{\max} \times \alpha \times l. \quad (22)$$

Зависимость Δl_{\max} от E_0 для образцов разной толщины, приведенная на рис. 12б, показывает, что увеличение толщины образца за счет нагрева при экспонировании определяется условиями эксперимента, E_0 и l , и может составлять несколько мкм. Таким образом, после окончания экспонирования (при отсутствии тепловых эффектов) местоположение (position - location) молекулы ФП не соответствует местоположению исходной молекулы ФХ, что ведет к нелокальности фотоотклика регистрирующей среды за счет нагрева образца при экспонировании. Тепловая нелокальность фотоотклика обозначается как δl_T , что и будем использовать в дальнейшем рассмотрении. Максимальное повышение температуры образца при экспонировании, ΔT_{\max} , определяет максимальное изменение линейных размеров образца, Δl_{\max} , следовательно, и максимальную величину тепловой нелокальности фотоотклика, то есть $(\delta l_T)_{\max} = \Delta l_{\max}$.

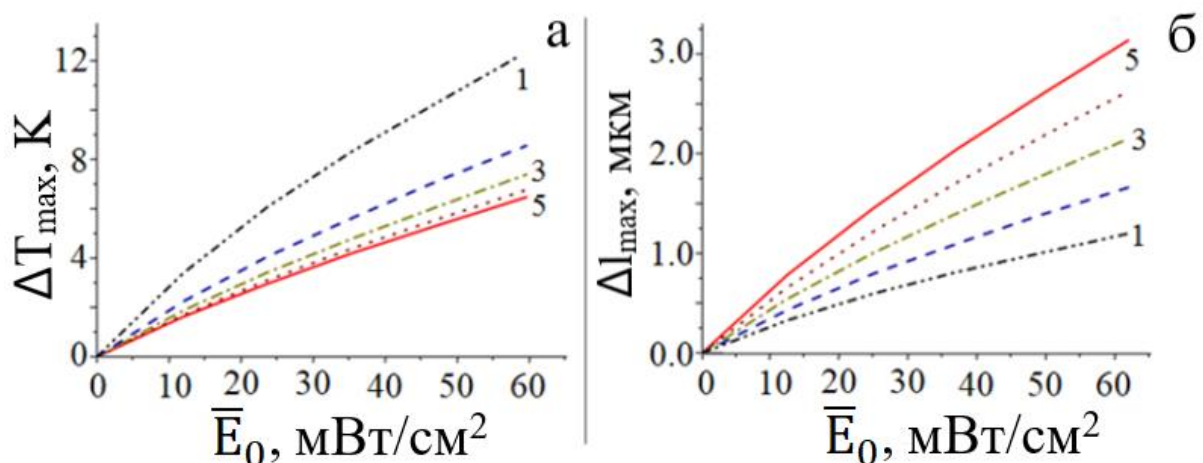


Рисунок 12. Максимальное изменение температуры, ΔT_{\max} (а) и максимальное изменение толщины, Δl_{\max} (б), образцов ФХ/ПММА разной толщины l ($1 < l < 5$) при варьировании плотности мощности воздействующего излучения, E_0 , с длиной волны 473 нм

Вопросы нелокальности фотоотклика полимерных сред с ФХ обсуждались в ряде работ [4.1-4.5], в которых рассмотрение параметров нелокальности связано, как правило, с диффузией и движением макромолекул, участвующих в процессе получения голограмм, а также с изменением геометрических размеров образца в процессе фотополимеризации остаточного мономера. Величина нелокальности без учета тепловых эффектов была оценена в работе [4.2] и составляла 35 нм и 70 нм. Приведенные на рис. 12б результаты расчета демонстрируют тот факт, что в ряде практических ситуаций «тепловая нелокальность фотоотклика» может быть существенно выше, чем указанные десятки нм.

4.4. Тепловые эффекты при записи голограмм на образцах ФХ/ПММА

При обсуждении тепловых эффектов тепловое поле, которое сопровождает запись голограмм, и вызывает обратимые изменения геометрических размеров образца и его среднего показателя преломления, можно считать немодулированным, так как тепловая решетка, образующаяся одновременно с решеткой изменения показателя преломления, при пространственной частоте регистрируемой интерференционной структуры менее 10 мм^{-1} деградирует в течение долей секунды (см. табл. 7), что существенно меньше времени экспонирования образцов ФХ/ПММА (как правило, время экспонирования не менее секунд, а в большинстве случаев десятки и даже сотни секунд).

В то же время пространственная структура готовой голограммы регистрируется в виде необратимых пространственно модулированных изменений показателя преломления образца. Тепловая нелокальность фотоотклика приводит к тому, что пространственное распределение молекул фотопродукта в готовой голограмме, обеспечивающих модуляцию показателя преломления, не будет соответствовать структуре регистрируемого волнового поля, что приведет к деформации интерференционной структуры и снижению ее контраста вплоть до нуля.

Проведенные расчеты позволяют оценить величину максимально возможного смещения молекулы ФП, обусловленную нагревом образца при экспонировании, сопоставить это смещение с характерным периодом регистрируемой интерференционной структуры и оценить степень негативного влияния тепловой нелокальности фотоотклика на параметры голограммы.

Алгоритм предварительного рассмотрения условий проведения эксперимента с целью оценки величины нелокальности и выяснения необходимости учета этого фактора – следующий:

1. Определяем исходные данные проведения конкретного эксперимента

- Длина волны воздействующего излучения: λ
- Период записываемой интерференционной картины: d
- Толщина используемого образца: l
- Требуемая оптимальная экспозиция: $N_{\text{опт}} = E_0 \times t$

2. По заданным значениям $N_{\text{опт}}$ оцениваем интервал значений E_0 и t , в пределах которого возможно варьирование этих величин в эксперименте.

3. Находим значение ΔI_{max} , соответствующее значению E_0 из данного интервала.

4. Анализируем ситуацию, выбирая значения l , E_0 , t таким образом, чтобы $\Delta I_{\text{max}} < d_{\text{хар}}$. При этом необходимо учитывать, чтобы время экспонирования не превышало возможности стенда по стабилизации интерференционной картины. Определенное таким образом время экспонирования образца необходимо сопоставить с возможностями установки и при необходимости провести дальнейшие мероприятия по оптимизации условий проведения эксперимента по записи голограмм с заданными параметрами.

5. Для снижения температурных эффектов можно использовать методы, описанные в следующем разделе. Дальнейшие мероприятия могут относиться к увеличению стабильности установки для обеспечения требуемой длительности экспонирования и к снижению ΔT_{max} в самом образце за счет мероприятий, которые будут обсуждаться в следующем разделе.

Детальное рассмотрение тепловой нелокальности фотоотклика необходимо проводить с учетом всех факторов, которые в данной ситуации могут оказывать влияние, в том числе и изменение положения в пространстве самого образца за счет системы его крепления в оптической схеме.

Влияние «тепловой» нелокальности в первую очередь следует учитывать при получении высокоселективных, в том числе отражательных, голограмм и при записи голограмм сложных волновых полей с широким пространственно-частотным спектром.

4.5. Пути снижения температурных эффектов при экспонировании образцов ФХ/ПММА

Представленные расчеты позволяют наметить пути снижения негативных воздействий, обусловленных нагревом образца в процессе его экспонирования.

1. Использование защитных элементов в виде прозрачных плоскопараллельных пластин, по форме образцов, из силикатного стекла или ПММА, между которыми зажимается образец при его экспонировании. Защитные силикатные стекла были использованы при проведении экспериментов на образцах ФХ/ПММА в работах [4.6-4.7] и ряде других экспериментов для обеспечения механической стабильности образцов в процессе экспонирования. Как показали проведенные эксперименты, кроме обеспечения механической стабильности, защитные стекла обеспечивают снижение температуры образца в процессе экспонирования. В таблице 8 представлены экспериментальные и рассчитанные по данной модели значения ΔT_{\max} при освещении образца толщиной 2,6 мм излучением 473 нм (плотность мощности 40 мДж/см) в свободном состоянии (строка 1) и при использовании с двух сторон образца защитных силикатных стекол толщиной 2,3 мм (строка 2). Как видно в пределах экспериментальных погрешностей наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных.

Таблица 8. Величина максимального повышения температуры, ΔT_{\max} , образца ФХ/ПММА толщиной 2,6 мм в разных условиях экспонирования, измеренная экспериментально и рассчитанная с использованием разработанной модели: 1 - в свободном состоянии в воздушной среде; 2, 3 - при использовании двух защитных пластин толщиной по 2,3 мм из силикатного стекла (2) и ПММА (3). Воздействующее излучение 473 нм с плотностью мощности 40 мВт/см²

№ п/п	Условия Экспонирования	ΔT_{\max}	
		Эксперимент	Расчет
1	В свободном состоянии	5,5±1,0	5,0
2	Защитные силикатные стекла	1,0±0,5	1,2
3	Защитные пластины ПММА	-	3,5

При использовании защитных пластин из ПММА, как показали расчеты (строка 3), эффект уменьшения ΔT_{\max} проявляется значительно меньше, чем при использовании пластин из силикатного стекла. Тем не менее, факт снижения ΔT_{\max} с помощью пластин из ПММА можно использовать, формируя рабочий образец из нескольких слоев ПММА, из которых только часть слоев ПММА содержит ФХ: например, один рабочий слой ФХ/ПММА, обеспечивающий запись голограммы с требуемыми параметрами, и два наружных слоя ПММА, обеспечивающие теплоотвод. Поскольку ПММА является основой как рабочего слоя, так и защитных

слоев, образец имеет высокую устойчивость как к механическим воздействиям, так и к изменению внешних условий. Создание образца ФХ/ПММА со слоями ПММА без ФХ было использовано в работе [4.8] для аподизации контуров селективности регистрируемых голограмм.

2. При планировании экспериментов имеется возможность манипулировать толщиной образца, используя для уменьшения ΔT_{\max} образец с большей толщиной, либо формируя образец таким образом, чтобы рабочая часть образца, на которой записывается голограмма, имела нужную толщину, обеспечивающую заданные параметры голограммных оптических элементов (ГОЭ), в то время как нерабочая часть образца имела толщину, обеспечивающую необходимую величину теплоотвода. Такой метод был использован при изготовлении спектрального селектора на образце материала Реоксан [4.9] (основой которого является полимер ПММА) для обеспечения механической стабильности образцов в процессе изготовления и эксплуатации ГОЭ. Образцы изготавливались в форме, очень напоминающей форму эритроцита – при диаметре 50 мм центральная рабочая часть имела толщину 1 мм, а края – около 5 мм.

3. Как было установлено, необратимые изменения оптической толщины образца ФХ/ПММА, обеспечивающие запись информации, приводят к увеличению оптической толщины в спектральной области $\lambda \geq 530$ нм. В то же время тепловые эффекты ведут к ее уменьшению, независимо от длины волны наблюдения. Эту ситуацию можно использовать следующим образом: при данном значении экспозиции, H , подбором условий проведения эксперимента обеспечить в процессе экспонирования образца либо неизменность среднего показателя преломления, либо оптической толщины образца.

Литература к части 4

4.1. Veniaminov A.V., Sedunov Yu. N. Diffusion of phenanthrenequinone in poly (methyl methacrylate): Holographic measurements // Polym. Sci. Ser. A. – 1996. – V. 38. – P. 59-63.

4.2. Tolstik E., Kashin O., Matusevich A., Matusevich V., Kowarschik R., Matusevich Y. I., Krul L. P. Non-local response in glass-like polymer storage materials based on poly (methylmethacrylate) with distributed phenanthrenequinone // Opt. Express. – 2008. – V. 16. – № 15. – P. 11253-11258.

4.3. Guo J., Gleeson M.R., Liu S., Sheridan J. T. Non-local spatial frequency response of photopolymer materials containing chain transfer agents: I. Theoretical modelling // J. Opt. – 2011. – V. 13. – № 9. – P. 095601.

4.4. Qi Y., Tolstik E., Li H., Guo J., Gleeson M. R., Matusevich V., Kowarschik R., Sheridan J. T. Study of PQ/PMMA photopolymer. Part 2: experimental results // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2013. – V. 30. – № 12. – P. 3308-3315.

4.5. Вениаминов А.В., Могильный В.В. Голографические полимерные материалы с диффузионным проявлением: принципы, компоновка, исследования и применения // *Оптика и спектроскопия.* – 2013. – Т. 115. – № 6. – С. 143-167. (Veniaminov A.V., Mahilny U.V. Holographic polymer materials with diffusion development: principles, arrangement, investigation, and applications // *Optics and spectroscopy.* – 2013. – V. 115. – P. 906-930.)

4.6. Manukhin B.G., Chivilikhin S.A., Schelkanova I.J., Andreeva N.V., Materikina D.A., Andreeva O.V. Reversible and irreversible alterations of the optical thickness of PQ/PMMA volume recording media samples. Part I: Experiment // *Applied Optics.* – 2017. – V. 56. – № 26. – P. 7351-7357.

4.7. Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., Черкасов А.С., Гаврилюк Е.Р., Андреев П.В. Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантренхином // *Оптический журнал.* – 2000. – Т. 67. – № 12. – С. 27-33.

4.8. Popov A.P., Veniaminov A.V., Sedunov Y. N. Photochemical and diffusional apodization of thick phase holograms // *Optics Communications.* – 1994. – V. 110. – № 1-2. – P. 18-22.

4.9. Суханов В.И., Ащеулов Ю.В., Петников А.Е., Лашков Г.И. Трехмерная голограмма на реоксане как узкополосный спектральный фильтр // *Письма в ЖТФ.* – 1984. – Т. 10. – № 15. – С. 925-928. (Sukhanov V.I., Ascheulov J.V., Petnikov A.E., Lashkov G.I. Three dimensional hologram on reoxan as narrow band spectral selector // *Sov. Tech. Phys. Lett.* – 1984. – V. 10. – P. 387.)

Контрольные вопросы по части 4

1. При воздействии актиничного излучения какие изменения оптических параметров происходят по глубине образца на разных расстояниях от входной поверхности образца?

2. Что такое "фронт обесцвечивания" и как этот термин связан с термином "характерное время обесцвечивания"?

3. Как отличается при воздействии излучения "время установления стационарного поля температуры" от "характерного времени обесцвечивания образца"?

4. В чем состоит главная неприятность наличия тепловых эффектов при записи голограмм на образцах полимерного материала ФХ/ПММА?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение хочется вспомнить и процитировать слова выдающегося русского ученого, лауреата Нобелевской премии, создателя учения о высшей нервной деятельности Ивана Петровича Павлова, которые можно отнести к истории всякого научного исследования, расширяющего наши знания об окружающем мире: "Как и во всякой истории тут было и есть много ошибок, неточных наблюдений, неправильно поставленных опытов, недостаточно обоснованных выводов; но зато и много поучительных случаев, как многое из этого было избегнуто и поправлено, а в целом происходило непрерывающееся накопление научной истины".

Надеемся, что материал, изложенный в данном пособии, будет способствовать накоплению научной истины, а также стимулировать повышение интереса к проведению исследований и накоплению знаний в такой необъятной и мультидисциплинарной сфере деятельности, как взаимодействие излучения с веществом. Практическое использование и применение этих знаний очень важно и востребовано при разработке и создании светочувствительных материалов широкого ассортимента для голографии и смежных научно-технических областей...

Андреева Ольга Владимировна
Андреева Наталья Владимировна
Быков Егор Павлович

**Физические основы и специфические особенности
процессов записи и считывания объемных голограмм при
использовании полимерного материала "Диффен"**

Учебное пособие

В авторской редакции
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО
Зав. РИО Н.Ф. Гусарова
Подписано к печати
Заказ №
Тираж
Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А