

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	12
ВСТУП.....	13
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	17
1.1 Голографічний запис на фотополімерних композиціях.....	17
1.2 Голографічне формування структур полімер-НЧ.....	19
1.3 Полімеризація та дифузійний перерозподіл компонентів як механізм голографічного запису у фотополімерах.....	21
1.3.1. Радикальна фотополімеризація, загальні відомості та визначення.....	21
1.3.2. Зміна оптичних характеристик ФПК при полімеризації.....	26
1.3.3. Роль дифузії у формуванні голограм.....	29
1.4 Фазова структура голограми.....	34
1.5 Голографічний запис ґраток полімер – НЧ срібла.....	37
РОЗДІЛ 2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	46
2.1 Підготовка фотокомпозиції.....	46
2.2 Формування реєструючого шару.....	47
2.3 Стандартний метод запису 1D структур. Експериментальна установка.....	49
РОЗДІЛ 3. ФОРМУВАННЯ 2D СТРУКТУР.....	53
3.1 Розрахунок розподілу інтенсивності при багатопроменевій інтерференції.....	53
3.2 Розрахунок двовимірних структур.....	54
3.3 Оптимізація експериментальної установки.....	55
3.4 Оптимізація роботи ПМС в голографічній схемі.....	58
3.5 Формування двовимірних структур в експерименті.....	61

РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР.....	64
4.1 Механізм утворення НЧ срібла.....	64
4.2 Структура об'ємних ґраток полімер – НЧ срібла.....	66
4.3 Приклади використання ґраток з НЧ срібла.....	70
4.3.1 Дифракційні оптичні елементи.....	70
4.3.2 Лазерні властивості наноструктур.....	72
ВИСНОВКИ.....	76
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	78

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

Скорочення, термін, позначення	Пояснення
НЧ	Наночастинки
1D–3D	розмірність структури
ПЗ	Полімеризаційноздатний
ФНК	фотополімерні нанокompозити
R	молекула фотоініціатора
M, Мон	Мономер
n	показник заломлення
НК, NC	нейтральна компонента
n_1	амплітуда модуляції показника заломлення
n_1^{\max}	максимальна амплітуда модуляції показника заломлення
η , ДЕ	дифракційна ефективність
S	світлочутливість
S^{-1}	експозиційна світлочутливість
λ_r	довжина хвилі, на якій відбувається запис ґраток
λ_t	довжина хвилі тестуючого випромінювання
Λ	період ґратки
Ω	кут сходження пучків, що записують ґратку
I	інтенсивність світлового поля
OL	оптичні втрати
d	товщина реєструючого шару (ґратки)
θ_b	внутрішній кут Бреґа
$C_{HЧ}$	концентрація НЧ
σ	усадка середовища
v	об'ємна частка
t_{pre}	час предполімеризації
CQ	камфорхінон
КМ	кетон Міхлера
D	оптична густина
SP	поверхневі плазмони
τ_p, τ_{dif}	характерні часи полімеризації і дифузійного масопереносу
PЗЗ	розподілений зворотний зв'язок
ПМС	просторовий модулятор світла

ВСТУП

Двовимірні (2D) періодичні фотонно-кристалічні структури на основі полімерів привертали велику увагу дослідників в останні роки, завдяки їх потенційному використанню в якості сучасної елементної бази квантової і оптоелектроніки.

Періодичні структури, утворені наночастинками (НЧ), впорядкованими у полімерній матриці, та методи їх одержання на сьогоднішній день є предметом широких наукових досліджень. Інтерес до таких систем зумовлений рядом причин. Головним є те, що НЧ металів, оксидів металів, напівпровідників, які використовуються для виготовлення таких структур, характеризуються специфічними властивостями (нелінійно-оптичними, люмінесцентними, лазерними та ін.). Поєднання фізико-хімічних властивостей НЧ із дифракційними властивостями періодичних структур відкриває перспективу створення пристроїв нового покоління, таких як керовані світлом оптичні перемикачі й фільтри, нелінійні фотонні кристали, мініатюрні лазери, сенсори та ін. Велика відмінність показника заломлення матеріалу НЧ від показника заломлення полімеру, їх малий розмір і висока фотохімічна стабільність дозволяють виготовляти високоефективні дифракційні елементи з досить великою амплітудою модуляції показника заломлення і високою оптичною якістю.

Серед різних методів одержання об'ємних просторово періодичних структур голографічний метод є найбільш простим способом формування 1D, 2D, 3D періодичних структур із високим ступенем бездефектності та керованою геометрією. Одностадійна процедура формування та відсутність хімічної обробки спрощує та здешевлює технологію виготовлення.

Для голографічного запису найчастіше використовують фотополімерні композиції, які забезпечують формування решіток безпосередньо в процесі експонування.

Унікальні бактерицидні, антивірусні, електрофізичні, каталітичні, оптичні та нелінійно-оптичні властивості металополімерних нанокомпозитних матеріалів та перспективи їх широкого використання визначають зростаючий інтерес до розробки методів отримання гібридних матеріалів. Властивостями НЧ та матеріалів на їх основі можливо керувати завдяки зміні різних параметрів, таких як середній розмір частинок, їх концентрація та розподіл у матриці.

Серед методів отримання НЧ срібла переважають методи, які базуються на відновленні іонів срібла в розчинах за наявності високомолекулярних сполук, що виконують роль стабілізаторів [1-3]. Золі срібла, які утворюються за цих умов, представляють собою комплекси макромолекул з металічними НЧ, стабілізованими завдяки не ковалентним, а донорно-акцепторним, водневим тощо зв'язкам полімерних ланцюгів з поверхнею НЧ [4, 5]. Вони мають значну стійкість до агрегації та окиснення, оскільки саме макромолекули полімерів утворюють захисні екрани навколо цих частинок. Розмір частинок металів у таких золях становить від одного до десяти нанометрів і характерною особливістю для них є вузьке розподілення частинок за розмірами. Нами було запропоновано метод, який дозволяє провести відновлення НЧ в присутності високомолекулярних стабілізаторів та одержати анізотропний субмікронний розподіл НЧ [6]. Періодичні структури з субмікронним розподілом металевих НЧ в полімерній матриці можуть використовуватися як оптичні елементи (ґратки) [7], нелінійно-оптичні та плазмонні фотонні кристали [7-10] і тому викликають значний інтерес дослідників в останні роки.

Задача одержання в органічній матриці анізотропного розподілу НЧ вирішувалась шляхом створення спеціальних умов для переходу від рідкої полімеризаційноздатної (ПЗ) композиції до твердої органічної матриці з анізотропним розподілом попередників металевих НЧ (прекурсору металу), з яких можна синтезувати металеві НЧ. Для цього була розроблена ПЗ композиція, що містила прекурсор Ag НЧ. На першому етапі проводилась

фотополімеризація композиції в інтерференційному світловому полі. При цьому полімеризація проходила в освітлених областях шару композиції, в які дифундували ПЗ компоненти з неосвітлених областей. Розчинник з іонами Ag^+ витіснявся з областей, що полімеризуються, і дифундував в неосвітлені зони. Таким чином створювався періодичний (анізотропний) розподіл іонів Ag^+ . На другому етапі відбувалося термостимульоване або фотостимульоване утворення НЧ Ag з відповідним анізотропним розподілом.

Хоча фазовий контраст полімерних структур відносно невеликий $\Delta n \leq 0,04$, але виникає аномалія групової швидкості, яка забезпечує значне посилення локального поля в таких структурах. Тому найбільш широко 2D структури досліджуються як ефективні резонатори в лазерах з розподіленим зворотним зв'язком (РЗЗ) [11-22]. Причому, в порівнянні з 1D резонатором, використання 2D структури з таким же контрастом дозволяє збільшити селективність резонатора, зменшити поріг генерації і підвищити ефективність РЗЗ-лазера. 2D фотонні кристали можуть використовуватися також як бреггівські дифракційні елементи для оптичної обробки інформації [23] і фотонно-кристалічні сенсори [24, 25].

На практиці використовують як рельєфні, так і об'ємні 2D структури. Для отримання рельєфних структур застосовують різні методи літографії (УФ, електронним пучком, наноімпринт), а також гаряче тиснення, мікромолдинг, реактивне іонне травлення тощо. Зазначені методи включають послідовності операцій і в багатьох випадках потрібна наявність ряду додаткових кроків, характерних, наприклад, для технології травлення фоторезиста. Найбільш дешевим і простим методом виготовлення 2D і 3D структур в об'ємі світлочутливого матеріалу є одностадійний метод голографічної літографії, який дозволяє отримувати високоефективні структури високої однорідності, досить великого розміру з легко змінюваним субмікронним періодом [26-28]. Періодичний розподіл поля, що формує структуру, створюється в результаті інтерференції кількох когерентних лазерних пучків. Інтерференційні поля

необхідної конфігурації отримують з одного лазерного пучка, розділяючи його на систему пучків і варіюючи їх кількість, напрямки, фази і поляризацію [28-31]. Для розділення вихідного лазерного пучка використовують дифракційний розділювач або систему призм [14, 18, 32, 33]. Окрім цього, 2D структуру із квадратною чи ромбоподібною решіткою можна одержати при двоекспозиційному записі у двопроменевій схемі, повертаючи світлочутливий шар між експозиціями на заданий кут.

У даній роботі розглянуто особливості формування 1D-2D структур на нанокомпозитах із наночастинками срібла, використовуючи як однокспозиційний запис при багатопроменевій схемі формування інтерференційної картини, так і двоекспозиційний запис двома пучками. Для трьохпучкового запису запропоновано модифіковану схему формування інтерференційного поля, яка дозволяє плавно змінювати фазовий зсув між записуючими пучками і легко варіювати період поля. Досліджено властивості отриманих структур і можливість їх застосування у лазерах із розподіленим зворотнім зв'язком (РЗЗ-лазерах).

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Голографічний запис на фотополімерних композиціях

Для формування об'ємних періодичних структур, утворених впорядкуванням НЧ в полімерній матриці, головним чином використовуються світлочутливі полімеризаційноздатні (ПЗ) композиції. Для отримання просторових структур на основі фотополімерної композиції використовують методи фото [34], електронно-променевої літографії [35, 36] та голографії [37, 38]. Кожний із зазначених методів має свої переваги та недоліки. Літографічні методи, у яких використовують фотошаблони [39], як правило, включають трудомісткі підготовчі процеси та характеризуються дороговизною пристроїв. Найбільш зручним для формування структур на фоточутливих композиціях є голографічний метод [37, 38, 40]. Цей метод є найбільш дешевим одностадійним способом формування 1D – 3D періодичних структур з великою площею та високим ступенем бездефектності. У вказаному методі формування структури відбувається в інтерференційному полі, утвореному двома (трьома і більше) лазерними пучками. Просторовий період і симетрія структури визначається довжиною хвилі записуючих пучків, їх кількістю і геометрією запису і можуть легко змінюватися від сотень нанометрів до сотень мікрометрів.

Фотополімерна композиція представляє собою багатокomпонентну суміш, основними функціональними компонентами якої є ПЗ сполуки – мономери або олігомери чи їх суміші та ініціююча система. Поглинання світлового випромінювання молекулою фотоініціатора приводить до утворення вільних радикалів, які ініціюють процес полімеризації. Вільні радикали, взаємодіючи з молекулою вихідного мономера, утворюють реакційноздатні макрорадикали, які формують полімерний ланцюг або полімерну сітку. Утворення просторово

періодичних структур базується на неоднорідній полімеризації в інтерференційному полі та дифузійному перерозподілі компонент суміші. Освітлення виготовленого з такого середовища реєструючого шару інтерференційним полем ініціює хімічну реакцію полімеризації в максимумах поля. Формування полімеру порушує термодинамічну рівновагу системи і приводить до дифузійного переносу компонент між освітленими та неосвітленими областями. Взаємодифузія може тривати до повного перетворення рухливих молекул мономера або буде обмежуватися наростаючою в процесі полімеризації в'язкістю середовища. У результаті повної полімеризації реєструючого шару утворюється стабільна фазова структура (у простішому випадку – одновимірна об'ємна ґратка) з просторово промодульованим складом і, відповідно, показником заломлення, амплітуда модуляції якого n_1 визначається різницею показників заломлення середовища, сформованого в освітлених та неосвітлених областях. Основні принципи формування об'ємних голограм в таких середовищах вперше були сформульовані в [41]. Фотополімерна композиція може складатися з двох мономерів, що суттєво відрізняються реакційною здатністю та показниками заломлення. У граничному випадку один з мономерів можна замінити так званою нейтральною компонентою, яка бере участь в дифузійному процесі, але не бере участі в хімічних реакціях ініціювання і полімеризації. Її показник заломлення при цьому повинен відрізнятися від показника заломлення полімеру $|n_{NC} - n_P| \geq 0,1$. У якості нейтральної компоненти можуть виступати органічні низькомолекулярні рідини [42-49], рідкі кристали, наприклад [50-52] і, нарешті, НЧ [37, 38].

Формування голографічних ґраток з низькомолекулярними органічними рідинами, які виступають в якості нейтральних компонент було детально досліджено в [42-49]. Полімеризація вихідної суміші приводить до фазового поділу середовища з утворенням двох фаз. Перша складається з полімеру з рівноважним вмістом нейтральної компоненти, друга містить, головним чином,

нейтральну компоненту. Ступінь сегрегації компонент визначається їх термодинамічною спорідненістю (або взаємною розчинністю) і підвищується при використанні багатофункціональних мономерів, які мають декілька активних зв'язків $(\text{CH}=\text{CH}_2)_m$ ($m > 1$, m – кількість активних подвійних зв'язків, які утворюють полімерні ланцюги), що беруть участь у формуванні полімеру і утворюють тривимірні полімерні сітки [43, 53].

Розглянутий механізм формування періодичних структур лежить в основі голографічного методу просторового впорядкування НЧ в полімерній матриці. В залежності від властивостей компонентів нанокompозиту, НЧ можуть виступати як в ролі нейтральної компоненти, яка не бере участь в хімічних реакціях, так і в якості активної компоненти.

1.2 Голографічне формування структур полімер-НЧ

Для отримання різних типів періодичних структур полімер-НЧ голографічним методом використовуються, здебільшого, два основних способи. У першому випадку «*ex-situ*» (рис. 1.1) синтезовані НЧ вводять в мономерну композицію, а потім проводять фотополімеризацію в інтерференційному полі. Об'ємна структура формується в процесі полімеризації в результаті взаємодифузії мономеру та НЧ, і стабілізується за рахунок повної полімеризації шару. Для цього використовують фотополімерні композиції, основою яких є одно або двомономерні суміші.

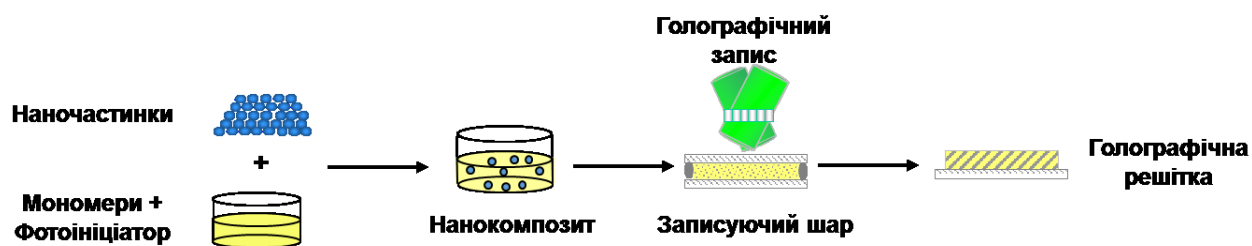


Рис. 1.1 Виготовлення періодичних структур з *ex-situ* синтезованими НЧ.

У другому випадку (рис. 1.2) періодичну модуляцію концентрації НЧ в полімерній матриці отримують у результаті використання методу «in-situ» синтезу НЧ в інтерференційному полі. Для цього попередники НЧ (прекурсори НЧ) вводять у композицію на етапі її приготування, а потім проводять фотовідновлення прекурсору НЧ в інтерференційному полі.

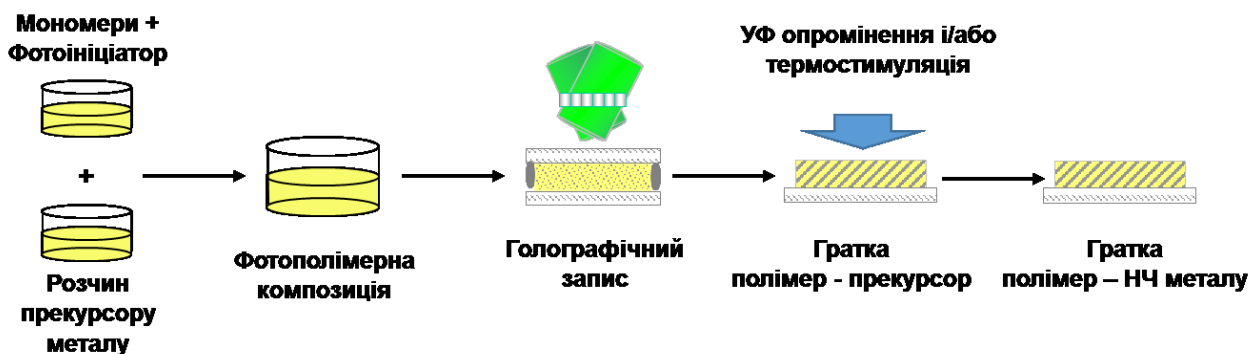


Рис. 1.2 Виготовлення періодичних структур з *in-situ* синтезованими НЧ.

Сформульовані підходи до створення фотополімерних композитів для одержання періодичних структур полімер-НЧ голографічним методом схематично представлені на рис. 1..

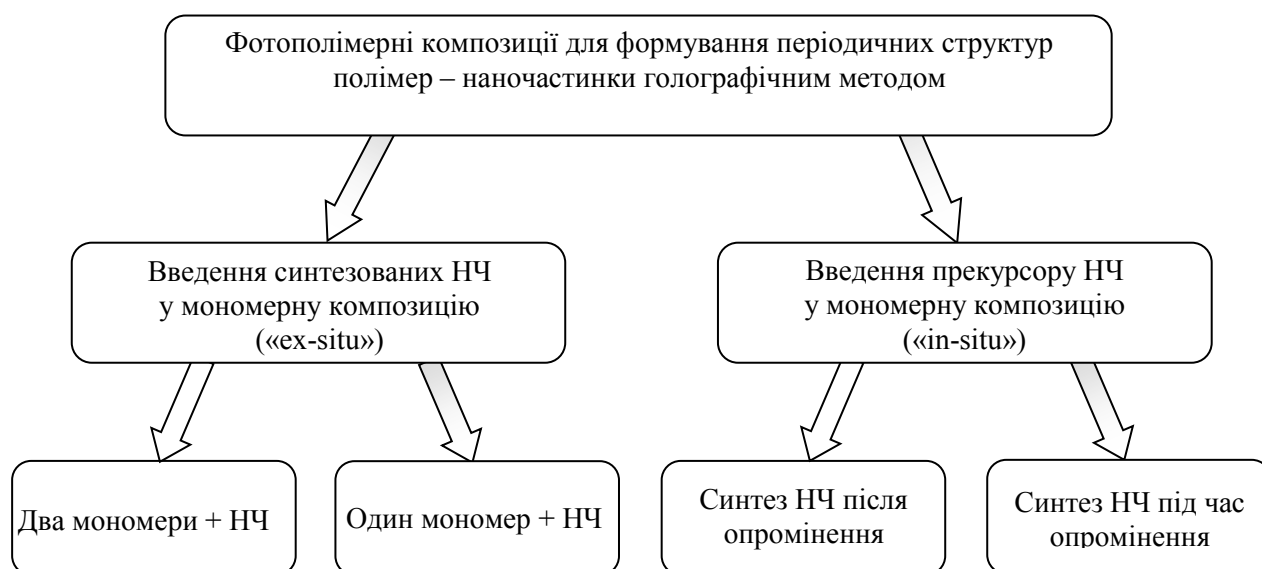


Рис. 1.3. Схема отримання періодичних структур полімер – НЧ голографічним методом.

1.3 Полімеризація та дифузійний перерозподіл компонентів як механізм голографічного запису у фотополімерах

1.3.1. Радикальна фотополімеризація, загальні відомості та визначення

Радикальна фотополімеризація представляє собою особливий вид ланцюгової реакції. Як і всі ланцюгові реакції, процес полімеризації визначається сукупністю елементарних реакцій. У найпростішому випадку кінетична схема утворення полімера містить чотири стадії [54]:

- утворення під дією світла із молекули ініціатора (In) первинних радикалів ($R_{1,2}^{\bullet}$) - $In \rightarrow R_1^{\bullet} + R_2^{\bullet}$;
- ініціювання реакції, тобто взаємодія первинного радикала із молекулою мономера з утворенням макрорадикала (активного полімера) - $R^{\bullet} + M \rightarrow RM^{\bullet}$;
- ріст полімерного ланцюга - $RM_1 \dots M_{n-1}^{\bullet} + M \rightarrow RM_n^{\bullet}$;
- обрив ланцюга - $RM_n^{\bullet} + RM_m^{\bullet} \rightarrow P_{m+n}$.

Розглянемо перелічені стадії детальніше.

Первинні радикали можуть виникати у результаті різних фотопроцесів, із яких найбільш поширеними є фоторозпад ініціатора та донорно-акцепторні взаємодії з участю молекул фотосенсибілізатора [54-56]. Прикладом ініціатора, який утворює радикали у результаті фоторозпаду, є ізобутиловий ефір бензоїна (і-БЕБ). Ініціюючі системи, що застосовуються у розроблених нашим відділом ФПК, працюють за другим механізмом.

Приєднання первинного радикалу до молекули мономера відбувається за подвійним зв'язком $C=C$. Константа швидкості ініціювання (k_{in}) визначає реакційну здатність радикалу відносно мономера. Швидкість ініціювання визначається співвідношенням:

$$v_{in} = k_{in} [M][R^{\bullet}], \quad (1.1)$$

де $[M]$, $[R^\bullet]$ – концентрація мономера і первинних радикалів відповідно.

Ріст ланцюга являє собою реакцію приєднання полімерного радикала до подвійного зв'язку мономера і характеризується константою росту ланцюга k_g . Зазвичай припускають, що k_g є усередненою для всіх стадій росту ланцюга.

Обрив ланцюга, як правило, відбувається у результаті взаємодії двох полімерних радикалів із утворенням полімерної молекули, яка містить $n + m$ ланок. Швидкість реакції обриву характеризується константою обриву k_b .

Теоретичний аналіз процесу полімеризації [54] дозволив отримати для швидкості полімеризації на початковій стадії вираз:

$$v_P = \sqrt{v_{in}} \frac{k_g}{\sqrt{k_b}} [M] \sim \sqrt{I} \quad (1.2)$$

У тому випадку, коли ініціювання проходить у результаті поглинання світлової енергії з інтенсивністю I , стаціонарна швидкість полімеризації пропорційна корню квадратному із інтенсивності актинічного випромінювання [54, 57]. Пропорційність швидкості $I^{1/2}$ зберігається при бімолекулярному обриві ланцюга. Якщо обрив ланцюга відбувається за яким-небудь іншим механізмом, наприклад, у результаті захоронення полімерного радикала, спостерігається відхилення від вказаної залежності.

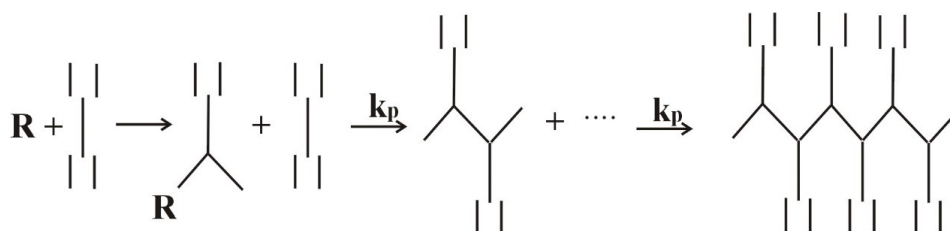
Істотне значення для протікання полімеризаційного процесу має група реакцій, яка об'єднана спільною назвою реакції передачі ланцюга. Ці реакції можна представити загальною формулою



де A може бути молекулою розчинника, домішки, мономера чи полімера. Реакція передачі ланцюга призводить до обриву молекулярного ланцюга, тоді як ланцюгова реакція може розвиватись далі або обірватися. Перше

відбувається у тому випадку, коли радикал A^\bullet ініціює новий ланцюг (реакція регенерації ланцюга). Якщо A^\bullet малореакційний, то він, як правило, приєднується до полімерного радикалу, що призводить до обриву ланцюга. У цьому випадку швидкість полімеризації знижується, тобто речовина А виступає як інгібітор (уповільнювач) реакції полімеризації.

Залежно від кількості реакційних подвійних зв'язків у молекулі мономера, у результаті радикальної полімеризації утворюється лінійний полімер або ж тривимірна полімерна сітка. Останнє відбувається у тому випадку, якщо кількість подвійних зв'язків рівна або більше двох. Утворення полімерної сітки для молекули з двома подвійними зв'язками схематично показано на рис. 1.4. Такий спосіб утворення сітки називається співполімеризаційним.



Утворення лінійного полімера із підвішеними бічними ланцюгами, які можуть виходити із площини малюнка

○ - направлені до нас,
⊕ - направлені від нас.

Розгалудження ланцюга й утворення сіткоподібної структури.

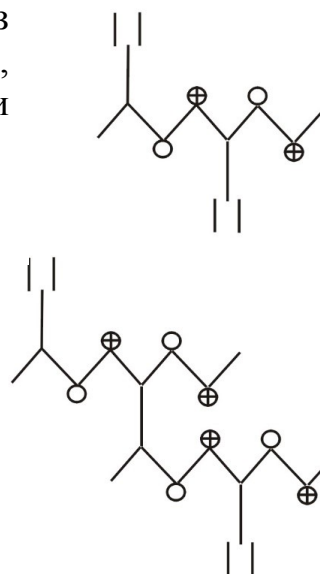


Рис. 1.4. Схема утворення тривимірної полімерної сітки.

Полімерну сітку можна також отримати шляхом зшивання лінійних полімерних молекул. Зазвичай використовуються два способи фотозшивання лінійних полімерів. У першому випадку за наявності фотоініціатора (фотосенсибілізатора) молекули лінійного полімера зшиваються за рахунок участі бічних реакційних груп: $2P \rightarrow P-P$. У другому – для зшивання використовується додатковий fotocутливий реагент: $2P+A \rightarrow P-A-P$. Кількість зшиваючих ланцюгів залежить від концентрації зшиваючого агента, у результаті чого структурою сітки можна керувати. При співполімеризаційному способі передбачити апріорі структуру полімерної сітки практично неможливо.

Особливості протікання елементарних реакцій полімеризації визначають вид кінетичної кривої полімеризації – залежності глибини перетворення мономера в полімер (глибини полімеризації) від часу ($\gamma_p(t)$). Незважаючи на значне різноманіття форм кінетичних кривих полімеризації, у [54] виділено два основні типи, які схематично показані на рис. 1.5.

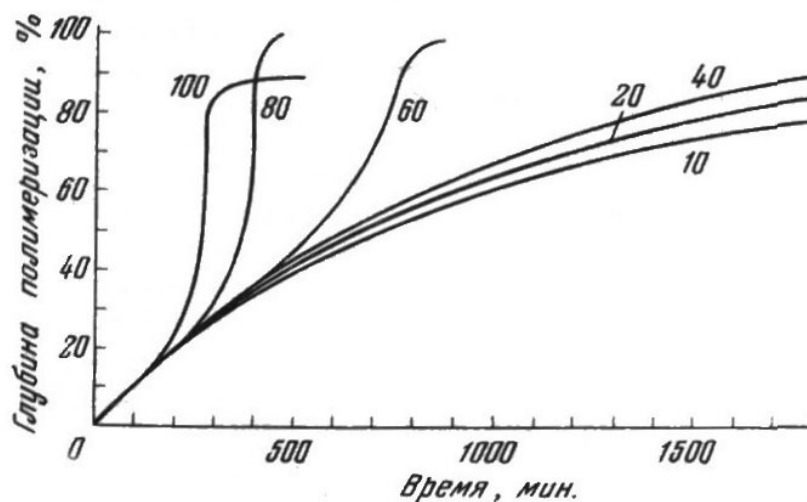


Рис. 1.5. Кінетика полімеризації розчину стиролу у бензолі за різної концентрації стиролу: цифри біля кривих – концентрація стиролу у %.

Це так звана «нормальна» кінетика, яка характеризується наявністю значної області лінійної полімеризації, яка відбувається зі сталою швидкістю, і кінетика, якій властиве прискорення полімеризаційного процесу. В обох

випадках може існувати індукційний період, протягом якого реакція не розвивається, оскільки утворені первинні радикали гинуть на молекулах інгібітора. У якості останнього може виступати наявний у реакційному середовищі кисень. Потім у випадку нормальної кінетики система швидко (характерний час $< 1-3$ хв.) досягає стаціонарної швидкості і зберігає її до стадії автогальмування, яка настає при глибоких ступенях перетворення (конверсії) мономера в полімер, тобто формуванні макрогоеля. На цій стадії у результаті істотного збільшення в'язкості системи елементарні реакції полімеризації стають дифузійно-лімітованими і константа росту ланцюга (швидкість полімеризації) зменшується. «Нормальна» кінетика характерна для полімеризації мономера у нейтральному розчиннику, який розчиняє також і утворений полімер, коли полімеризація не супроводжується утворенням надмолекулярної структури.

При полімеризації у масі, а також при утворенні сіткоподібного полімера, утворення макромолекул супроводжується формуванням надмолекулярних частинок – мікрогеля, глибина перетворення всередині якого істотно перевищує глибину перетворення оточуючого полімеризата. При цьому макрорадикали виявляються зв'язаними у мікрогелі, їх рухливість, а відповідно і можливість брати участь у реакціях рекомбінації істотно зменшується. Останнє призводить до зменшення константи обриву в 10^2-10^3 раз [54, 57, 58] і, відповідно з (1.2), до значного збільшення швидкості полімеризації (стадія автоприскорення). У подібних системах стадія лінійної полімеризації може бути відсутньою [54, 57].

Олігомери, які ми використовуємо, містять два ненасичених подвійних зв'язки і при фотополімеризації утворюють тривимірну полімерну сітку [55, 57]. Тому кінетика їх полімеризації характеризується наявністю стадії автоприскорення процесу.

Оскільки показник заломлення полімера визначається його густиною, яка у свою чергу залежить від глибини перетворення, зупинимось детальніше на залежності гранично досяжної глибини перетворення від інтенсивності

актинічного світла. Як було показано у [59], швидкості полімеризації та зміни товщини шару (усадка) співпадають тільки на етапі автоприскорення. На стадії заповільнення реакція усадки запізнюється відносно полімеризації. Інакше кажучи, формування і ріст мікрогелю супроводжується локальною усадкою полімеризату і утворенням вільного об'єму, швидкість релаксації якого не співпадає зі швидкістю полімеризації. До того ж установлено, що з ростом інтенсивності світла запізнювання релаксації вільного об'єму збільшується. Останнє пов'язано з об'єднанням мікрогельових частинок [60] і, відповідно, збільшенням в'язкості полімеризата. Наявність вільного об'єму сприяє росту ланцюга, який на стадії автогальмування стає дифузійно-контрольованим. Тому збільшення часу релаксації вільного об'єму при збільшенні інтенсивності сприяє зростанню гранично досяжної глибини перетворення. Окрім того, збільшення інтенсивності світла за однакової кінцевої глибини полімеризації може призводити до збільшення щільності упакування надмолекулярних утворень, що також призводить до збільшення густини і показника заломлення утвореного полімера [61, 62]. Як вже зазначалось, залежність $n(I)$ може обумовлювати голографічний запис на ФПК за відсутності НК.

1.3.2. Зміна оптичних характеристик ФПК при полімеризації

Експонування вихідного рідкого шару ФПК актинічним випромінюванням призводить до утворення вільних радикалів та ініціювання реакції радикальної полімеризації. Процес полімеризації супроводжується зменшенням об'єму, тобто усадкою і відповідно збільшенням густини матеріалу (ρ). З іншого боку, розкриття подвійних зв'язків у молекулі мономера при входженні її у полімерну молекулу означає зміну електронної структури молекул і пов'язаною з нею поляризованості ($\bar{\alpha}$). Заміна подвійних зв'язків у молекулі мономера на одинарні σ -зв'язки при утворенні полімера може

призводити до зсуву смуги поглинання у короткохвильову ділянку спектра і, як наслідок, зменшувати електронну поляризованість у червоній ділянці спектра.

Зв'язок між показником заломлення речовини, його густиною та поляризованістю описується відомою формулою Лорентц-Лоренца:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi\rho\bar{\alpha}N_A}{3M} = \frac{\rho\tilde{R}}{M}, \quad (1.4)$$

де N_A – число Авогадро, M – молярна маса, \tilde{R} – молекулярна рефракція. Із (1.4) випливає, що зміна густини і поляризованості речовини призводить до зміни його показника заломлення.

Для вінілових полімерів перехід від мономера до полімера, як правило, супроводжується ростом показника заломлення, що є результатом перевищення збільшення густини над зменшенням поляризованості ($|\Delta\rho| > |\Delta\bar{\alpha}|$). У якості прикладу в табл. 1.1 наведені значення Δn , $\Delta\rho$ і ΔR для двох вінілових полімерів, взяті із [63].

Таблиця 1.1

Деякі параметри мономерів і полімерів,
які визначають їх оптичні властивості

Параметри	Метилметакрилат		Стирол	
	<i>Мономер</i>	<i>Полімер</i>	<i>Мономер</i>	<i>Полімер</i>
ρ , г/см ³	0.9440	1.19	0.9060	1.059
n_D	1.4142	1.488	1.5468	1.59
R , см ³	26.52	24.24	36.45	33.19
ΔR , см ³	-2.28		-3.26	
$\Delta\rho$, г/см ³	0.246		0.153	
Δn	0.0738		0.0432	
$\Delta R/R$	-0.086		-0.089	
$\Delta\rho/\rho$	0.261		0.169	
$\Delta n/n$	0.052		0.028	

Дані про зміну n і усадка полімера, що утворюється при полімеризації ФПК-488 і композиції без НК, які використовуються у цій роботі, наведені у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Зміна показника заломлення і товщини шару ФПК-488
при полімеризації

Параметри	ФПК-488 без НК		ФПК-488	
	<i>Суміш олігомерів</i>	<i>Полімер</i>	<i>Вихідна суміш</i>	<i>Полімер</i>
n_D	1.473	1.521	1.539	1.560
Δn	0.048		0.021	
$\Delta n/n$	0.032		0.014	
$\Delta d/d$	0.25		0.18	

У даному випадку так само, як і в наведених вище прикладах, спостерігається збільшення показника заломлення шару при полімеризації, що свідчить про переважаючу роль зміни густини середовища у процесі формування полімера.

Додавання НК призводить до збільшення показника заломлення вихідної композиції і полімера на її основі. Проте усадка новоутвореного полімера і, відповідно, зміна показника заломлення шару при полімеризації зменшується порівняно із композицією без НК.

Таким чином, у випадку відсутності дифузійного перерозподілу компонент формування стабільних голограм можливе лише у випадку залежності густини і поляризованості новоутвореного полімера від інтенсивності поля.

Очевидно, що при полімеризації ФПК в інтерференційному полі запис завжди буде можливим у результаті запізнення полімеризації у вузлах поля відносно полімеризації в пучностях, однак, у випадку відсутності залежності

вказаних параметрів від I , голограми будуть нестабільними і стиратимуться при полімеризації непрореагованого мономера у вузлах поля.

Оцінки за допомогою формули (1.7) показують, що при записі решіток із $N = 1000 \text{ мм}^{-1}$ на щарах із товщиною 20 мкм дифракційна ефективність при $\lambda_r = 632,8 \text{ нм}$ досягає 1 при $\Delta n \cong 0,024$. Як видно із таблиць, зміна n при переході від мономера до полімера за відсутності НК істотно перевищує вказану величину. Звідси випливає, що фіксація голограм шляхом запобігання полімеризації у мінімумах поля принципово може забезпечувати високоефективний запис.

1.3.3. Роль дифузії у формуванні голограм

Запис стабільних голограм на ФПК, які містять нейтральну компоненту, може обумовлюватися найменшим чином трьома синхронними процесами, які визначають модуляцію показника заломлення Δn . Це, як вказувалось вище: 1) модуляція густини – $\Delta n_\rho > 0$; 2) модуляція поляризованості – $\Delta n_{\vec{\alpha}} < 0$ і 3) модуляція концентрації мономера і НК (хімічного складу) внаслідок їх взаємодифузії між освітленими та неосвітленими областями – Δn_{cj} ($\Delta n_{cj} > 0$ або $\Delta n_{cj} < 0$ залежно від різниці показників заломлення полімера і НК).

Щоб дізнатися внесок різних механізмів у формуванні голограм, запис голографічних решіток в однакових умовах проводився на ФПК із різними НК і тій самій композиції, але без НК [64, 65].

Об'ємні пропускаючі решітки записувались у традиційній схемі запису (розділ 2, п. 2.3) в побіжних пучках He-Cd лазера ($\lambda_r = 441,6 \text{ нм}$). Тестування решітки у процесі запису проводили пучком He-Ne лазера ($\lambda_t = 632,8 \text{ нм}$), направленим на решітку под кутом Брегга.

Потужності записуючого, зчитуючого (P_0), прохідного (P_{tr}) і дифрагованого (P_{dif}) пучків вимірювали за допомогою фотодіодів ФД-24К, які підключались до самописців. У подальшому для зчитування і обробки даних

застосовувалась автоматична система на базі плати АЦП-1050 і персонального комп'ютера.

Зміна дифракційної ефективності решіток з часом визначалась як

$$\eta(t) = \frac{P_{dif}(t)}{P_{dif}(t) + P_{tr}(t)} \quad (1.5)$$

При застосуванні (1.5) виключені втрати на відбивання від підкладок та світлорозсіяння у шарі і визначається істинне значення дифракційної ефективності решітки. Вказана величина дозволяє характеризувати і співставляти голографічні властивості матеріалів без стандартизації умов запису. Похибка визначення η у даному випадку складає 3 %.

У наближенні Когельника [66, 67] дифракційна ефективність фазової пропускаючої решітки з ізофазними площинами перпендикулярними до поверхні при виконанні умови Брегга описується співвідношенням:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_t \cos \theta_B} \right), \quad (1.6)$$

звідки

$$n_1 = \frac{\lambda_t \cos \theta_B \arcsin \sqrt{\eta}}{\pi \cdot d}. \quad (1.7)$$

Тут d – товщина решітки, θ_B – кут Брегга у середовищі.

Кінетичні криві голографічного запису показані на рис. 1.6.

Для ФПК-488 спостерігається ріст $\eta(t)$ із наступною стабілізацією при досягненні максимального значення. За відсутності НК решітка стає нестабільною. Збільшення $\eta(t)$ на кривій 1 обумовлюється модуляцією

показника заломлення середовища у результаті переважної полімеризації у пучностях інтерференційного поля. Подальше зменшення $\eta(t)$ є наслідком полімеризації композиції у вузлах інтерференційного поля. Остаточна $\eta_{st} \approx 0,5 \%$, відповідно $n_1 \approx 6,9 \cdot 10^{-4}$. Решітка при цьому володіє кутовою селективністю, що свідчить про об'ємну модуляцію показника заломлення.

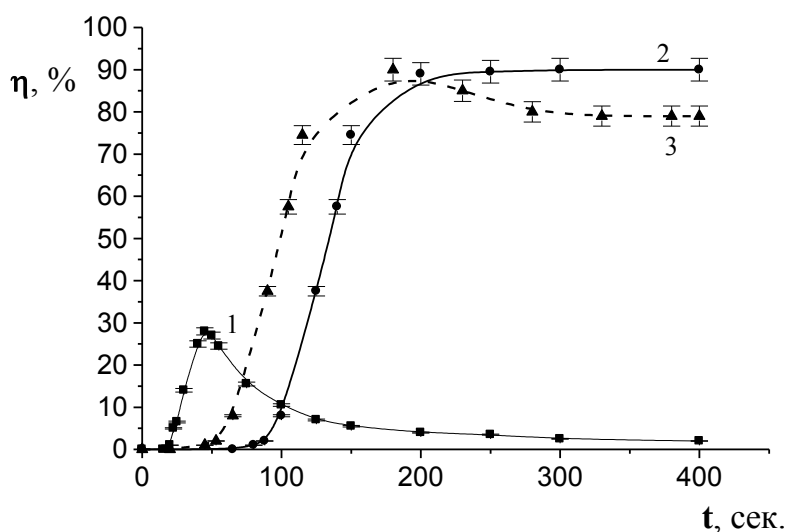


Рис. 1.6. Кінетичні криві голографічного запису решіток із $n = 1200 \text{ мм}^{-1}$ і $d = 20 \text{ мкм}$ на шарах ФПК без НК (1), ФПК-488 (2) и ФПК-488-С (3) ($\lambda_R = 488 \text{ нм}$, $\lambda_T = 632,8 \text{ нм}$, $T_{\text{pre}} = 0$).

Остаточна модуляція показника заломлення може бути результатом дифузійного перерозподілу олігомерів, які входять до складу полімеризаційноздатної складової, а також залежності показника заломлення створюваного полімера від інтенсивності записуючого поля. Варто зазначити, що для різних модифікацій ФПК-488 остаточна дифракційна ефективність має різну величину. Так, для ФПК-488-А $\eta_{st} \approx 3 \%$, ($n_1 \approx 17 \cdot 10^{-4}$), для ФПК-488-В $\eta_{st} \approx 7 \%$, ($n_1 \approx 26 \cdot 10^{-4}$). Спостерігається кореляція між величиною η_{st} і залежністю густини полімера від I . Для ФПК-488-В, для якого спостерігається збільшення ρ із ростом I , величина η_{st} вище, ніж для ФПК-488, проте максимальна величина остаточної дифракційної ефективності не перевищує 10 %. Із цього випливає, що на основі кінетичних кривих запису на ФПК без

НК можна зробити висновок, що зміна густини і поляризованості не забезпечує запису стабільних високоефективних голограм на ФПК-488.

Слід зазначити, що досягнуте $\Delta n = 2n_1^{\max} \approx 0,008$ істотно нижче зміни n , яка має місце при полімеризації шару (табл. 1.2). Останнє свідчить про досить швидку полімеризацію у вузлах поля. Вона може відбуватися, як у результаті синусоїдального розподілу інтенсивності в інтерференційному полі та наявності розсіяного світла, так і за рахунок нелокальності полімеризації, а саме росту полімерних молекул із освітлених областей у неосвітлені або ж ефекта передачі ланцюга. Очевидно, що роль нелокальності полімеризації повинна зростати зі зменшенням періоду решітки і, як наслідок, нелокальність полімеризації обмежує можливість використання методів фіксації голограм, оснований на перериванні полімеризації у вузлах поля.

Таким чином, можна припустити, що у формуванні стабільної високоефективної решітки на ФПК, що містить НК, визначальну роль відіграє необоротний дифузійний перерозподіл компонент у процесі запису.

Припущення щодо можливості хімічного приєднання α -бромнафталіну до полімерних молекул або напрацювання побічних продуктів у результаті його взаємодії з радикалами, які ініціюють полімеризацію спростовується наступними фактами. По-перше, решітки на ФПК-488 не деградують при опроміненні їх УФ випромінюванням і просторово однорідним актинічним лазерним полем, що неминуче позначилося б, як результат протікання тих самих реакцій в областях, які відповідають вузлам інтерференційного поля. По-друге, стабільний запис спостерігається і при введенні в ФПК інших істотно відмінних від α -бромнафталіну НК, як, наприклад, пентахлордифенілу, ацетонітрилу або n -гексана. Тому припущення про дифузійний перерозподіл НК є найбільш несуперечливим.

Про напрямок дифузійного переносу можна судити з наступних фактів. Як видно із табл. 1.2, додавання у суміш α -бромнафталіну призводить до збільшення показника заломлення ФПК і полімера на його основі. Таким

чином, напрямок дифузії НК можна встановити прямими вимірюваннями зміни показника заломлення на межі світла і тіні.

Рідкий шар ФПК товщиною 20 мкм предполімеризовувався УФ-лампю. Причому доза випромінювання вибиралась такою ж, як і при голографічному записі. Потім зразок полімеризувався випромінюванням ртутної лампи через непрозору маску з вузькою щілиною (ширина 120 мкм) протягом 18 хв. в одному випадку і 36 хв. в іншому. Після цього проводилась повна однорідна полімеризація шару УФ-випромінюванням. Отримані таким чином зразки досліджувались на інтерференційному мікроскопі типу PERAVAL-Interfaco (Карл Цейс).

Вимірювання показали, що коефіцієнт заломлення в обох зразках вище у тінювій області. При цьому стрибок коефіцієнта заломлення на межах щілини склав $\Delta n \approx 6 \cdot 10^{-3}$ у першому випадку і $\Delta n \approx 8 \cdot 10^{-3}$ – у другому. Звідси випливає, що НК дифундує із освітлених областей у неосвітлені. У випадку, коли показник заломлення НК (n_{NC}) більше показника заломлення полімера (n_P), створювані фазові решітки зсунуті на π відносно записуючого інтерференційного поля. У протилежному випадку $n_P > n_{NC}$ максимумами модуляції n співпадають із максимумами інтенсивності інтерференційного поля.

Висновок про напрямок дифузії НК підтверджується також залежністю характеру кінетики запису від знаку різниці $n_P - n_{NC}$. У випадку, коли $n_P < n_{NC}$, дифузія НК в неосвітлену область призводить до збільшення показника заломлення полімеризата у даній області, який ще зростає при повній полімеризації неосвітлених областей.

Відповідно, n_1 зростає і стабілізується на максимальному значенні (рис. 1.6, крива 2). У випадку, коли $n_P > n_{NC}$, дифузія НК в неосвітлену область знижує її показник заломлення відносно показника заломлення полімера, який формується в освітлених областях, n_1 при цьому зростає. Однак полімеризація неосвітлених областей буде приводити до збільшення їх показника заломлення

і відповідно зменшення n_1 . Стабілізація кінетичної кривої запису при цьому буде відбуватися при $n_1^{st} < n_1^{max}$ (рис. 1.6, крива 3).

Таким чином, отримані результати дозволяють зробити висновок, що в досліджуваних ФПК голограми формуються у результаті дифузійного перерозподілу компонент у процесі неоднорідної полімеризації.

Як відомо, взаємодифузія компонент у суміші виникає при зміні вільної енергії системи і появі градієнта хімічного потенціалу компонент. Дифузійний процес продовжується до тих пір, поки система не досягне рівноважного стану. Довготривала стабільність n_1 решіток на ФПК-488 свідчить про те, що голограма є рівноважною або квазірівноважною системою з великим часом релаксації. Вихідна суміш компонент також термодинамічно рівноважна. Звідси слідує, що дифузійний масоперенос є результатом порушення термодинамічної рівноваги суміші при полімеризації в просторово неоднорідному полі.

Аналіз структурних особливостей полімеризаційного процесу в олігомерах привів до припущення, що полімеризація в ФПК супроводжується фазовим розділенням вихідної суміші з утворенням двох фаз, збагаченої полімером і НК відповідно. Подібна двофазна система є термодинамічно рівноважна, і дифузійний обмін компонентами між фазами заборонений, що забезпечує довготривалу стабільність голограм. Для такої системи на основі термодинамічних властивостей компонент суміші можна апріорі передбачити її здатність до формування стабільних фазових структур.

1.4 Фазова структура голограми

У багатьох випадках реакція радикальної полімеризації мономерів не зводиться лише до їх хімічного перетворення у макромолекули, а супроводжується формуванням надмолекулярної структури полімерів.

Тут детально розглядається структура полімерів, оскільки її формування забезпечує голографічний запис.

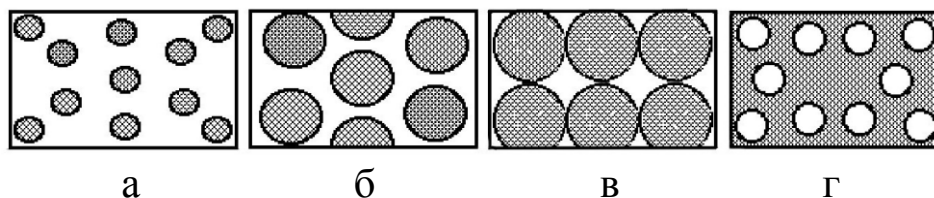


Рис. 1.7. Схема формування гетерогенної структури полімера.

Характерною особливістю олігоєфіракрилатів є те, що дискретні надмолекулярні частинки сітки (мікрогель) із граничною глибиною перетворення ($> 70\%$) утворюються на самому початку реакції (а) при малій середній глибині перетворення полімеризата (1-2 %) [57]. Оскільки сітчасті полімери обмежено набрякають у власному мономері, формування мікрогеля супроводжується мікросинерезисом (витісненням) непрореагованого полімеризата із мікрогелевих частинок. У результаті полімеризат стає структурно неоднорідним, що визначає гетерогенність полімера.

У подальшому полімеризація відбувається головним чином за рахунок росту макрорадикалів на поверхні мікрогеля. Це призводить до росту надмолекулярних частинок (б) та появи контактів між ними (в), тобто формуванню макрогеля. Якщо на ранніх стадіях полімеризації роль дисперсійного середовища відіграє мономер, а дисперсної фази – частинки полімера, то на глибоких стадіях полімер утворює неперервну матрицю з включенням мікрообластей непрореагованого полімеризату (г).

Додавання до полімеризату розчинника у кількості, що перевищує його рівноважну концентрацію в мікрогелі, посилює мікросинерезис, підвищуючи неоднорідність полімера. У результаті після завершення процесу полімеризації утворюється двофазна структура – полімер із рівноважним вмістом розчинника та іммобілізований в мікрообластях розчин лінійних полімерних молекул.

Розміри мікрочастинок фази, збагаченої розчинником, визначаються надлишковою концентрацією розчинника, а також швидкістю полімеризації і в'язкістю системи.

Схожа гетерофазна система є кінетично нерівноважною, оскільки за рівновагу відповідає формування структури з мінімальною поверхнею розділу, тобто повне розшарування системи на дві фази. Проте, зважаючи на велику в'язкість полімера, що відіграє роль дисперсійного середовища ($10^{12} - 10^{14}$ пз [68]), час релаксації такої структури може бути нескінченно великим.

Полімеризація в інтерференційному полі має додаткові особливості (рис. 1.8). Просторово неоднорідне освітлення створює в полімеризаті дві підсистеми: зони швидкої полімеризації, які відповідають освітленим областям, і зони, у яких полімеризація запізнюється, відповідають неосвітленим областям. Полімеризація і відповідно мікросинерезис починаються в освітлених областях. На рисунку показаний випадок, коли мономері НК термодинамічно несумісні з утвореним полімером і повністю витісняються із полімерного тіла.

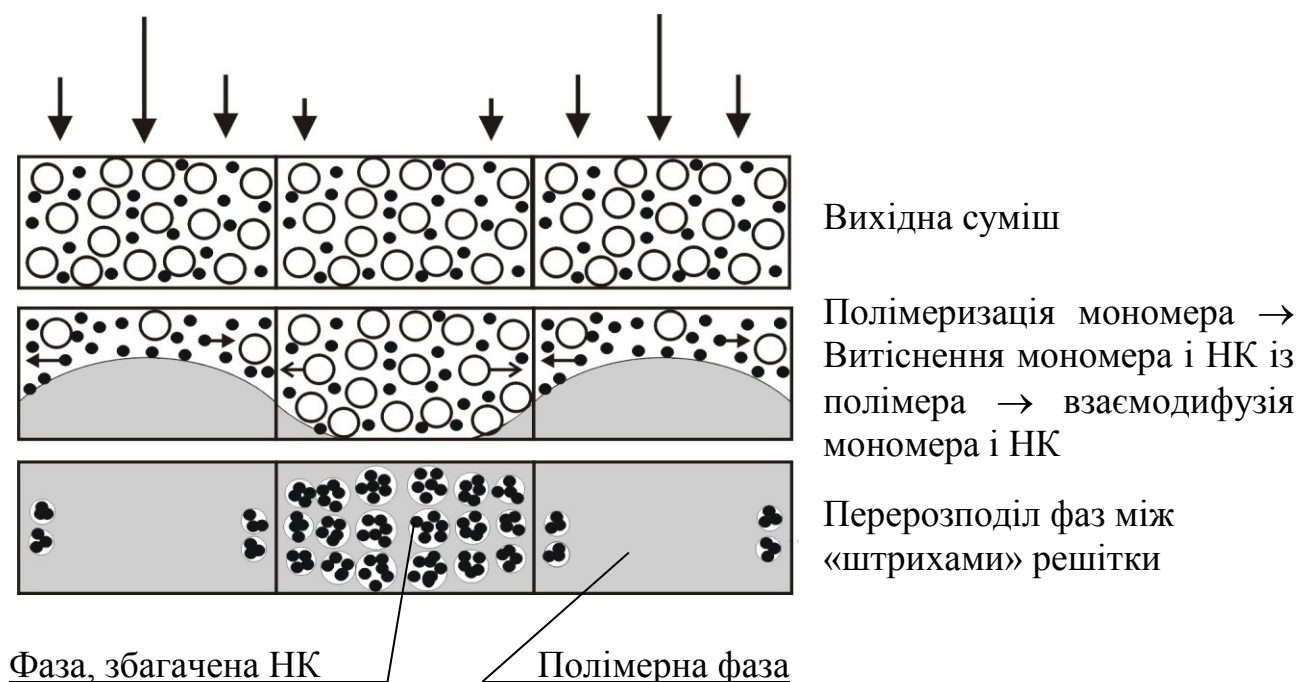


Рис. 1.8. Схема формування фазової структури при полімеризації ФПК в інтерференційному полі.

При цьому, якщо компоненти полімеризату малорухомі, а період поля достатньо великий полімеризація в неоднородному полі буде так само призводити до формування хаотичної двофазної структури. Різниця у структурі полімера, утвореного в освітлених і неосвітлених областях, буде визначатись впливом швидкості полімеризації на розміри мікрочастинок виділеної фази. Якщо ж коефіцієнт взаємодифузії компонентів середовища буде забезпечувати їх перенос між освітленими і неосвітленими областями (на відстань $\Lambda/2$), кожна із утворених фаз буде переважно концентруватися в одній із підсистем.

Таким чином, у рамках уявлень про фазовий розподіл композиції у процесі запису, голограму на ФПК можна розглядати як просторово організовану гетерогенну структуру з періодичним розподілом утворених фаз. Очевидно, що особливості формування такої структури та її параметри будуть визначати голографічні та оптичні характеристики ФПК.

1.5 Голографічний запис ґраток полімер – НЧ срібла

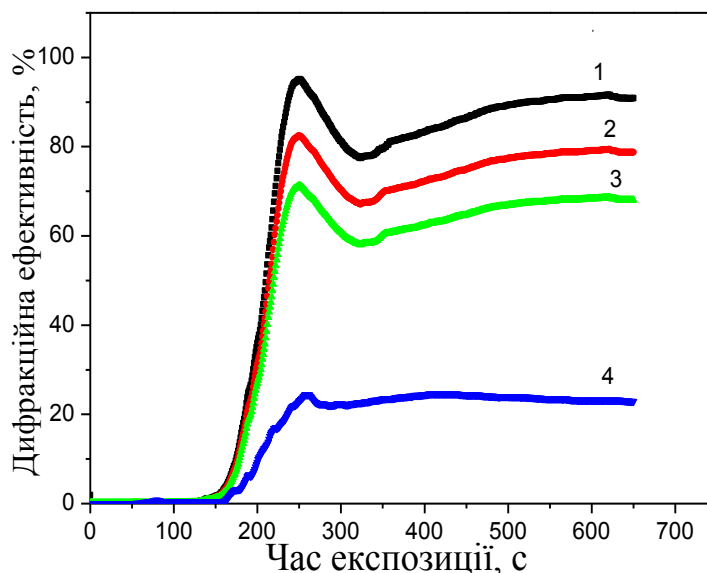


Рис. 1.8. Кінетичні залежності формування ґраток полімер – розчин AgNO_3 в ацетонітрилі при різних концентраціях AgNO_3 : 0 ваг.% (1), P1 (2), P2 (3) і P3 (4). Період ґратки $\Lambda = 0,9$ мкм, $\lambda_{\text{гес}} = 488$ мкм, $I_t = 0,6$ мВт/см².

Процес формування структури полімер – НЧ срібла (Ag) розглянуто в роботі [69]. У данному випадку вихідна суміш подібна до розглянутої вище ФПК-488, вона вміщує ПЗ компоненту та розчин прекурсору металу. На рис. 1.8 приведені кінетичні криві $\eta(t)$, які описують формування ґраток в композиції без AgNO_3 та з

різним його вмістом – P1, P2, P3 в процесі експонування на довжині хвилі $\lambda_{\text{гес}} = 488 \text{ нм}$. Як видно з рисунку, всі криві подібні. Спочатку спостерігається швидкий ріст $\eta(t)$ із наступним монотонним зменшенням величини η , і стабілізація значення η . Збільшення концентрації AgNO_3 супроводжується зменшенням ефективності ґраток.

Схема формування ґраток полімер – НЧ Ag показана на рис. 1.9.

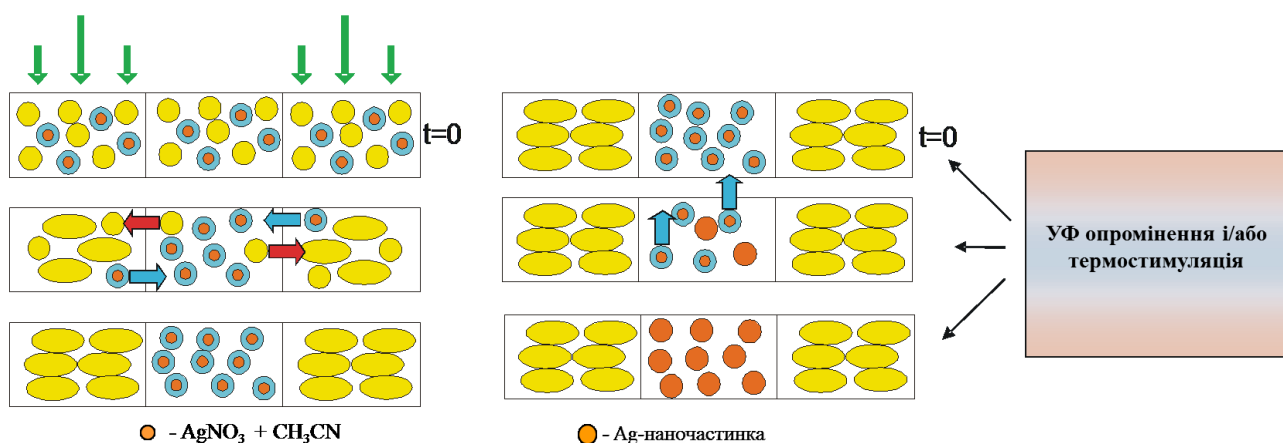


Рис. 1.9 Схема формування ґраток полімер – НЧ Ag.

Механізм формування ґраток в бінарних композиціях, що включають мономер і НК, досліджувався в [70-73]. Було встановлено, що в процесі неоднорідної полімеризації в інтерференційному полі дві компоненти, мономер і НК (в даному випадку прекурсор) приймають участь в незворотному дифузійному масопереносі на відстань порядку напівперіоду поля, забезпечуючи стабільність результуючої структури. НК при цьому витісняється з полімерної сітки, яка формується в максимумах поля і локалізується, головним чином, в мінімумах поля. Після повного вичерпання мономеру просторовий розподіл НК фіксується в полімері, і, за рахунок модуляції показника заломлення, утворюється фазова ґратка. Оскільки мономер, які входять до складу композиції співполімеризуються, їх суміш можна розглядати як єдину мономерну компоненту. Із рис. 1.8 можна побачити, що зростання

концентрації AgNO_3 в композиції знижує стаціонарне η , і відповідно n_1 . Амплітуда модуляції показника заломлення такої періодичної структури визначається різницею показників заломлення середовища в освітлених і неосвітлених областях [71-73]:

$$n_1 \cong \frac{1}{2} |(n_P - n_{NC}) \cdot (v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min})|, \quad (1.8)$$

де n_P , n_{NC} – показник заломлення полімеру та НК; $v_{NC}^{\max}, v_{NC}^{\min}$ – об’ємні частки НК в освітлених та неосвітлених областях, відповідно.

Оцінки, виконані за допомогою (1.8) показують, що при використанні в якості НК ацетонітрилу, експериментально отримана величина $n_1 = 0,0098$ і $|n_P - n_{NC}| = 0,175$. Це забезпечує модуляцію концентрації НЧ, $|v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min}|/v_{NC} \cong 38\%$, ($n_P = 1,52$, $n_{NC} = 1,345$, $\Delta v_{NC} \cong 0,112$, $v_{NC} = 0,3$, де v_{NC} – об’ємний вміст НК в композиті). Порівняння n_1 , отриманого з експериментальних даних і обчислених за допомогою (1.8) показує, що зменшення η при введенні прекурсору може бути пояснено двома чинниками. Зростання концентрації AgNO_3 в ацетонитрілі призводить до зростання n_{NC} (n_{NC} дорівнює 1,350 для Р1, 1,358 для Р2 і 1,364 для Р3, відповідно). Це, в свою чергу, призводить до зменшення першого співмножника в (1.8). Другий співмножник (1.8), що описує просторовий розподіл НК, також зменшується. Це означає, що величина $|v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min}|/v_{NC}$ зменшується від 38 % для чистого ацетонітрилу до приблизно 33 % для Р1 і 31 % для Р2. Для обчислень було використано величини $n_1 = 0,0085$ і $n_1 = 0,0076$, отримані з експериментальних даних. Якщо система забезпечує масоперенос на дистанцію порядку $\Lambda/2$, величина $|v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min}|$ визначається термодинамічною сумісністю НК і полімерної сітки [71-73]. При низькій сумісності рівноважний вміст НК в полімерній сітці малий ($v_{NC}^{\max} \rightarrow 0$), НК локалізується переважно в мінімумах інтерференційної картини

$(|v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min}| \rightarrow v_{NC})$ і величина відносної модуляції концентрації максимальна ($\rightarrow 100\%$). Зменшення $|v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min}|$ відбувається в результаті зростання рівноважного вмісту НК в полімері. Це говорить про те, що розчинення AgNO_3 приводить до зміни термодинамічної спорідненості полімеру та НК, і незначному зменшенню синерезису НК з полімерної сітки.

Відмітимо наступне. Відомо [70], що в середовищах з дифузно-полімеризаційним механізмом запису максимальне значення n_1 досягається коли характерний час дифузного масопереносу є меншим за характерний час полімеризації. Коли дифузійний перерозподіл мономеру і НК закінчується до повної полімеризації шару, дифузія не обмежує величину n_1 та швидкість запису, що визначається швидкістю полімеризації. Виконання цих умов забезпечується вибором I_r і Λ інтерференційного поля. З величиною $\lambda_{\text{гес}} = 488 \text{ нм}$, $\Lambda < 1 \text{ мкм}$ і $I_r = 0,3\text{--}0,8 \text{ мВт/см}^{-2}$, що ми використовували, ці обмеження відсутні. Як відмічено вище в цьому випадку величина n_1 визначається термодинамічними властивостями системи полімер – НК.

Збільшення концентрації AgNO_3 вище $0,15 \text{ г/мл}$ не тільки вагомо зменшувало величину η , але і підвищувало світлорозсіювання в ґратці, тому всі наступні дослідження проводились для композиції, яка містить Р2. Занадто велика концентрація AgNO_3 $0,15 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ призводить до вагшого зменшення $|v_{NC}^{\max} - v_{NC}^{\min}|/v_{NC}$ і зростання ступеня розсіювання світла в ґратці. В той же час композит, що містить Р2, забезпечує достатньо високу концентрацію Ag в полімерній матриці одночасно з високою прозорістю у видимому спектральному діапазоні.

Кінетики запису представлені на рис. 1.8, є типовими для багатьох фотополімерних матеріалів з дифузійно-полімеризаційним механізмом запису. Їх характер відображає конкуренцію полімеризаційного та дифузійного процесів [74, 75]. Швидка полімеризація в максимумах поля формує ґратку полімер – рідка фаза, що призводить до швидкого росту величини η , яка далі зменшується внаслідок утворення полімеру в мінімумах поля і знову

збільшується за рахунок дифузійного переносу НК, який продовжується з низьким n в мінімуми поля. Формування Ag НЧ під час голографічної експозиції суттєво не впливає на кінетики запису. Як видно з рис. 1.8 (криві 1 – 3) швидкість запису та форма кінетик не змінюються з ростом концентрації AgNO_3 в композиті. Формування НЧ не впливає також і на величини η і n_1 . Останнє підтверджується вимірюваннями кутової селективності ґраток після випаровування ацетонітрилу (див. нижче). НЧ, що формуються, можуть переноситися з НК в області з низькою освітленістю. Це відбувається в композитах з «ex-situ» синтезованими металевими НЧ, наприклад [76, 77]. ТЕМ зображення ґратки представлено нижче, підтверджує це припущення.

Після запису одна з підкладок, попередньо оброблена антиадгезійним покриттям, видалялась, а після цього зразок прогрівали при температурі $t = 75^\circ\text{C}$ протягом 1 год. Термообробку повторювали до тих пір, поки величина η не досягала максимального значення і стабілізувалась. На кожному етапі

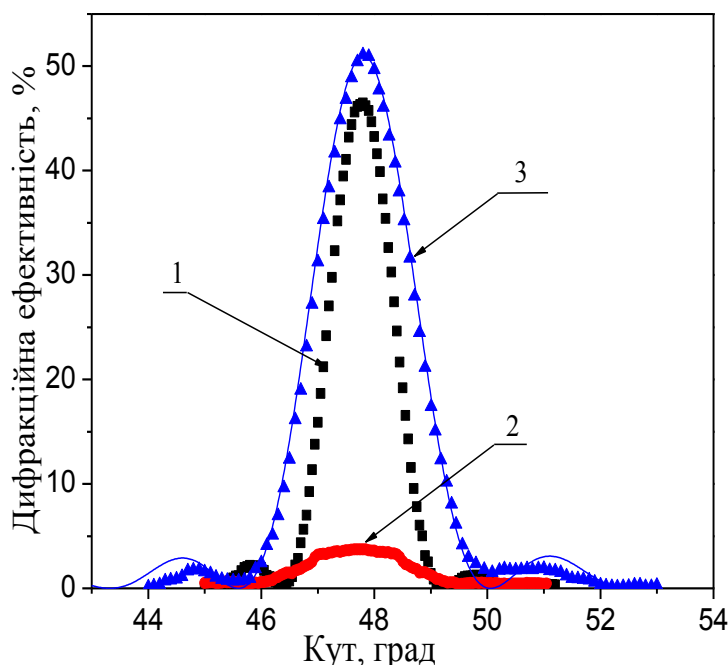


Рис. 1.10. Кутова селективність (η як функція кута зчитування) ґратки з періодом $\Lambda = 0,4$ мкм, записаній на композиції, з P2: (1) – після голографічного запису, (2) – після видалення підкладки, (3) – після двох циклів термообробки (2 годин). Точки (маркери) – експеримент, лінії – наближення за теорією Когельника.

проводився контроль параметрів ґратки. Як правило, сумарний час термообробки не перевищував 3 годин. Відновлення срібла можна проводити також шляхом освітлення ґраток УФ випромінюванням. Однак процес відновлення проходить значно повільніше, ніж при термообробці, що може бути пов'язано зі значним поглинанням в УФ

діапазоні. Відмітимо також, що для структур, в яких процес відновлення срібла не закінчився, повільне збільшення η спостерігалось й при зберіганні в темряві при кімнатній температурі. Після завершення утворення НЧ срібла тривале освітлення УФ випромінюванням ґратки не приводило до зміни її параметрів.

Залежності дифракційної ефективності η ґратки від кута зчитування (криві кутової селективності), представлені на рис. 1.10, відображають особливості зміни параметрів ґратки. Після видалення підкладки η ґратки зменшувалась до декількох відсотків. Після прогріву величина η зростала до значення, що перевершувало початкове. Внаслідок обробки спостерігалось також уширення центрального максимуму кривої кутової селективності, що свідчить про зменшення ефективної товщини (d_{ef}) зразків, яке пов'язане з випаровування ацетонітрилу, величина якого складала 30-40 %, та відповідного зменшення об'ємної складової ґратки. Апроксимація кривих формулами Когельника [78, 79] дозволила визначити величини n_1 і d_{ef} ґратки. Результати, отримані для сформованих структур з різним періодом, наведені в таблиці 1.3. Як видно з таблиці, для різних просторових частот дифракційних ґраток має місце вище наведена поведінка відповідних величин, а саме $\eta(t)$, d , n_1 . Спостерігається зменшення ефективної товщини зразків в порівнянні з вихідним значенням, при цьому $\eta(t)$ ґраток збільшується, перевищуючи вихідне значення. Відповідно зростає й амплітуда модуляції показника заломлення, максимальне значення якого майже вдвічі перевищує вихідне значення. Незалежний контроль товщини ґратки показав, що вона не міняється після видалення підкладки і термообробки й практично дорівнює початковій величині, близько 25 мкм. Таке ж значення отримано при обробці згідно формули Когельника кривих кутових селективностей вихідних ґраток.

Описані зміни параметрів періодичної структури можна інтерпретувати наступним чином. Видалення скляної підкладки прискорює випаровування ацетонітрилу і призводить до деградації об'ємної ґратки. У процесі термообробки проходить відновлення НЧ срібла, що збільшує η ґратки

внаслідок вагової різниці між показниками заломлення полімеру та НЧ на довжині хвилі зчитування ґратки. Існування періодичного розподілу НЧ в полімерній матриці підтверджено електронно-мікроскопічними дослідженнями одержаних структур.

Таблиця 1.3

Параметри ґратки, отримані з використанням наближення Когельника
для кривих селективності

	η , %	n_1	d_{ef} , мкм	η , %	n_1	d_{ef} , мкм
Λ , мкм	0.4			0.9		
Після запису	47	0.0054	25	68	0,0076	25
Після видалення підкладки	4	0.0024	15	3	0.0021	16
Після термообробки (2 год., 75 °С)	51	0.0094		73	0.0126	
Після завершення обробки	72	0.012		84	0.0142	

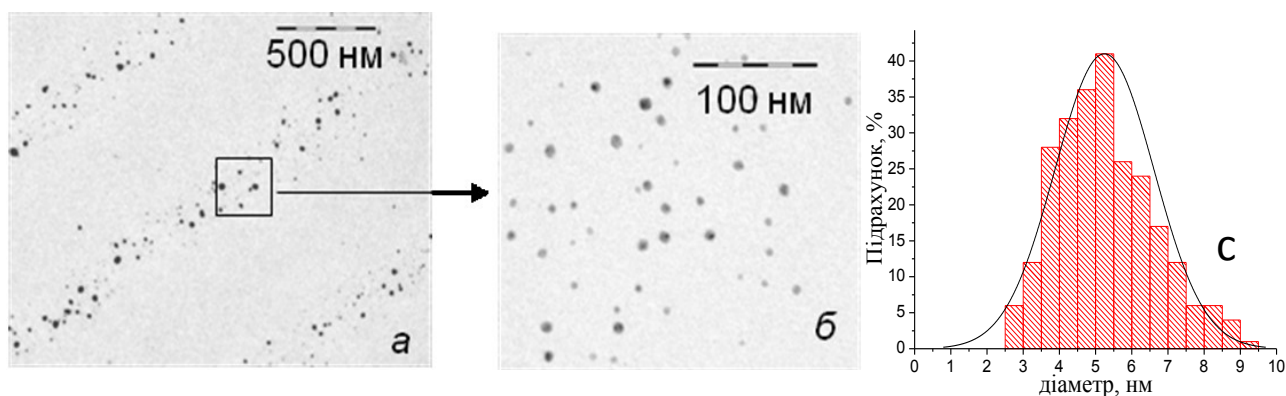


Рис. 1.11. ТЕМ-зображення ґратки, записаної на $\lambda_{\text{гес}} = 488$ нм після термообробки (2,0x1,7 мкм) (а); збільшене зображення фазової площини ґратки (0,3x0,2 мкм), у якій локалізовані наночастинки срібла (б), статистична обробка 1,46x1,10 мкм (с) (нормальний розподіл з параметрами: середній діаметр $d = 5,24$ нм; стандартне відхилення $sd = 1,4$ нм).

На рис. 1.11, (а, б) показано розподіл НЧ в штрихах дифракційної ґратки, з якого можна оцінити розмір наночастинок, що не перевищує 10 нм. Видно, що наночастинки з діаметром ≥ 2 нм локалізуються в одній із фазових площин

ґратки, яка відповідає мінімумам поля та збагачена прекурсором. Статистична обробка (рис. 1.11, (в)) дозволяє визначити середній діаметр наночастинок, який складає 5,2 нм. Слід відмітити наступне. Не дивлячись на те, що ми не досягаємо 100%-ої модуляції концентрації прекурсору в ґратці, ми практично не спостерігаємо НЧ в проміжках між областями їх локалізації. Як відомо з [80], зростання в'язкості матриці внаслідок формування полімерної сітки обмежує дифузію та утворення атомів металу. Очевидно, що щільна полімерна сітка, яка формується в максимумах поля перешкоджає утворенню НЧ з діаметром ≥ 2 нм. НЧ з меншим діаметром виходять за межі роздільної здатності приладу.

Утворення НЧ срібла підтверджується також зміною спектрів поглинання металевого прекурсору в процесі УФ опромінення та ґраток в процесі голографічного запису й термообробки (рис. 1.12, (а, б)). Особливістю НЧ металу є сильна і специфічна взаємодія з електромагнітним випромінюванням, яка приводить до збудження колективних коливань електронів провідності поблизу поверхні, так званих поверхневих плазмонів (SP). Смути SP резонансів для НЧ благородних металів зазвичай лежать у видимому та близькому ІЧ спектральному діапазонах, їх характеристики залежать від матеріалу частинок та матриці, розмірів і форми НЧ, їх об'ємної концентрації і морфології нанокompозиту [81]. Для НЧ срібла з розміром 3 – 50 нм смути SP резонансу лежать в області 400-500 нм [82]. На рис. 1.12, (а) показані спектри поглинання розчину AgNO_3 в ацетонітрилі. Спектри вимірювались в кюветі товщиною 10 мм відносно ацетонітрилу. Короткохвильовий пік 312 нм належить іонам Ag^+ . Опромінення кювети УФ-випромінюванням (крива 2, рис. 1.12, (а)) супроводжується появою характерних смуг у видимому діапазоні, пов'язаних зі збудженням SP в НЧ срібла і вказуючих на формування ультрадисперсного срібла в ацетонітрилі. Наявність двох широких смуг 386 нм і 474 нм може говорити про утворення НЧ різних розмірів. Оскільки НЧ не стабілізувались, з часом вони агрегували і спостерігалось випадання осаду. Утворення НЧ в

полімерній матриці (рис. 1.12, (б), крива 1) починається вже на етапі запису ґратки. Спостерігається деградація смуги 358 нм, яка належить КМ, і утворення нової широкої безструктурної смуги 460 нм, що відповідає SP резонансу в НЧ срібла. Вид спектру свідчить про типовий випадок утворення НЧ найбільш термодинамічно стійкої сферичної форми, які мають найменшу поверхню при даному об'ємі, що підтверджується також і електронно-мікроскопічними дослідженнями. Наступне опромінення на $\lambda_r = 488$ нм не приводило до значного збільшення поглинання в околі плазмонного резонансу 460 нм.

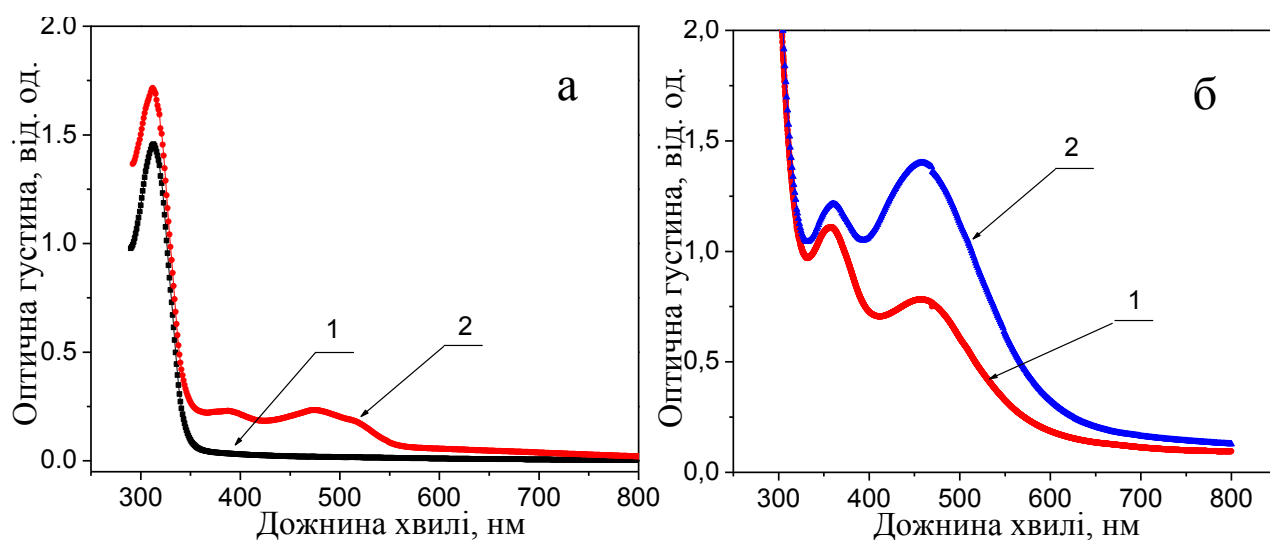


Рис. 1.12. Спектри поглинання: (а) – розчину AgNO_3 в ацетонітрилі до опромінення (1), після опромінення (2) протягом 1 год, (б) – ґратки після голографічного запису на $\lambda_r = 488$ нм (1) і після термообробки впродовж 60 хв. (2).

Видалення підкладки і прогрів зразка прискорювали процес випаровування ацетонітрилу, температура кипіння якого складає $81,6^\circ\text{C}$. При цьому спостерігалось значне підсилення інтенсивності смуги SP резонансу, що може пояснюватись збільшенням концентрації і розміру НЧ.

РОЗДІЛ 2

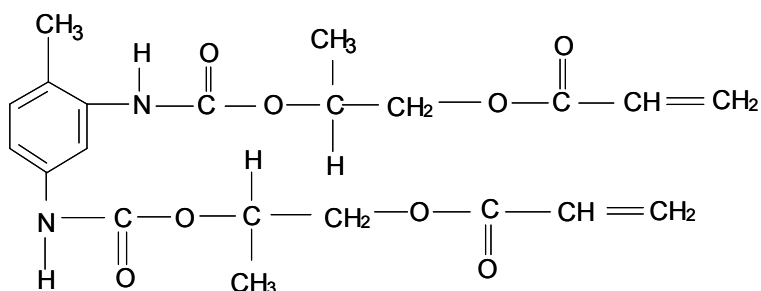
ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Підготовка фотокомпозиції

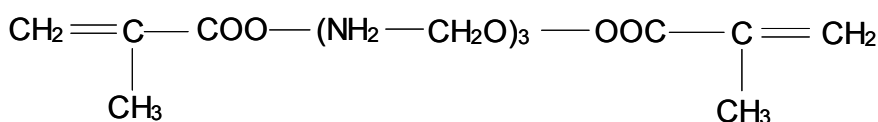
У якості металевого прекурсору використовувався розчин AgNO_3 в ацетонітрилі. Для виготовлення прекурсору 0,05 г/мл (P1), 0,1 г/мл (P2) і 0,2 г/мл (P3) нітрату срібла розчиняли в 1 мл ацетонітрилу при кімнатній температурі. В дужках для зручності введено позначення відповідних сумішей.

Голографічна композиція представляє собою однорідну суміш функціональних компонент. Вибір цих компонент базований на попередніх дослідженнях голографічних фотополімерних матеріалів, які містять суміш мономерів та нейтральну компоненту (НК), яка є інертною по відношенню до фотохімічних реакцій, але бере участь в дифузійному перерозподілі компонент під час голографічної експозиції [70-72, 83]. У якості НК використовувались різноманітні низькомолекулярні органічні рідини. Був запропонований критерій вибору компонент, який забезпечує високоефективний запис та визначені оптимальні концентрації ряду НК [71, 72]. Використовуючи ці результати, ми розробили композицію, яка включає в якості полімеризаційноздатної складової суміш біфункціональних мономерів – триетилен гліколь диметакрилат (70 ваг.%) та α,ω -акрил-біс (пропілен гліколь) 2,4-толуїлен диуретан (30 ваг.%), а в якості нейтральної компоненти розчин AgNO_3 в ацетонітрилі (30 об.% по відношенню до мономерів). Фотоініціююча система, яка складається з камфорхінону (CQ) (5 ваг.%) і кетона Міхлера (KM) (1 ваг.%) додавалась до суміші для забезпечення чутливості в спектральному діапазоні 440-500 нм. На рис. 2.1 показані структурні формули мономерів та компонент ініціюючої системи, а також приведені фотографії виготовлених ґраток. Дана фотоініціююча система володіє рядом переваг у порівнянні з

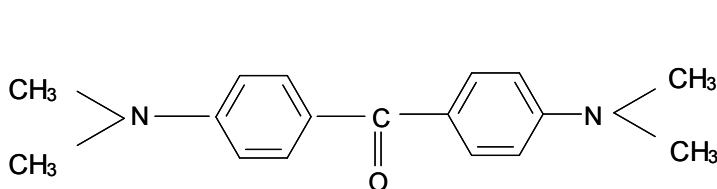
іншими системами ініціатор-сенсibilізатор (барвник), які використовуються для видимої області спектру.



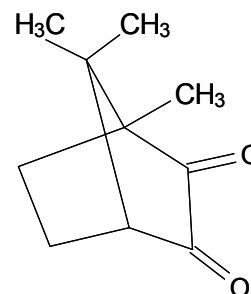
α,ω -Акрил- біс(пропилен гліколь) 2,4- тоулене діуретан



Триетилен гліколь диметакрилат



4,4 – диметиламінобензофенон (кетон Міхлера)



Камфорхінон

Рис. 2.1. Структурна формула компонентів композиції

2.2 Формування реєструючого шару

Процес приготування реєструючого шару складається з наступних операцій: підготовка підкладок; формування реєструючого шару.

Для виготовлення голографічних елементів використовують частіше всього скляні або кварцеві підкладки. Форма та розміри визначаються необхідним розміром елементу. В даному випадку використовуються підкладки розміром 2,5х2,5 см та 1х2,5 см. Підкладки обробляються у такій послідовності:

- 1) первинна обробка в ацетоні або спирті для видалення забруднень підкладок;
- 2) обробка в водному розчині питної соди 5-20 % при температурі до 100 °С;
- 3) промивка в воді з попереднім протиранням (бязь).
- 4) попередня промивка в спирті з протиранням (бязь)
- 5) обробка у 5 % хромовій суміші ($K_2Cr_2O_7$) протягом пів години;
- 6) промивка в проточній воді протягом 10 хвилин з протиранням (бязь);
- 7) промивка в спирті з протиранням (бязь).

Для сушки підкладки поміщають у термошафу, поступово підвищують температуру до 140 – 150 °С і витримують при вказаній температурі протягом 3 – 4 годин. Після завершення сушки підкладки охолоджують до кімнатної температури. Після термообробки підкладки можуть зберігатись у сухому приміщенні не більше 5 діб, у протилежному випадку повторюють п. 7 процедури обробки.

Реєструючий шар формувався шляхом нанесення краплі вихідної композиції між двома скляними пластинками, розділеними каліброваними тефлоновими спейсерами, які задають товщину плівки. Вимірювання товщини у різних точках шару і для різних шарів показало, що для використовуваних тефлових прокладок середньоквадратичне відхилення від заданої товщини складає 2 мкм у діапазоні $10 \leq d \leq 100$ мкм. Діаметр зразків складав 10 – 15 мм.

Для фотохімічного зв'язування розчиненого в композиції молекулярного кисню, що є ефективним інгібітором радикальної полімеризації і процесу фотоініціювання використовується попереднє опромінення некогерентним УФ-

випромінюванням (300 – 350 нм) лампи Луф-4, потужністю 4 Вт на відстані 10 см. Передполімеризація шару забезпечує збільшення швидкості запису в результаті виключення індукційного періоду з часу експозиції і зменшує світлорозсіювання у голограмі за рахунок відповідного вибору робочої точки.

При модифікації композиції і варіації умов запису необхідна експозиція підбиралась експериментально по досягненню максимальної ефективності запису. На наступному етапі зразок закріплювався у спеціальній оправі і поміщався в інтерференційне полі для запису.

2.3 Стандартний метод запису 1D структур. Експериментальна установка

Для виготовлення об'ємних 1D структур (ґраток) пропускаючого типу використовувалась стандартна схема голографічного запису в побіжних пучках напівпровідникового лазера (НПЛ) MBL-III-473 (розбіжність $\leq 1,5$ мрад), з довжиною хвилі запису $\lambda_r = (473 \pm 1)$ нм, що працює в режимі генерації однієї поперечної моди (рис. 2.2). Для забезпечення максимальної видимості інтерференційної картини використовувались записуючі пучки з s-поляризацією (вектор E перпендикулярний площині падіння світлової хвилі і, відповідно, вектору ґратки G), які падають на шар з однієї сторони.

Світлоподільний куб (СПК) поділяє випромінювання лазера на два промені рівної інтенсивності, які за допомогою пари діелектричних дзеркал (Дз1, Дз2) зводяться під необхідним кутом в площині реєструючого шару, забезпечуючи утворення синусоїдальної інтерференційної картини. Для просторової фільтрації пучка в фокусі мікрооб'єктива коліматора (К1, К2) розміщується точкова діафрагма діаметром 20 мкм. Коліматор служить для розширення пучків до потрібного діаметра, який задається розміром робочої площі реєструючого шару.

Оптичні довжини шляхів кожного з плечей схеми вибираються рівними з максимальною точністю (різниця оптичних довжин плечей при цьому набагато менша ніж довжина когерентності використовуваного лазера). Реєструючий шар (ФПК) закріплювався таким чином, щоб його положення можна було легко регулювати. Для отримання пропускаючих ґраток з фазовими площинами, перпендикулярними поверхні підкладок, забезпечувалась установка триплексу строго перпендикулярно бісектрисі кута між записуючими, симетрично направленими пучками.

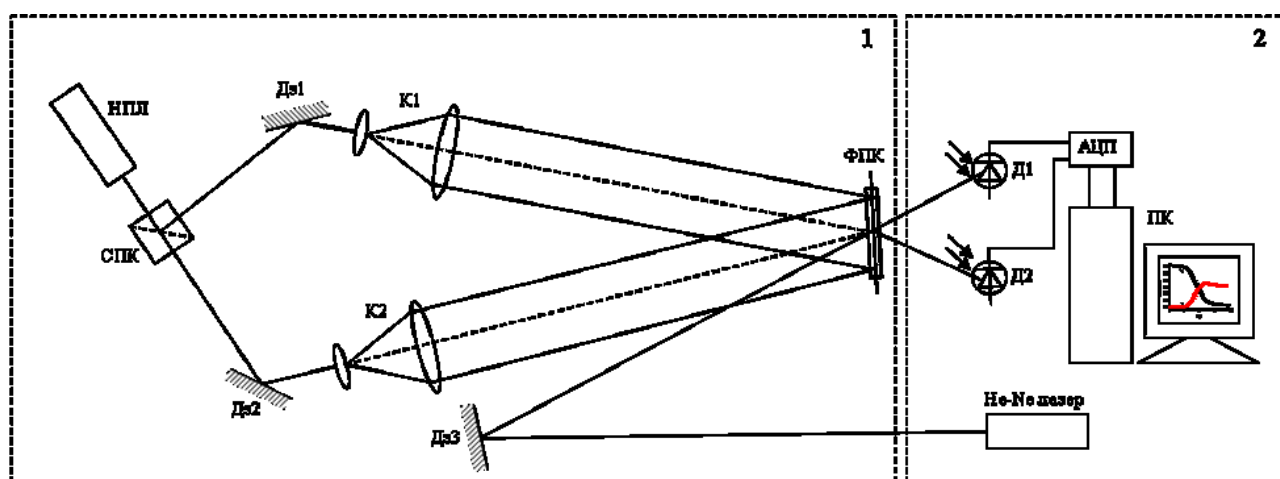


Рис. 2.2. Схема установки для запису голографічних решіток пропускаючого типу:

1 – оптична схема для запису решіток (НПЛ – напівпровідниковий лазер ($\lambda = 473$ нм), СПК – світлоподільний кубик, Дз1, Дз2, Дз3 – дзеркала, К1, К2 – коліматори, ФПК – фотополімерна композиція);

2 – схема реєстрації і контролю запису (Д1, Д2 – датчики, ПК – комп'ютер, гелій-неоновий лазер ($\lambda = 633$ нм));

Період ґраток було встановлено близьким до 3,5 мкм за допомогою фіксування кута (2Ω) між записуючими пучками, $\Lambda = \lambda_r / 2 \sin \Omega$. Для контролю за формуванням структур у процесі запису використовувалося випромінювання He-Ne лазера з $\lambda_t = 633$ нм та s-поляризацією, яке не поглинається композитом і не впливає на процес запису. Тестуючий пучок направлявся на ґратку під кутом Брегга, що відповідав її періоду. Пучок, що пройшов крізь полімерний шар, та

дифрагований від структури утворюваної ґратки, потрапляють на фотодіоди (Д1, Д2), сигнал із яких через 10-розрядний АЦП передається на комп'ютер. Візуалізація сигналу від світлодіодів за певний проміжок часу показує кінетику запису решітки (рис. 2.3). Фотодіоди, АЦП, комп'ютер а також гелій-неоновий лазер складають блок системи реєстрації.

Завдяки схемі реєстрації можна слідкувати за ходом запису. Запис припиняється тоді, коли інтенсивності пучка, що дифрагує, і пучка, що проходить крізь ґратку, перестануть змінюватися. Також треба слідкувати за тим, щоб інтенсивність дифрагованого пучка не почала спадати (як на рис. 2.3), адже це свідчитиме про появу оптичних «шумів» в утвореній структурі.

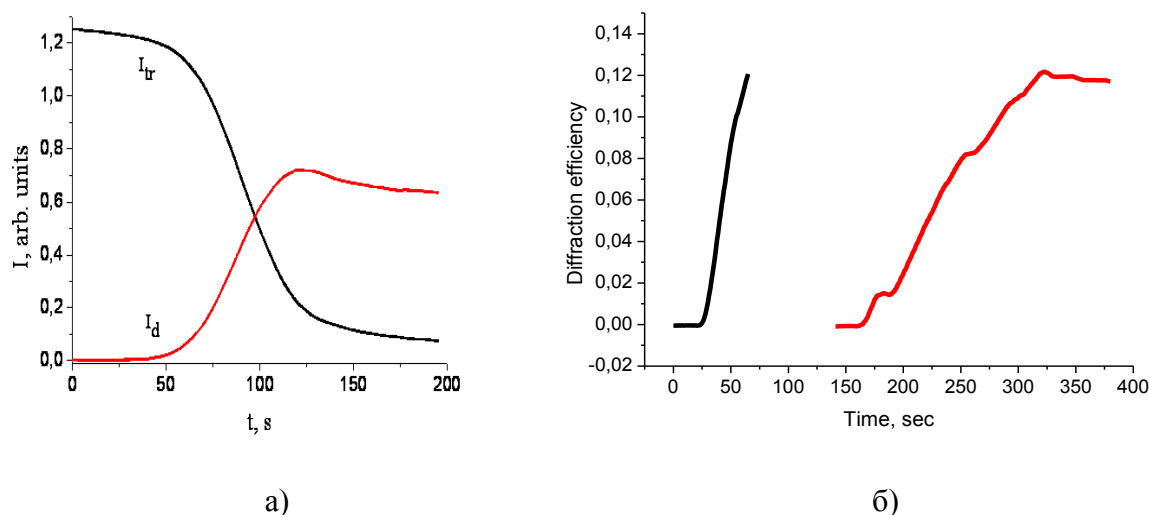


Рис. 2.3. Кінетика запису: а) при однокспозиційному записі, I_d та I_{tr} – інтенсивності пучків, що дифрагує та проходить крізь ґратку відповідно (спад інтенсивності дифрагованого пучка після 120 с запису свідчить про утворення «шумів» у решітці); б) при двоекспозиційному записі квадратної 2D структури.

Дифракційна ефективність ґраток в часі визначалась як:

$$\eta(t) = \frac{I_{dif}(t)}{I_{dif}(t) + I_{tr}(t)} \quad (2.1)$$

де $I_{dif}(t)$ та $I_{tr}(t)$ – інтенсивності пучка дифрагованого в 1-й порядок, та пучка, що пройшов крізь полімерний шар, відповідно. Це визначення дозволяє виключити втрати на відбивання і світлорозсіювання в шарі і визначити власне значення дифракційної ефективності ґратки. Відносна похибка визначення η в даному випадку складала не більше 0,5 %.

РОЗДІЛ 3

ФОРМУВАННЯ 2D СТРУКТУР

Нами проведено розрахунок 2D структур при багатопучковій (1-4) інтерференції та порівняння їх з експериментально отриманими. Запропоновано голографічну схему голографічного запису 1D, 2D фотонних кристалів з різною симетрією на основі просторового модулятора світла (ПМС) у якості динамічного елементу, що забезпечує формування 3-х, 4-х і більше записуючих пучків, які утворюють інтерференційне поле необхідної геометрії для запису фотонних кристалів. Проведено вибір режимів роботи ПМС, що забезпечують потрібну інтенсивність записуючих пучків та необхідне положення площин їх поляризації для ефективного формування фотонних кристалів необхідної геометрії. Проведено оптимізацію внутрішніх параметрів ПМС для зниження впливу фазових похибок, оптичних шумів, та темних смуг на загальну структуру фотонних кристалів.

Отримано тестові періодичні структури сформовані як в 3-х, так і в 4-х пучкових схемах з парціальним періодом Λ в межах $[0,4-3,5]$ мкм. Забезпечено запис тетрагональних та гексагональних структур брегівського типу, утворених відповідним розподілом НЧ-Ag в полімерній матриці, з парціальними дифракційними ефективностями до 20%.

Враховуючи результати тестових записів отримано періодичні структури сформовані на композиції полімер-НЧ срібла.

3.1 Розрахунок розподілу інтенсивності при багатопроменевій інтерференції

Розподіл інтенсивності електричного поля в області інтерференції може бути записаний у вигляді:

$$I(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^n |E_j|^2 + \sum_{i \neq j}^n E_i \times E_j^* \exp(i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j) \mathbf{r} + i\varphi_{ij}), \quad (3.1)$$

$$\mathbf{k}_i = \sin \theta \cos \alpha_i \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \alpha_i \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z, \quad (3.2)$$

де \mathbf{E} – вектор напруженості електричного поля, \mathbf{k} – хвильовий вектор, i, j – додатні числа, φ_{ij} – зсув фаз між пучками, \mathbf{r} – радіус-вектор, $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ – одиничні координатні вектори, θ_i – кут між \mathbf{k}_i та віссю z , α – кут між проекцією лазерних пучків на площину x - y та віссю x .

3.2 Розрахунок двовимірних структур

Використовуючи (3.1), нами проведено розрахунки розподілу інтенсивності в площині інтерференції для 2, 3 та 4-х пучків. Інтенсивності і кути співпадали з такими, що було взято для експерименту. На рис. 3.1 показано розподіл інтенсивності при інтерференції 3-х пучків.

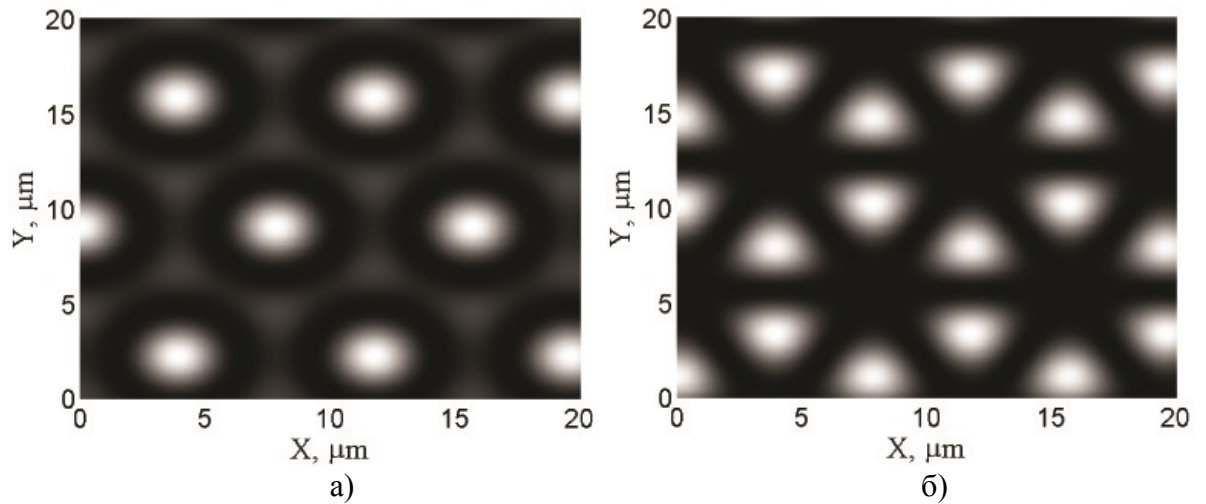


Рис. 3.1. Розподіл інтенсивності при 3-х пучковій інтерференції: фазовий зсув в 1-му пучку: а) $\varphi = 0$, б) $\varphi = \pi/2$.

3.3 Оптимізація експериментальної установки

Як зазначалося вище, для реалізації багатопучкової схеми запису використовують систему призм або дифракційні подільники, що складаються з набору дифракційних ґраток. Параметри ґраток і їх взаємне розташування вибираються таким чином, щоб забезпечити необхідну кількість і геометрію інтерферуючих пучків [26]. Записуюче полі для формування 2D гексагональних фотонних кристалів отримують в результаті інтерференції трьох лазерних пучків. У [18], наприклад, автори демонструють дифракційний елемент, який представляє собою непрозору маску з трьома брегівськими ґратками, розташованими на 120° одна від одної. Слід зазначити, що у застосованій геометрії досить складно змінювати параметри кристалічної комірки фотонного кристала або, іншими словами, кути нахилу інтерферуючих пучків. Нижче на рис. 3.2 ми наводимо модифіковану схему запису, що дозволяє досить просто змінювати параметри кристалічної структури при формуванні 2D гексагональних фотонних кристалів. На відміну від авторів [32], які пропонують цифровий подільний елемент тонкого, в голографічному сенсі, типу ми пропонуємо елементи, що є брегівськими і дозволяють а) варіювати; б) збільшувати кути розділення лазерних пучків.

Розглянемо процес голографічного запису. Пучок від лазера, поляризований у вертикальній площині розділяється двома брегівськими ґратками Gr, відбиваючись від дзеркал Mr, що розміщені у вершинах рівнобічного трикутника, сходяться під кутом θ з нормаллю до поверхні світлочутливого шару, яка співвісна до висоти утвореної піраміди. При цьому двогранні кути між векторами α_i складають 120° . У цьому випадку, при голографічному записі утворюється гексагональна структура. Для зсуву фази в одному з пучків використано просторовий модулятор світла ПМС LC-2002. Фаза змінювалась в межах $[0-\pi/2]$.

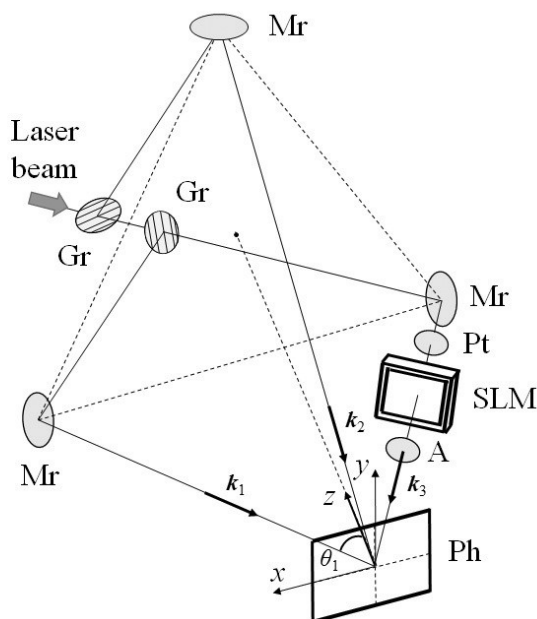


Рис. 3.2. Схема для трьохпучкового запису 2D структур: Gr – брегівські ґратки, Mr – дзеркала, Pt – поляризатор, SLM – просторовий модулятор світла, A – аналізатор, Ph – фотополімер.

Для формування чотирикутних структур один з пучків перекривався. У процесі запису одомірної ґратки світлочутливий шар розвертався на 90° і записувалась додаткова ґратка. Інтенсивності всіх пучків при формуванні структур задавались рівними між собою в обох випадках.

Просторовий модулятор світла ПМС LC-2002 представляє собою прозору у видимому діапазоні ($\lambda > 400$ нм) матрицю рідкокристалічних комірок, розмір однієї комірки рідкого кристалу 32×32 мкм. Прилад може працювати в фазовому та амплітудному режимі.

Фазова модуляція хвильового фронту світлової хвилі, що проходить крізь ПМС досягається при взаємно перпендикулярній орієнтації поляризації лазерного випромінювання та директору рідкого кристалу комірок. Амплітудна модуляція досягається при паралельному розташуванні вказаних векторів, змішана – амплітудно-фазова модуляція реалізується при такому, що виключає два наведених вище випадки. ПМС підтримує стандарт SVGA 600×800 із частотою повторювання кадрів 60 Гц, Максимальна потужність випромінювання без руйнування рідкого кристалу складає $P_{\max} = 1$ Вт/см².

Для формування структур з найбільшою ефективністю потрібна оптимізація роботи ПМС – підвищення його ефективності. Для цього для довжини хвилі $\lambda=473$ нм потрібно отримати калібрувальну криву.

Вирішальну роль грають 2 чинники. По-перше, успішне вирішення цієї задачі може бути досягнуто шляхом правильного налаштування власних параметрів ПМС таких як: яскравість (N_1), контраст (N_2), дисторсія (N_3), розтяг-стиск (N_4) по вертикалі і горизонталі мікродисплея. По-друге, у разі лінійної передачі фази просторовим модулятором світла діапазон сірого [0-255] градацій переводиться в ПМС у діапазон фаз $[0-2]\pi$. За умови того, що ПМС нелінійно передає фазу для виправлення фазових помилок використовують метод коригуючих коефіцієнтів або калібрувальну криву, що пов'язує фазу з градаціями сірого. Більш точні результати в порівнянні з методом коефіцієнтів дає калібрувальна крива (рис. 3.3) для довжини хвилі 530 нм, в положенні поляризатора $P = 180^\circ$, та аналізатора $A = 120^\circ$.

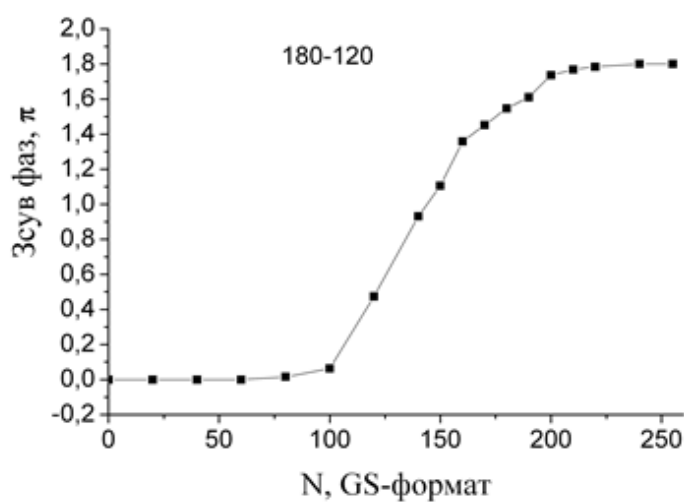


Рис. 3.3 Калібрувальна крива ПМС LC2002 для 530 нм.

Розглянемо основні параметри ПМС. Для цього зручно розглянути дифракцію світлової хвилі на фазовій ґратці. При отриманні дифрагованих пучків на фазовій ґратці, що формується за допомогою ПМС та з

використанням кривої (рис. 3.3) було виконано серію експериментів по голографічному формуванні 2D структур (4 пучки) з періодами 3,5 мкм. Метою цих експериментів була оцінка працездатності схеми (рис. 3.2) в цілому. Результати наведено у табл. 3.1. Процедура знаходження оптимальних власних параметрів ПМС, таких як яскравість (N_1), контраст (N_2), горизонтальна дисторсія (N_3), вертикальна дисторсія (N_4) полягає в знаходженні таких N_i , при яких результат дифракції буде відповідати теоретично відомому, а саме: максимум дифракції на ґратці з висотою рельєфу π , що плавно спадає до “0” в точках 0 або 2π .

Встановлено, що корекція випадкової і систематичної фазових помилок є визначальним фактором для отримання якісних структур. Із аналізу результатів наведених в табл. 3.1 зроблено висновок про те, що калібрувальна крива для 530 нм є недостатньо точною для роботи на довжині хвилі 473 нм.

Таблиця 3.1

Параметри оптимізації ПМС

Похибки	Систематичні похибки	Випадкові фазові похибки	Оптичний шум	Похибки налаштувань ПМС, N_{1-4}
Спекл	+	+	-	-
Додаткові зображення	+	+	+	+
Низький контраст	+	+	+	+
Посилення нульового порядку	+	+	+	+
Темні смуги	-	-	-	+

3.4 Оптимізація роботи ПМС в голографічній схемі

З метою поліпшення якості фазової модуляції шляхом мінімізації фазових спотворень внесених ПМС до пучків, було проведено калібрування ПМС для довжини хвилі $\lambda=473$ нм. На ПМС подавалась послідовність файлів з

наростаючими фазовими ґратками від 0 до 2π , мінімального періоду. Одночасно з цим фотодіодами Ph (рис. 3.4) з АЦП-1220 (10 біт) за допомогою РС реєструвалися відповідні значення потужності дифрагованих на цій послідовності ґраток пучків $P/P_{\max}(N)$ для різних N_i (рис. 3.5).

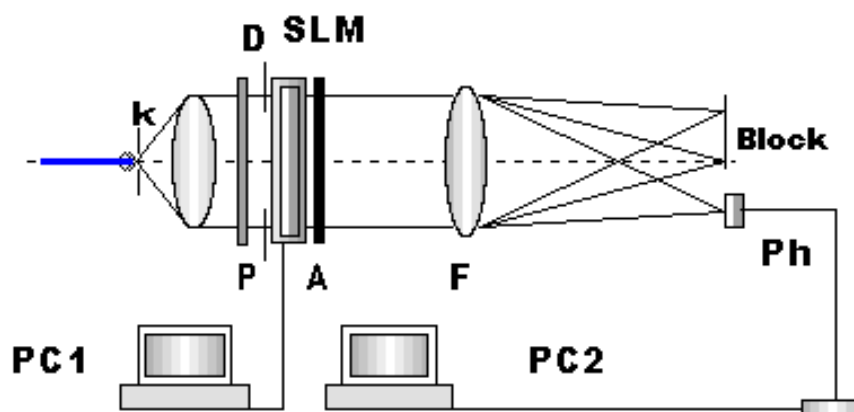


Рис. 3.4 Схема калібрування просторового модулятора LC2002 на довжині хвилі 473 нм, фазовий режим: k – коліматор; P, D, SLM, A, PC1 - поляризатор, діафрагма, просторовий модулятор світла LC2002, аналізатор і персональний комп'ютер керування ПМС, відповідно; F – Фур'є-об'єктив; Ph, PC2, Block - фотодіод, плата АЦП, персональний комп'ютер системи реєстрації, екран, відповідно.

На рис. 3.5 та 3.6 показано експериментальні криві $P(N)$ для двох різних наборів власних налаштувань N_i ПМС. У першому випадку (рис. 3.5) видно, що ПМС не працює з градацією сірого $N > 200$. Він виходить на насичення, тобто для цього набору налаштувань N_i ПМС принципово нездатний модулювати фазу хвильового фронту у всьому діапазоні фаз.

У другому випадку (рис. 3.6) для іншого набору N_i весь діапазон градацій сірого призводить до правильного набігу фаз на ґратці, що виводиться на ПМС. Калібрувальна крива, що розрахована для цих внутрішніх параметрів ПМС N_i , представлена на рис. 3.7. У табл. 3.2 наведено оптимальні параметри N_i при яких отримано результат, представлений на рис. 3.6.

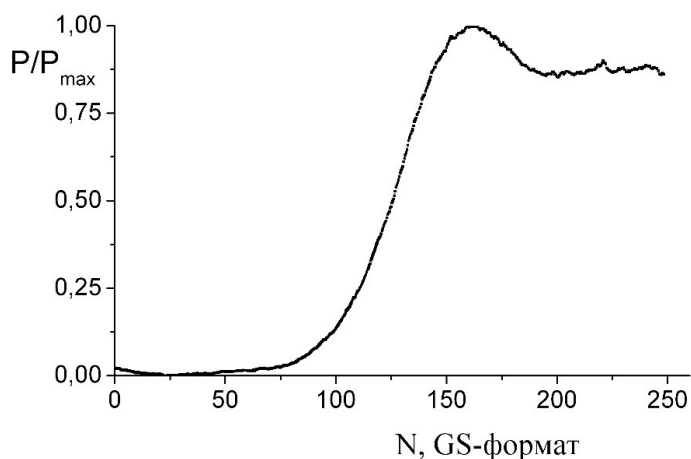


Рис. 3.5 Залежність нормованої потужності дифрагованого пучка від градації сірого для неоптимального набору налаштувань N_i .

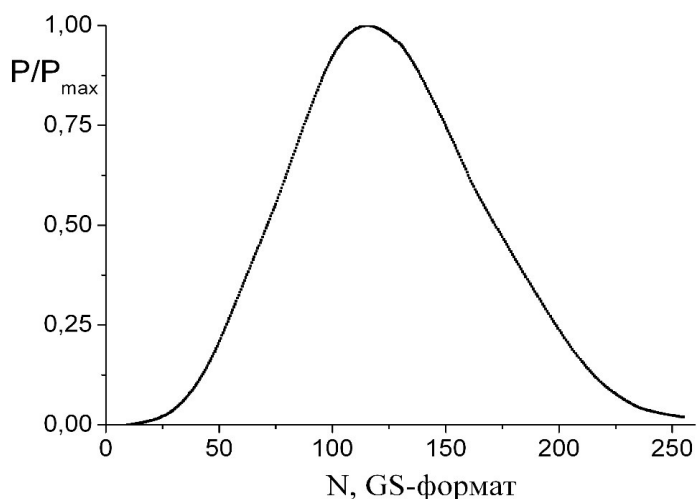


Рис. 3.6 Залежність нормованої потужності дифрагованого пучка від градації сірого для оптимального набору налаштувань N_i .

Таким чином, знайдено оптимальні параметри N_i та отримано калібрувальну криву, що дає можливість формувати світлові пучки для реалізації голографічного запису у схемі (рис. 1.1) і мінімізує похибки наведені в табл. 1.1. В результаті проведеної оптимізації вплив артефактів зведено до рівня, що дає можливість отримувати 2-D структури з високою однорідністю по полю, внаслідок чого досягається висока ефективність розподілу НЧ у фотополімері.

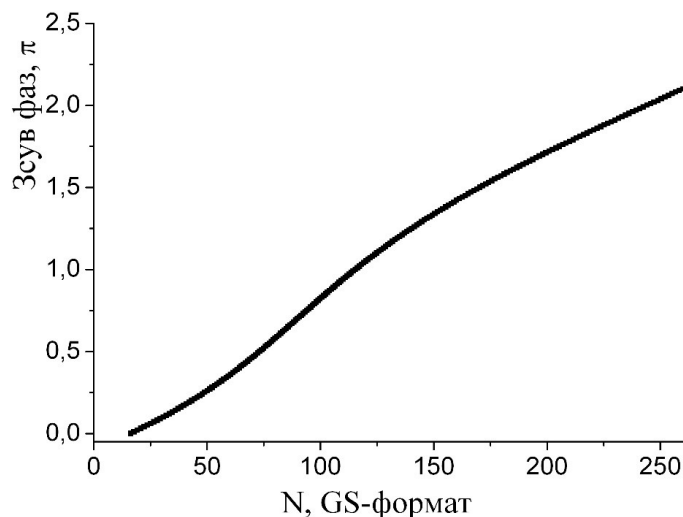


Рис. 3.7 Калібрувальна крива для ПМС (473 нм).

Таблиця 3.2

Оптимальні параметри налаштувань

N_1	N_2	N_3	N_4
140	255	1054	200

Для оцінки ефективності формування 1D, 2D структур було проведено додатковий тестовий голографічний запис в запропонованій схемі на стандартному фотополімері без утворення НЧ для періоду Λ в межах [0,4-3,5] мкм. У результаті апробовано 3(4)-пучкові схеми запису з тетра- та гексагональними періодичними фазовими структурами. Результати тестових експериментів показали задовільну якість сформованих періодичних структур з періодами мікронних розмірів.

3.5 Формування двовимірних структур в експерименті

Для отримання 2D структур полімер - НЧ ми використовували фотополімерні композиції двох типів. У першому випадку «*ex situ*» синтезовані НЧ вводяться в полімеризаційноздатну суміш мономерів. Об'ємна структура формується в інтерференційному полі в результаті локальної полімеризації і

дифузійного перерозподілу компонент суміші [31]. У другому випадку «*in situ*» синтез НЧ відбувається після запису з просторово розподіленого в інтерференційному полі прекурсора металу.

У даній роботі ми виготовляли періодичні структури з НЧ Ag. Детально технологія виготовлення фотополімерних композицій і синтезу Ag НЧ в решітці викладена в [32, 33]. Для отримання реєструючого шару рідка суміш розміщувалася між скляними підкладками, розділеними каліброваними прокладками з товщиною $d = 10 - 50$ мкм.

У ході дослідження отримано періодичні структури, представлені на рис. 3.8.

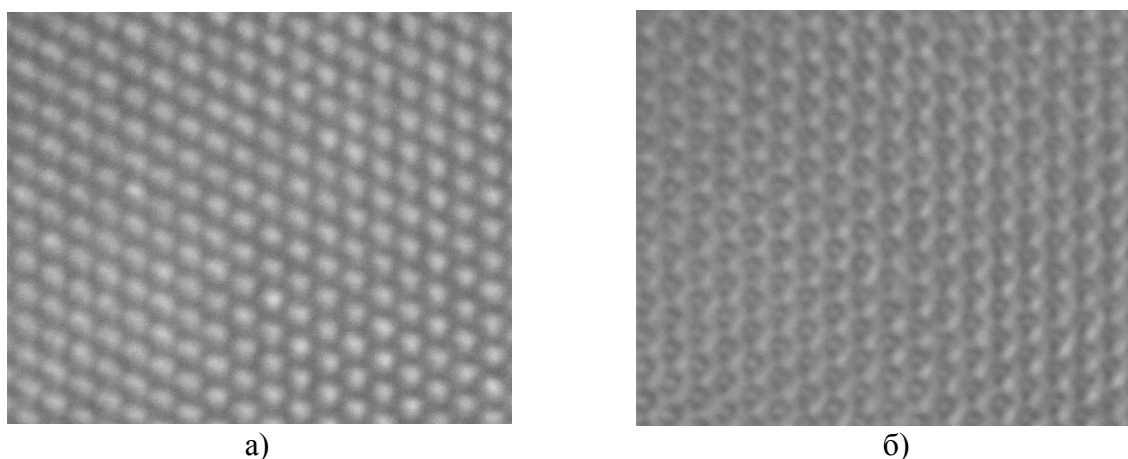


Рис. 3.8. Мікрофотографія 2D кристалу, сформованого розподілом Ag НЧ у полімерній матриці при фазовому зсуві між записуючими пучками: а) $\varphi = 0$, б) $\varphi = \pi/2$.

Використовуючи схему, показану на рис. 3.2, ми отримали 2D фотонні кристали з гексагональною структурою, утворені Ag НЧ в полімерній матриці. Мікрофотографії кристалів, що записані для $\theta = 4^\circ$, наведені на рис. 3.8. Зображення отримані при фокусуванні на поверхню кристала. Використовувалися інтерференційні поля з періодами 3,5 мкм і 0,4 мкм. Для кристала з періодом $\Lambda = 0,4$ мкм контраст структури, який визначається як різниця між показниками заломлення зон структури, збагачених полімером і

НЧ ($\Delta n = 2n_1$, де n_1 – амплітуда модуляції показника заломлення), становить приблизно 0,02, що збігається з величиною, отриманою в [33].

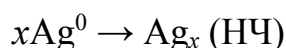
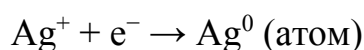
Зафіксовано перерозподіл областей, що відповідають переважній концентрації полімеру і НЧ при зміні фазового зсуву між записуючими пучками. Як було показано раніше у [33], Ag НЧ утворюються в областях, які відповідають мінімумам поля, куди в процесі полімеризації композиції дифундує розчин AgNO_3 . Порівнявши розподіл поля і картину структури, ми бачимо, що світлі області на зображенні структури відповідають максимумам поля, тобто областям переважної концентрації полімеру, тоді як Ag НЧ розташовуються в темних областях зображення. Таким чином, при нульовому фазовому зсуві полімерні області утворюють шестикутники (рис. 3.3 (а)) (розташовуються по кутах і в центрі шестикутника). При зсуві фаз на $\pi/2$ шестикутники утворюють області, збагачені Ag НЧ (рис. 3.3 (б)). Оскільки Ag НЧ утворюються безпосередньо в кристалі, зміна розмірів зон, у яких вони формуються, може впливати на розмір і концентрацію НЧ і відповідно на динаміку електронних збуджень в Ag НЧ [84]. Зазначені питання є предметом подальших досліджень. Досліджувані структури виготовлялись для створення резонаторів зі зворотним зв'язком для тонкоплівкових лазерів.

РОЗДІЛ 4

ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР

4.1 Механізм утворення НЧ срібла

Згідно сучасних поглядів [82, 85, 86], процес синтезу НЧ срібла у розчині мономеру з сіллю срібла та відновником проходить стадію відновлення від Ag^+ до Ag^0 та утворення кластерів Ag_x (НЧ). Процес фотовідновлення можна записати у виді рівнянь:



Одностадійне «in-situ» приготування полімерних нанокомпозитів допованих металевими НЧ, що базується на полімеризації мономерів і формуванні колоїдних металевих НЧ було досліджено рядом груп [80, 87-90]. Такий метод забезпечує однорідність дисперсії металевих наночастинок в полімерній матриці з вузьким розподілом частинок за розміром. У цьому випадку вільні радикали, що виникають при поглинанні світла фотоініціаторами виступають як відновлювальні агенти для іонів металу. Знайдено, що розмір НЧ залежить від хімічної структури фотоініціатора, його концентрації і динаміки фотохімічної реакції. Детальний механізм відновлення металу в ґратці потребує додаткових досліджень цих систем. Ґрунтуючись на відомих даних про фотоіндуковане перетворення фотоініціюючих систем КМ/СQ [89, 91, 92], можна навести найбільш вірогідну схему відновлення Ag^+ для випадку запису ґраток при $\lambda_{\text{rec}} = 488$ нм (рис. 4.1).

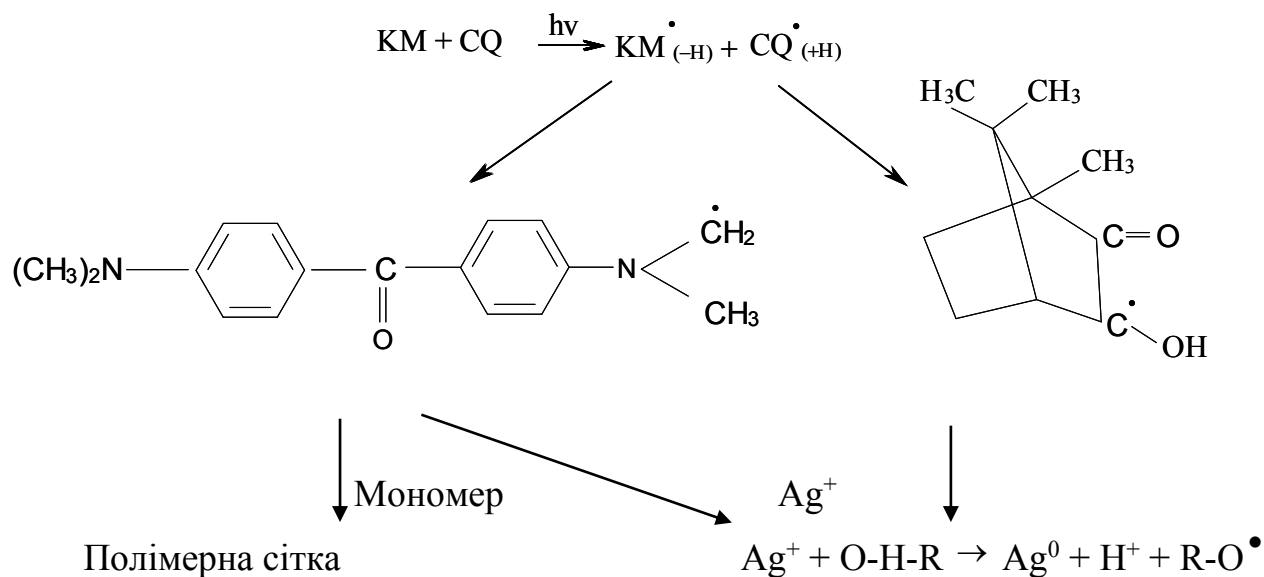


Рис. 4.1 Фотоіндуковане перетворення фотоініціюючих систем КМ/СQ та вірогідні схеми відновлення Ag^+ для випадку запису ґраток при $\lambda_{\text{rec}} = 488 \text{ нм}$.

Молекула СQ переходить до збудженого стану поглинаючи квант світла. Перенесення заряду між збудженими молекулами СQ і не збудженими молекулами КМ викликає появу двох радикалів. Аміноалкільні радикали $\text{KM}_{(-\text{H})}^{\bullet}$ ініціюють реакцію фотополімеризації мономерів. У свою чергу, кетильні радикали $\text{CQ}_{(+\text{H})}^{\bullet}$ містять -ОН групу і можуть відновлювати Ag^+ до Ag^0 згідно вище наведеної схеми.

За подібним механізмом відбувається фотовідновлення Ag^+ в ПВА плівках [93] у розчині 2-пропанол [94] і мурашиній кислоті. Оскільки утворення та ріст Ag кластерів контролюється дифузійними процесами, зростання густини полімерної матриці перешкоджає фотоіндукованому утворенню Ag НЧ. Наступна термічна обробка може призвести до зростання дифузії і сприяти реакції відновлення.

4.2 Структура об'ємних ґраток полімер – НЧ срібла

Як було вказано вище, відносна модуляція концентрації прекурсорів < 1 , однак НЧ срібла з розміром більшим 1 нм утворюють вузькі смуги в полімерній матриці (Рис. 1.11) і відсутні поза зоною їх переважної локалізації. Тому ми додатково вивчали розподіл компонент в ґратці, щоб пояснити вказану розбіжність. У даному підрозділі наведено результати дослідження структури ґраток, які дозволяють з'ясувати деякі особливості механізму утворення НЧ Ag. Дослідження проводилися за допомогою атомно-силової (мікроскоп Solver, ЦИОТ ИТМО) та конфокальної скануючої мікроскопії (мікроскоп LSM710, Zeiss) [95]. Конфокальна скануюча мікроскопія дозволяє вивчати механізми формування і трансформації об'ємних голограм шляхом візуалізації профілів розподілення утворюючих їх центрів та вимірювання їх локальних оптичних характеристик. Вивчалися властивості ґраток з $\Lambda = 3,5$ мкм. На рис. 4.2 наведено профіль рельєфу поверхні ґратки, вісь x відповідає напрямку вздовж вектора ґратки (перпендикулярно «штрихам» ґратки). Профілі поверхні суттєво несинусоїдальні. Апроксимація профілю трьома першими членами розкладу в ряд Фур'є дозволила визначити вклади вказаних гармонік у формування профілю. Співставлення даних атомно-силової та конфокальної мікроскопії, що буде обговорюватись нижче, показало, що заглиблення рельєфу відповідають максимальному поглинанню в структурі, тобто НЧ Ag розташовані в областях, які відповідають заглибленням рельєфу. Одержані дані співпадають з результатами роботи [96], в якій встановлено, що заглиблення рельєфу відповідають мінімумам інтерференційного поля, збагаченим низькомолекулярними компонентами композиту, в даному випадку прекурсором металу, з якого утворюються НЧ Ag.

Несинусоїдальний розподіл НЧ Ag, що формується при неоднорідній полімеризації в інтерференційному полі, представлено на рис. 4.3 у формі профілю локальної оптичної густини, вимірюваної при проходженні світла крізь

ґратку. Встановлено також, що в ґратці присутні компоненти, що люмінесціюють при збудженні у різних областях спектру. Просторовий розподіл інтенсивності люмінесценції виявився протифазним відносно розподілу поглинання збуджуючого світла (рис. 4.3), тобто інтенсивність люмінесценції областей з малим поглинанням, що відповідають максимумам інтенсивності інтерференційного поля, перевищує інтенсивність люмінесценції областей, розташованих у мінімумах інтерференційного поля.

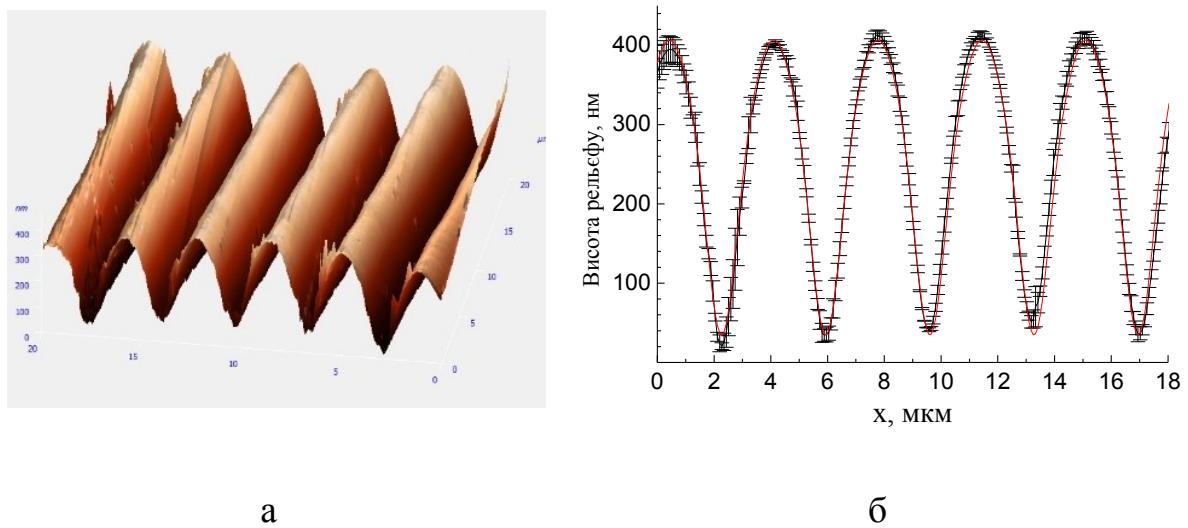


Рис. 4.2. Зображення поверхні ґратки (а) та профіль поверхні (б). Співвідношення амплітуд 1-ої, 2-ої та 3-ої гармонік 18:3:0.7.

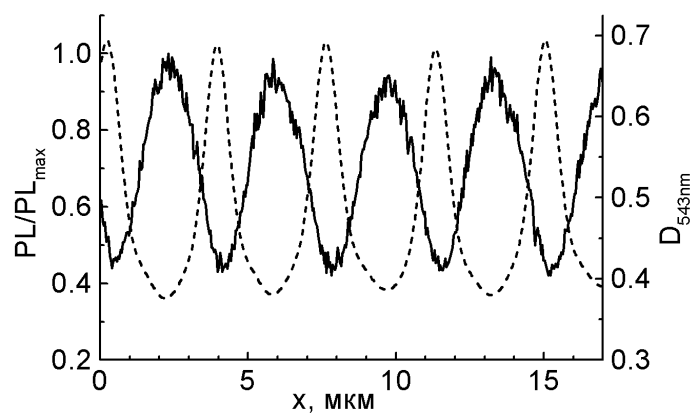


Рис. 4.3. Профілі оптичної густини (штрихові лінії) та нормованої інтенсивності люмінесценції (суцільні криві) вздовж вектора ґратки.

Дослідження люмінесцентних властивостей ґраток показали, що спектри їх люмінесценції трансформуються у процесі постобробки (рис. 4.4). Після запису в спектрі спостерігаються смуги люмінесценції фотоініціюючої системи. Найбільш інтенсивна смуга з максимумом на 445 нм належить КМ. Слабка смуга в околі 450 нм – СQ. Під дією УФ випромінювання спостерігається зменшення смуги КМ і поява нової смуги з максимумом в околі 500 нм, яка відповідає утворенню кластерів срібла. Слід відмітити, що в процесі постобробки в спектрі з'являються смуги (не показані на рисунку), які відповідають проміжним продуктам фотостимульованого синтезу НЧ і зникають після закінчення обробки.

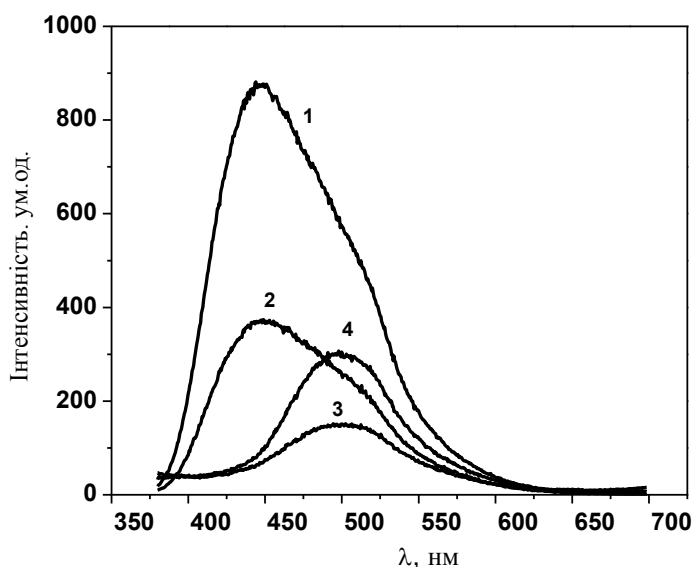


Рис. 4.4. Зміна інтегрального спектру люмінесценції ґратки в процесі УФ опромінення протягом 15 хв. (1); 1 год. (2); 4 год. (3) та 7 год. (4).

Дослідження просторового розподілу спектру люмінесценції ґратки показало, що структура спектру не змінюється в областях ґратки, які відповідають максимумам і мінімумам інтерференційного поля, тоді як інтенсивність люмінесценції в освітлених областях значно перевищує її інтенсивність в неосвітлених областях (рис. 4.5). Відмітимо, що на відміну від спектрів на рис. 4.4 в даному випадку ми спостерігали структурну смугу

випромінювання. На наш погляд, в спектрах на рис. 4.4 структура може маскуватися залишковим випромінюванням продуктів, що може спостерігатися у результаті незавершеності процесу синтезу.

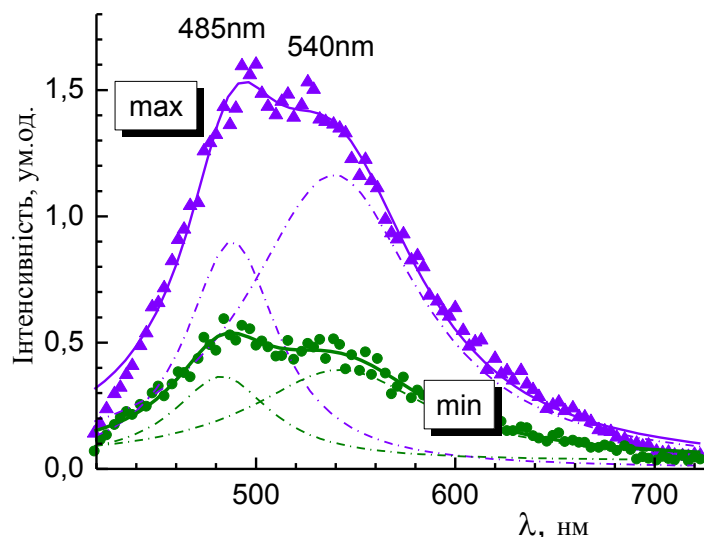


Рис. 4.5. Локальні спектри люмінесценції ґраток в освітлених (трикутники) та неосвітлених (кола) областях.

Одержані результати вказують на більш високу квантову ефективність люмінесценції в областях голограми з низьким поглинанням і, відповідно, низькою концентрацією срібла. Відомо, що люмінесцентними властивостями володіють кластери срібла з розміром < 1 нм, що складаються з декількох атомів срібла і які ми не спостерігаємо на електронномікроскопічних зображеннях. У [97] було показано, що на відміну від відносної концентрації НЧ Ag в освітлених та неосвітлених інтерференційним полем областях ґратки, яка дорівнює 1, відносна модуляція концентрації прекурсору складає приблизно 0,75. Тобто не дивлячись на наявність прекурсору металу в обох областях, НЧ з розмірами > 1 нм утворюються лише в неосвітлених областях. Це може бути результатом того, що швидке формування в освітлених областях зшитої полімерної сітки перешкоджає утворенню нанорозмірних частинок. Процес гальмується після утворення невеликих кластерів срібла, які обумовлюють люмінесценцію у вказаних областях.

4.3 Приклади використання ґраток з НЧ срібла

4.3.1 Дифракційні оптичні елементи

Залежно від властивостей НЧ, органо-неорганічні наноккомпозити можуть використовуватись для виготовлення ефективних голографічних оптичних елементів з високою стабільністю параметрів.

Стимульований впливом інтерференційного поля періодичний розподіл НЧ в полімерній матриці дозволяє виготовляти на основі наноккомпозитів високоефективні дифракційні елементи різної розмірності (1D – 2D) з високою оптичною якістю.

З використанням прекурсору НЧ металу, окрім одномірних були також сформовані 2D структури полімер – НЧ Ag, які показані на рис. 4.6. Були отримані гексагональні структури, мікроскопічне зображення яких наведено на рис. 3.8 аналогічне рис. 4.6 б. Період вертикальної ґратки для такої структури досягав $\Lambda_v = 0,64$ мкм, ґратки під кутом ($\theta = 30^\circ$) до вертикальної $\Lambda_\theta = 0,32$ мкм, $d = 10$ мкм. Квадратні структури, приклад якої показано на рис. 4.6 в, формувались двома пучками в стандартній схемі побіжних пучків. На першому етапі записувалась ґратка з n_1 , що приблизно дорівнює половині динамічного діапазону, після чого зразок повертався на кут 90° і запис продовжувався до насичення n_1 . Товщина складала $d = 10$ мкм, $\Lambda = 2$ мкм. Дифракційна ефективність в результаті досягала до 70 % в кожному з напрямів. Таким чином були отримані гексагональні та квадратні 2D структури з періодами у межах від 3 мкм до 0,31 мкм, та величиною ДЕ 65 – 70 %. Спектри поглинання 1D і 2D структур з НЧ срібла характеризуються наявністю смуги локального поверхневого плазмону.

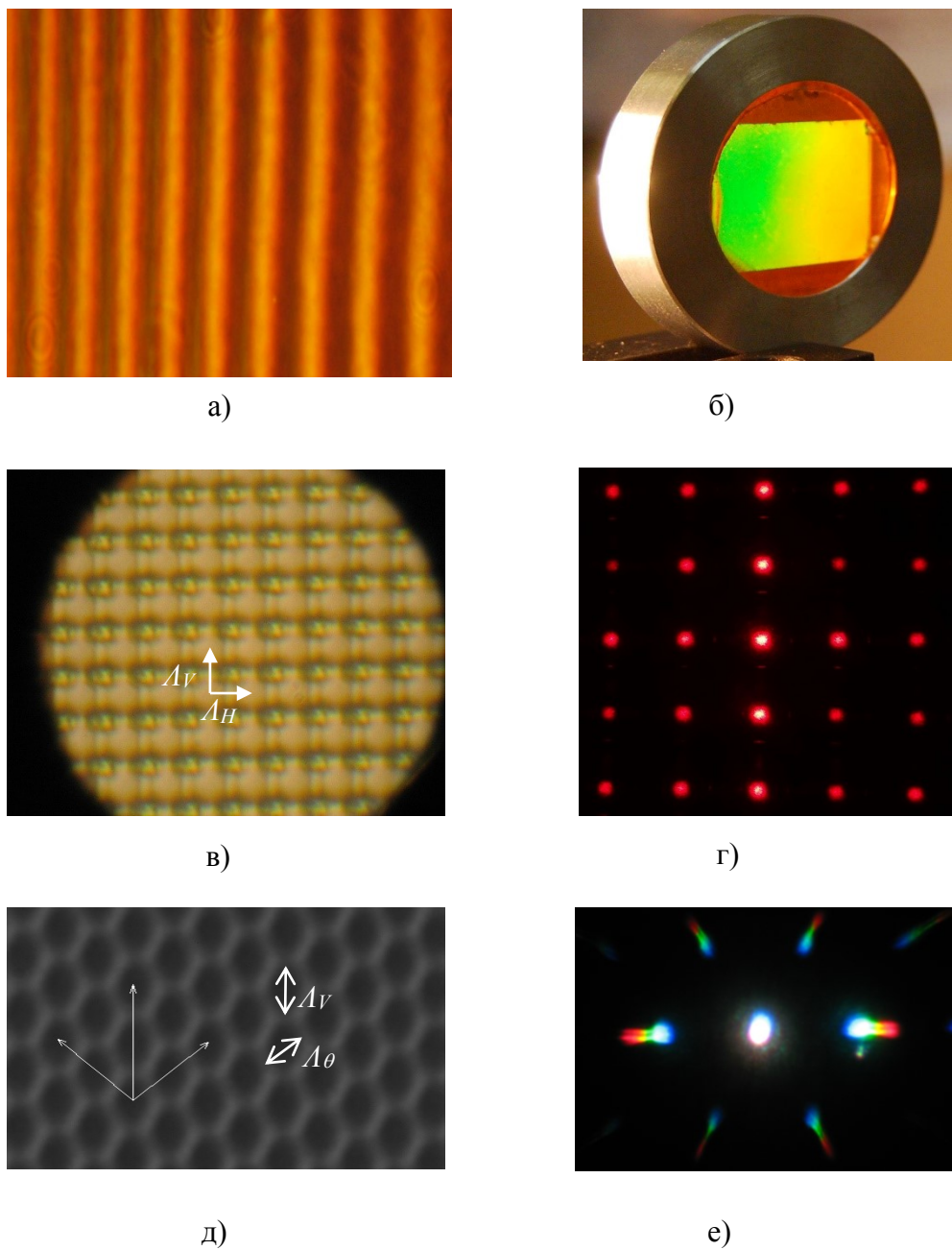


Рис. 4.6. Зображення 1D-2D елементів з НЧ Ag: а) мікроскопічна картина 1D структури, збільшення 1000, б) фото ґратки, в) мікрозображення 2D структури, $\Delta_H = 2$ мкм, $\Delta_V = 2$ мкм, збільшення 1000, г) дифракція лазерного випромінювання з $\lambda = 633$ нм на тетрагональній 2D структурі, в) мікрофотографія 2D структури, $\Delta_H = \Delta_\theta = 3,5$ мкм, збільшення 1000, г) дифракція колімованого білого світла на гексагональній 2D структурі.

4.3.2. Лазерні властивості наноструктур

Періодичні структури, утворені НЧ, можуть використовуватися у якості резонаторів для РЗЗ-лазерів. Враховуючи тенденцію до мініатюризації, голографічний метод може забезпечити також легку зміну розміру лазерних резонаторів (2D-структури).

Гратки пропускаючого типу з фазовими площинами перпендикулярними до поверхні ґратки, сформовані модуляцією $C_{НЧ}$ в полімерній матриці можуть використовувались як РЗЗ-структури. Як слідує з теорії зв'язаних хвиль Когельника для РЗЗ лазерів [98], довжина хвилі на якій виникає лазерний ефект задовольняє рівнянню:

$$\lambda_{las} = \frac{2n_{ef} \cdot \Lambda}{m}, \quad (4.1)$$

де n_{ef} – ефективний показник заломлення ґратки на лазерній довжині хвилі, m – дифракційний порядок. Для створення РЗЗ структури період повинен бути відповідним до спектру підсилення активного середовища. Для використаного нанокомпозиту n_{ef} складає 1,515, відповідно $\Lambda = 189$ нм. Граничне значення Λ , яке може бути отримане з використанням ґратки записаної в пропускаючій геометрії на $\lambda_r = 364$ нм складає 182 нм ($\Lambda_{lim} = \lambda_r/2$ [67]).

НЧ з високими показником заломлення можуть забезпечувати високоефективний зворотній зв'язок в полімері з інкорпорованим активним середовищем. Використовуючи періодичні структури з введенням лазерним барвником пірометен 567 та R6G, виготовлені на основі нанокомпозиту, який містить НЧ Ag, реалізовано ефективну РЗЗ генерацію.

Дослідження кінетичних залежностей формування ґраток з НЧ Ag при введенні барвника пірометену 567 показало, що в даному випадку результуюче значення дифракційної ефективності ґратки не змінюється (рис. 4.7).

Збільшується тільки індукційний період формування структури на декілька секунд і змінюється форма кінетичної кривої. У спектрі поглинання результуючої структури (1D-2D), яка містить барвник, є характерна його смуга (рис. 4.8, крива 3), інтенсивність якої визначається концентрацією R6G.

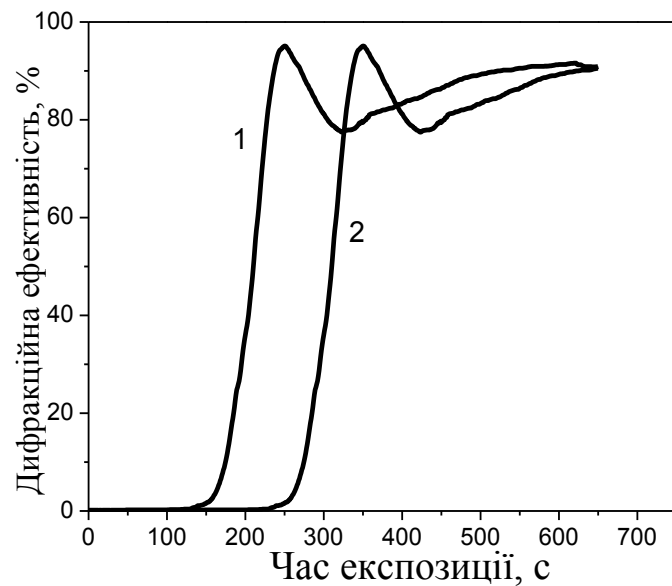


Рис. 4.7. Кінетичні залежності формування ґраток з НЧ срібла: 1 – $\lambda_r = 488$ нм без R6G, 2 – $\lambda_r = 488$ нм з R6G.

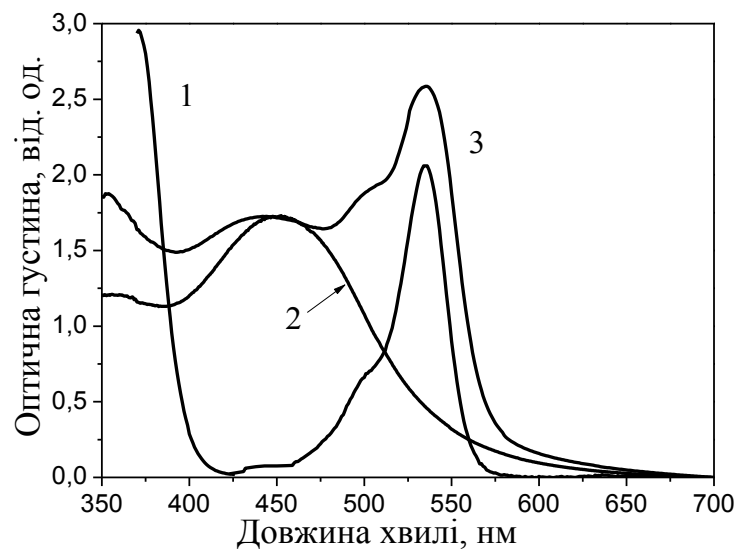
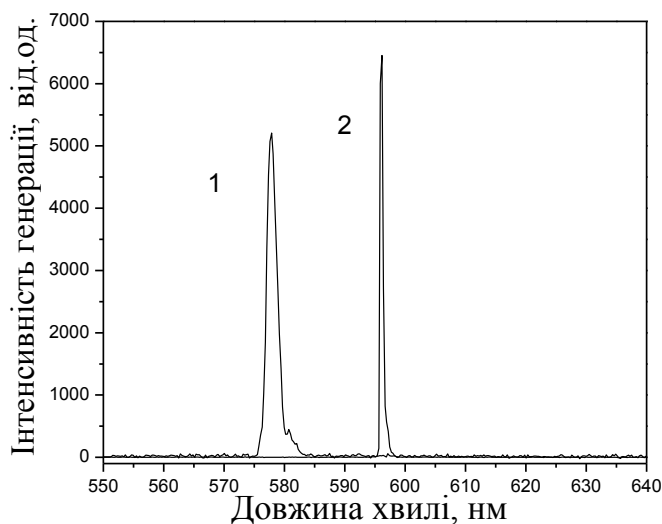


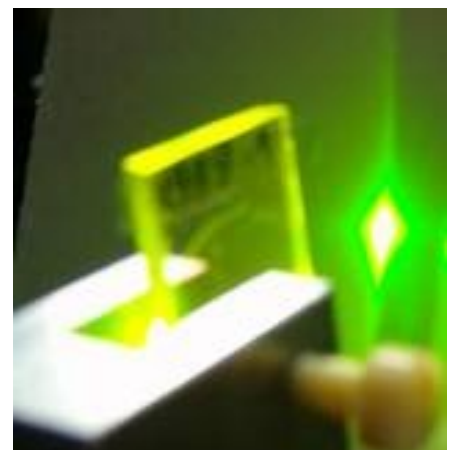
Рис. 4.8. Спектр поглинання: 1) – вихідна суміш з барвником R6G, 2) 1D-2D структури з НЧ срібла, 3) – ґратка, яка містить R6G, $d = 10$ мкм, $\Lambda = 0,32$ мкм.

Для дослідження лазерних властивостей виготовлених РЗЗ-структур в даному випадку в якості накачки використовувалась друга гармоніка імпульсного Nd:YAG лазера з довжиною хвилі 532 нм, тривалістю імпульсу 0,5 нс та частотою повторювання 10 Гц.

Спектри випромінювання наведено на рис. 4.9. Для об'ємного РЗЗ-лазера на основі НЧ Ag одержано генерацію з напівшириною смуги 2 нм (крива 1), що відповідає спектральним характеристикам такого типу лазерів. Зростання порогу накачки (2,3 мкДж/імп.) в даному випадку приблизно в 10 разів по відношенню до РЗЗ-лазерів з ґраткою полімер – НЧ LaPO_4 [99], є результатом значного поглинання збуджуючого випромінювання, довжина хвилі якого знаходиться на крилі смуги плазмонного поглинання. Змінюючи період РЗЗ-структури шляхом зміни періоду інтерференційної картини записуючого випромінювання можна перестроювати довжину хвилі лазерної генерації.



а)



б)

Рис. 4.9. Спектр лазерного випромінювання РЗЗ-лазера з НЧ Ag (а); б – зображення лазерної генерації. Параметри ґраток: $\Lambda = 0,39$ мкм, $d = 10$ мкм (1); $\Lambda = 0,41$ мкм, $d = 10$ мкм (2).

Таким чином, продемонстровано перспективність використання об'ємних РЗЗ-структур, що базуються на просторовій модуляції концентрації НЧ в полімерній матриці, для отримання лазерної генерації. Зміна складу матеріалу дає можливість контролювати ефективність нанокомпозитних лазерів, а голографічний метод структурування дає можливість легко змінювати геометрію лазерного резонатору.

ВИСНОВКИ

1. Розраховано зміну структури інтерференційного поля, утвореного трьома пучками, при зміні фазового зсуву між пучками, що інтерферують.
2. Запропоновано вдосконалену схему формування інтерференційного поля трьома пучками з використанням просторового модулятора світла LC 2002, що дозволяє легко змінювати структуру поля за рахунок зміни фазового зсуву між пучками та періоду структури.
3. Методом голографічної літографії виготовлено 1D і 2D фотонні кристали різної симетрії, що формуються за рахунок розподілу НЧ Ag у полімерній матриці. Досліджено механізм утворення НЧ Ag та перерозподіл полімеру і НЧ в ґратці.
4. Встановлено:
 - На поверхні 1D структури формується рельєф з глибиною 400 нм і несинусоїдальним профілем. Заглиблення рельєфу відповідають мінімумам інтерференційного поля. Глибина рельєфу на порядок перевищує відповідну величину для ґраток, сформованих на ФПК з нейтральною компонентою, що пов'язано з випаровуванням розчинника, локалізованого в мінімумах поля.
 - Люмінесценція кластерів срібла з розміром < 1 нм обумовлює просторовий профіль випромінювання структури, протифазний профіль поглинання.
5. Профіль просторового розподілу компонент в структурі несинусоїдальний. Структура складається з послідовності шарів полімеру, збагаченого кластерами срібла з розміром < 1 нм та НЧ срібла з розмірами > 1 нм. НЧ срібла з розмірами > 1 нм локалізуються в шарах структури, що відповідають мінімумам інтерференційного поля. Кластери срібла з розміром < 1 нм розташовані переважно в максимумах поля, що

свідчить про те, що швидке формування полімерної сітки в освітлених областях перешкоджає утворенню нанорозмірних частинок.

6. Продемонстрована можливість використання одержаних структур у якості дифракційних елементів та резонаторів з розподіленим зворотним зв'язком.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Wei Wang, Xiao Chen, Shlomo Efrima, // J. Phys. Chem. B. – 1999. – 103, – P. 7238 – 7246.
2. Zhiqiang Zhang, Ramesh C. Patel, Rajshree Kothari, Colin P. Johuson, Stig E. Friberg, Patricia A. Aikens, // J. Phys. Chem. B. – 2000. – 104, – P. 1176 – 1182.
3. Lavinia Balan, Raphael Schneider, Daniel Josef Loughnot, // Progress in Organic Coatings. – 2008. – 62, – P. 351 – 357.
4. Porel S., Singh S., Harsha S. S., Pao D. N., Padhakrihnan T. P., // Chem. Mater. – 2005. – 17, №1. – P. 9 – 14.
5. Carain B., Burato C., Centomo P., Lora C., Meyer Zaika W., Shmid G., // J. Mol. Catal. A. – 2005. – 225, №2. – P. 189 – 195.
6. Smirnova T. N., Kokhtych L. M., Kutsenko A. S., Sakhno O. V., Stumpe J., // Nanotechnology, –2009. – 20, – P. 405301 – 405312.
7. Ditlbacher H., Krenn J. R., Schider G., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – 81, – P. 1762 – 1764.
8. Romanov S. G., Korovin A., Regensburger F., Reschel V., // Advanced Materials. – 2011. – 23, – P. 2515 – 2533.
9. Pohl M., Belotelov V. I., Akimov I. A., Kasture S., Vengurlekar A. S., Gopal A. V., Zvezdin A. K., Bayer M., // Phys. Rev. B. –2012. –85, – P. 081401(R)(6).
10. Andreev S. N., Belotelov V. I., Bykov D. A., Doskovich L. L., Tarakanov V. P., Zvezdin A. K., // Josa B. – 2011. – 28, P. 1111 – 1117.
11. S. Riechel, C. Kallinger, U. Lemmer, and J. Feldmann A nearly diffraction limited surface emitting conjugated polymer laser utilizing a two-dimensional photonic band structure. App. Phys. Lett., V. 77, N. 15(9), october, 2000. – pp. 2310 – 2312.

12. A. Vasdekis, G. Turnbull, I. Samuel, P. Andrew, and W. Barnes, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 161102 (2005).
13. G. Turnbull, P. Andrew, W. Barnes, and I. Samuel, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 313 (2003).
14. R. Jakubiak, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, R. L. Sutherland, P. Lloyd, T. J. Bunning, and R. Vaia, Dynamic lasing from all-organic two-dimensional photonic crystals. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **17**, 2807 (2005), – pp. 2807 – 2811.
15. G. Heliotis, R. Xia, G. A. Turnbull, P. Andrew, W. L. Barnes, I. D. W. Samuel, and D. D. C. Bradley, “Emission characteristics and performance comparison of polyfluorene lasers with one- and two-dimensional distributed feedback,” // *Adv. Funct. Mater.* **14**(1), pp. 91 – 97 (2004).
16. R. Harbers, P. Strasser, D. Caimi, R. F. Mahrt, N. Moll, B. J. Offrein, D. Erni, W. Bachtold, and U. Scherf, “Enhanced feedback in organic photonic-crystal lasers”, *Appl. Phys. Lett.* **87**(15), 151121 (2005).
17. F. Raineri, G. Vecchi, A. M. Yacomotti, C. Seassal, P. Viktorovitch, R. Raj, and A. Levenson, “Doubly resonant photonic crystal for efficient laser operation: Pumping and lasing at low group velocity photonic modes,” // *Appl. Phys. Lett.*, **86**(1), 011116 (2005).
18. Y. J. Liu, X. W. Sun. Electrically tunable two-dimensional photonic crystal fabricated by a single diffractive element. // *Appl. Phys. Lett.* **89**, 171101 (2006) 3 pp.
19. D. Luo, X. W. Sun, H. T. Dai, H. V. Demir, H. Z. Yang, and W. Ji, *J. Appl. Phys.*, **108**, 013106 (2010).
20. D. Luo, X. W. Sun, H. T. Dai, H. V. Demir, H. Z. Yang, and W. Ji. Electrically tunable lasing from a dye-doped two-dimensional hexagonal photonic crystal made of holographic polymer-dispersed liquid crystals. // *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 081101 (2010)

21. Mette Marie Jørgensen, Sidsel Rübner Petersen, Mads Brøkner Christiansen, Thomas Buß, Cameron L. C. Smith, and Anders Kristensen “Influence of index contrast in two dimensional photonic crystal lasers” // *App. Phys. Lett.*, **96**, 231115 (2010).
22. Chun Ge, Meng Lu, Yafang Tan, and Brian T. Cunningham Enhancement of pump efficiency of a visible wavelength organic distributed feedback laser by resonant optical pumping. // *Optics Express*, Vol. 19, No. 6, 14 March 2011. – pp. 5086 – 5092.
23. Q. He, I. Zaquine, A. Maruani, and R. Frey, *Opt. Lett.***31**, 1184 (2006).
24. Rajesh V. Nair, R. Vijaya. Photonic crystal sensors: An overview *Progress in Quantum Electronics*, 34 (2010), 89 – 134.
25. Tatsuro Endo Polymer-based Two Dimensional Photonic Crystal for Biosensing Application *Progress In Electromagnetic Research*, Guangzhou, China, Aug. 25 – 28, 2014, *Symposium Proceedings*, pp. 1221 – 1223.
26. V. Berger, O. Gauthier-Lafaye, and E. Costard, “Photonic band gaps and holography,” *J. Appl. Phys.* 82, 60 – 64 (1997).
27. M. Campbell, D. N. Sharp, M. T. Harrison, R. G. Denning, and A. Turberfield, “Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography,” *Nature* 404, 53 – 56 (2000).
28. *Periodic Materials and Interference Lithography*. M. Maldovan and E. Thomas Copyright 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 313 pp.
29. Toshiaki Kondo, Saulius Juodkazis, Vygantas Mizeikis and Hiroaki Misawa. Holographic lithography of periodic two-and three-dimensional microstructures in photoresist SU-8. // *Optics Express*, Vol. 14, N. 17, 21 August 2006. – pp. 7943 – 7953.
30. H. Su, Y. C. Zhong, X. Wang, X. G. Zheng, J. F. Xu, and H. Z. Wang, “Effects of polarization on laser holography for microstructure fabrication,” // *Phys. Rev. E* 67, 056,619 (2003).

31. J. H. Moon, S. M. Yang, D. Pine, and W. Chang, “Multiple-exposure holographic lithography with phase shift” // Appl. Phys. Lett., 85, 4184 – 4186 (2004).
32. T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkasis, and H. Misawa, “A novel femtosecond laser interference technique with diffractive beam splitter for fabrication of three-dimensional photonic crystals” // Appl. Phys. Lett., 79(6), 725 – 727 (2001).
33. Yi Yang, Guo Ping Wang, Jiang Xie, and Suhuai Zhang. Metal nanoparticles-embedded three-dimensional microstructures created by single-beam holography. // Appl. Phys. Lett., 86, 173108 (2005) (4 pp.)
34. Chou S. Y. Imprint lithography with 25-nanometer resolution / S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom // Science. – 1996. – V. 272, N. 5258. – P. 85 – 87.
35. Xia Y. Soft lithography / Y. Xia, G. M. Whitesides // Annual review of materials science. – 1998. – V. 28. – P. 153 – 184.
36. Lu M. Label free biosensor incorporating a replica-molded, vertically emitting distributed feedback laser / M. Lu, S. S. Choi, C. J. Wagner, J. G. Eden, B. T. Cunningham // App. Phys. Lett. – 2008. – V. 92, N. 26. – P. 261502 – 261502-3.
37. Vaia R. A. One-step, micrometer-scale organization of nano- and mesoparticles using holographic photopolymerization: A generic technique / R. A. Vaia, C. L. Dennis, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, D. W. Tomlin, T. J. Bunning // Advanced Materials. – 2001. – V. 13, N. 20. – P. 1570 – 1574.
38. Tomita Y. Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers / Y. Tomita, N. Suzuki, K. Chikama // Opt. Lett. – 2005. – V. 30, N. 8. – P. 839 – 841.
39. Gonsalves K. Organic-Inorganic Nanocomposites: Unique Resists for Nanolithography / K. E. Gonsalves, L. Merhari, H. Wu, Y. Hu // Adv. Mater. – 2001. – V. 13, N. 10. – P. 703 – 714.

40. Смирнова Т. Н. Полимерные материалы для объемной голографической записи / А. А. Акаев, С. Б. Гуревич, К. М. Жумалиев, Л. И. Муравский, Т. Н. Смирнова. Голография и оптическая обработка информации. – 2003. № 3. – С. 445 – 571.
41. Tomlinson W. J. Multicomponent photopolymer systems for volume phase holograms and grating devices / W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. I. Weber, G. D. Aumiller // App. Opt. – 1976. – V. 15, N. 2. – P. 534 – 541.
42. Gulnazarov E. S. Recording mechanism and post-polymerizing self-amplification of holograms / E. S. Gulnazarov, T. N. Smirnova, E. A. Tikhonov // Proceedings of SPIE. – 1989. – V. 1238. – P. 235 – 239.
43. Smirnova T. The effect of structural-kinetic features of hologram formation on holographic properties of photopolymers / T. Smirnova, O. Sakhno, S. Lozenko // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. – 2004. – V. 7, N. 3. – P. 326 – 331.
44. Smirnova T. N. Thermodynamical and structural aspects of holographic recording in photopolymers / T. N. Smirnova // Proceedings of SPIE. – 1998. V. 3486. – P. 93 – 102.
45. Smirnova T. N. Photopolymers for holography: interconnection between holographic characteristics and parameters of physical-chemical processes causing recording / T. N. Smirnova // Proceedings of SPIE. – 1999. – V. 3733. – P. 364 – 373.
46. Сахно О. В. Влияние термодинамических свойств фотополимеризующихся композиций на их голографические характеристики / О. В. Сахно, Т. Н. Смирнова // Оптика и спектроскопия. – 1998. – Т. 85, № 6. – С. 1033 – 1038.
47. Karpov G. M. Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers. / G. M. Karpov, V. V. Obukhovsky, T. N. Smirnova, V. V. Lemesko // Optics Communications. – 2000. – V. 174, N. 5, 6. – P. 391 – 404.

48. Карпов Г. М. Теория формирования голограмм в фотополимерных материалах с полимеризационно-диффузионным механизмом записи. II. Закономерности процесса и критерий эффективности голографической записи / Карпов Г. М., Обуховский В. В., Смирнова Т. Н., Сарбаев Т. А. // Оптика и спектроскопия. – 1997. – Т. 82, № 1. – С. 145 – 152.
49. Smirnova T. N. PPC: self-developing photopolymers for holographic recording / T. N. Smirnova, O. V. Sakhno // Proceedings of SPIE. – 2000. – V. 4149 – P. 106 – 112.
50. Bunning T. J. Holographic polymer-dispersed liquid crystals (H-PDLCs) / T. J. Bunning, L. V. Natarajan, V. P. Tondiglia, R. L. Sutherland // Annual review of materials science. – 2000. – V. 30. – P. 83 – 115.
51. Sutherland R. L. Phenomenological model of anisotropic volume hologram formation in liquid-crystal-photopolymer mixtures / R. L. Sutherland, V. P. Tondiglia, L. V. Natarajan, T. J. Bunning // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 96, № 2. – P. 951 – 965.
52. Luchetta D. E. Phase-only modulation by nanosized polymer-dispersed liquid crystals / D. E. Luchetta, R. Karapinar, A. Manni, F. Simoni // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 91, N. 9. – P. 6060 – 6065.
53. Смірнова Т. М. Фотополімери для голографії: термодинамічний аспект процесу голографічного запису / Т. М. Смірнова // Український фізичний журнал. – 1999. – Т. 44, № 1 – 2. – С. 93 – 103.
54. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. – М. : Наука, 1966. – 300 с.
55. Грищенко В. К., Маслюк А. Ф., Гудзера С. С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. – К. : Наукова думка, 1985. – 206 с.
56. Ledwith A. Photoinitiation by aromatic carbonyl compounds // J. Oil. Cot. Chem. Assoc. – 1976. – V. 59. – N. 3. – P. 153 – 165.
57. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. – М. : Химия, 1983. – 232 с.

58. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. – М. : Наука, 1974. – 243 с.
59. Kloosterboer J. G., Van de Hei G. M. M., Gossink R. G., Dortant G. C. M. The effect of volume relaxation and thermal mobilization of trapped radicals on the final conversion of photopolymerized diacrylates // Polym. Comm. – 1984. – V. 25. – N. 11. – P. 322 – 325.
60. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Калмыков Ю. Б., Королев Г. В. Структурно-физические превращения в процессах радикальной полимеризации // Высокомолек. соедин. – 1977. – Т. (А) 19. – № 4. – с. 699 – 706.
61. Jenney J. A. Holographic recording with photopolymers // J. Opt. Soc. Amer. – 1970. – V. 60, N. 9. – P. 1155 – 1161.
62. Van Renesse R. L. Photopolymers in holography // Opt. Laser Technol. – 1972. – V. 4, N. 1. – P. 24 – 27.
63. Tomlinson W. J., Chandross E. A. Organic photochemical refractive-index image recording system // Advances in Photochemistry. – 1980. – V. 12. – P. 202 – 281.
64. Гюльназаров Э. С., Смирнова Т. Н., Тихонов Е. А. О механизме записи фазовых голограмм на жидких фотополимеризующихся составах // Опт. и спектр. – 1989. – Т. 67. – № 1. – С. 175 – 179.
65. Gulnazarov E. S., Smirnova T. N., Tikhonov E. A. Recording mechanism and post-polymerizing self-amplification of holograms // Proc. SPIE. – 1989. – V. 1238. – P. 235 – 239.
66. Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings // Bell Syst. Tech. J. – 1969. – V. 48. – N. 9. – P. 2909 – 2947.
67. Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л. Оптическая голография. – М. : Мир, 1973. – 686 с.
68. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. – М. : Химия, 1971. – 363 с.

69. Smirnova T. N., Kokhtych L. M., Kutsenko A. S., Sakhno O. V., Stumpe J. Fabrication of periodic polymer/silver nanoparticles structures: «*in-situ*» reduction of silver nanoparticles from precursor spatially distributed in polymer using holographic exposure. // Nanotechnology, 2009, Vol. 20, N. 40405301 (11 pp.).
70. Karpov G. M., Obukhovskiy V. V., Smirnova T. N., Lemeshko V. V. Opt. Comm. – 2000. – N. 174, P. 391.
71. Smirnova T. N. Opt. Spectr. – 1998. – V. 85, P. 778.
72. Sakhno O. V., Smirnova T. N. Opt. Spectr. – 1998. – V. 85, P. 950.
73. Smirnova T. N., Sakhno O. V., Lozenko S. A. Semicond. Phys. Quant. Electr. & Optoelectr. – 2004. – V. 7, – P. 26.
74. Kwon H, Hwang H. C., Woo K. Ch. JOSA. – 1999. – V. 16, – P. 1651.
75. Piazzolla S, Jenkins B. K. Opt. Lett. – 1996. – V. 21, – P. 1075.
76. Sakhno O. V., Goldenberg L. M., Stumpe J., Smirnova T. N. Nanotechnology. – 2007. – V. 18, P. 105704.
77. Mikhailov V., Elliott J., Wurtz G., Bayvel P., Zayats A. V. Phys. Rev. Let. – 2007. – V. 99, P. 083901.
78. Colier R. J., Burckhardt C. B., Lin L. Y. Optical holography. – Acad. Press., NY – London, 1973.
79. Kogelnik H, Bell. Syst. Techn. J. – 1969 – V. 48, P. 2909.
80. Zhou Y, Hao L. Y., Zhu Y. R., Hu Y. and Chen Z. Y. J. Nanopart. Res. – 2001. – 5, – P. 379.
81. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Cluster. – Springer, Berlin. – 1995.
82. Krutyakov Yu. A., Kudrinskiy A. A., Olenin A. Yu., Lisichkin G. V., Russ. Chem. Rev. – 2008. – V. 3, P. 33.
83. Smirnova T., Sakhno O. Proc SPIE. – 2000. – V. 4149, P. 106.

84. С. А. Тихомиров, О. В. Буганов, А. Н. Понявина, П. В. Ежов, Л. М. Кохтич, Т. Н. Смирнова Нестационарные спектры поглощения фотополимерных пленок с периодической субструктурой из наночастиц серебра. // Журнал Прикладной Спектроскопии. – 2014. – Т. 81, вып. 5.
85. Abid J. P., Wark A. W., Brevet P. F., Girault H. H. Chem. Commun. – 2002. – V. 7, – P. 92.
86. Huang H. H., Ni X. P., Loy G. L., Chew C. H., Tan K. L., Loh F. C., Deng J. F., Xu G. Q. Langmuir. – 1996. – V. 12, – P. 09.
87. Singh N, Khanna P. K. Mate Chem. Phys. – 2007. – V. 104, P. 367.
88. Yanagihara N., Uchida K., Wakabayashi M., Uetake Y., Hara T. Langmuir. – 1999. – V. 15, – P. 3038.
89. Jakubiak J., Allonas X., Fouassier J. P., Sionkowska A., Andrejewska E., Linden L. A., Rabek J. F. Polymer. – 2003. – V. 44, P. 5219.
90. Esumi K., Matsumoto T., Seto Y., Yoshimura T. J. Col. Int. Sci. – 2005. – V. 284, – P. 99.
91. Ledwith A. J. Oil. Col. Chem. Assoc. – 1975. – V. 59, – P. 57.
92. Granchak V. M., Kotsuba T. S., Dilung I. I. Theo. Exp. Chem. – 1995. – V. 31, – P. 91.
93. Henglein A. Chem. Mater. – 1998. – V. 10, – P. 44.
94. Rogach A. L., Shevchenko G. P., Afanas`eva Y. M., Sviridov V. V. J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101, – P. 8120.
95. A. S. Shcheulin, A. E. Angervaks, V. V. Zakharov, A. V. Veniaminov, A. I. Ryskin. JOSA B. – 2014 – V. 31, – P. 248 – 254.
96. Смирнова Т. Н., Сахно О. В., Тихонов Е. А., Смирнов В. В. // Опт. и спектр. – 1994. – Т. 76. – С. 805 – 809.
97. Smirnova T. N., Kokhtych L. M., Kutsenko A. S., Sakhno O. V., Stumpe J. // Nanotechnology. – 2009. – 20, – P. 405301 – 405312.

98. Kogelnik H. Coupled-wave theory of distributed feedback lasers / H. Kogelnik, C. V. Shank // *Journal of Applied Physics*. – 1972. – V. 43, N. 5. – P. 2327 – 2335.
99. Sakhno O. V. Distributed feedback dye laser holographically induced in improved organic–inorganic photocurable nanocomposites / O. V. Sakhno, J. Stumpe, T. N. Smirnova // *Applied Physics B*. – 2011. – V. 103, N. 4. – P. 907 – 916.
100. *В. О. Гринь Запис об'ємних дифракційних решіток голографічним методом / В. О. Гринь, Т. М. Смірнова // Дванадцята Всеукраїнська науково-практична конференція «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики». – К., 2014. – С. 22 – 24.
101. *В. О. Гринь Отримання двовимірних періодичних структур на наноконкомпозитах методом голографічної літографії / В. О. Гринь, П. В. Єжов, Т. М. Смірнова // Тринадцята Всеукраїнська науково-практична конференція «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики». – К., 2015. – Т. 1. – С. 39 – 42.
102. Stehr J., Grewett J., Shimdler F., Sperling R., Plessen G., Lemmer U., Lupton J. M., Klar T. A., Feldman J., Holleitner A. W., Forster M., Scherf U. A low threshold polymer laser based on metallic nanoparticle gratings. 2003, *Adv. Mater.* 15, N. 20, pp. 1726 – 1729.
103. Mikhailov V., Elliott J., Wurtz G., Bayvel P., Zayats A. V. 2007, *Phys. Rev. Let.* 99, 083901.
104. B. Lamprecht, G. Schider, R. T. Lechner, H. Ditlbacher, J. R. Krenn, A. Leitner, F. R. Aussenegg. Metal Nanoparticle Gratings: Influence of Dipolar Particle Interaction on the Plasmon Resonance. // *Physical review letters*. – V. 84, – N. 20, 15 may 2000. – pp. 4721 – 4724.
105. O. V. Sakhno, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, T. N. Smirnova. Effective volume holographic structures based on organic–inorganic photopolymer nanocomposites. // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 11, 2009. – 024013 (13 pp.).

106. O. V. Sakhno, T. N. Smirnova, J. Stumpe Distributed feedback dye laser holographically induced in improved organic-inorganic photocurable nanocomposites. // Appl. Phys. B. – V. 103, Issue 4, 2011. – 10 pp..
107. Smirnova T. N., Sakhno O. V., Fitio V. M., Gritsai Yu., Stumpe J. Simple and high performance DFB laser based on dye-doped nanocomposite volume grating. // Laser Phys. Lett. – 2014. – V. 11, N. 12.– 125804 (8 pp.).
108. Leewis C. M. Reaction–diffusion model for the preparation of polymer gratings by patterned ultraviolet illumination / C. M. Leewis, A. M. Jong, L. J. Ijzendoorn, D. J. Broer // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95, N. 8. – P. 4125 – 4139.
109. Смирнова Т. Н. Голографическая запись на фотополимерах: механизмы и режимы записи, дифракционные свойства голографических решеток. // Дисс. на соиск. уч. степ. доктора физ.-мат. наук: 01.04.05 / Смирнова Татьяна Николаевна. – К., 2001. – 317 с.
110. Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings / H. Kogelnik // The bell system technical journal. – 1969. – V. 48, N. 9. – P. 2909 – 2947.