

Лазерное формирование брэгговских решёток в нанокompозитных полимерных материалах

М.М.Назаров, К.В.Хайдуков, В.И.Соколов, Е.В.Хайдуков

Исследован метод, основанный на лазерно-индуцированной пространственно неоднородной полимеризации нанокompозитных материалов, который позволяет управлять движением и структурообразованием наночастиц. Изучены механизмы перераспределения концентрации наночастиц в процессе радикальной фотополимеризации. Показано, что при пространственно неоднородном освещении нанокompозитного материала наночастицы диффундируют из освещённых участков в темновые области. В мономере ОКМ-2, импрегнированном наночастицами кремния, записаны дифракционные решётки толщиной 8 мкм с модуляцией показателя преломления $\Delta n \approx 1 \times 10^{-2}$. Решётки могут быть использованы при создании узкополосных фильтров и голографической записи информации, а также в качестве дисперсионных элементов в интегрально-оптических устройствах.

Ключевые слова: фотополимеризация, дифракционные решётки, нанокompозитные материалы.

1. Введение

Воздействие неоднородного актиничного излучения на полимерные материалы может сопровождаться формированием локальных областей с изменённым показателем преломления n [1, 2]. В основе этого эффекта лежит дополимеризация и массоперенос остаточных молекул мономера в полимерной матрице. Известно, что при освещении полимера интерферирующими лазерными пучками в нём могут формироваться решётки показателя преломления с субмикронным периодом, которые востребованы для волноводных фильтров, оптических мультиплексоров, лазеров с распределённой обратной связью [3–5]. Однако модуляция показателя преломления ($\Delta n \approx (1–5) \times 10^{-4}$) в таких решётках слишком мала для создания компактных интегрально-оптических устройств.

Для увеличения показателя преломления полимеров применяется метод введения наночастиц, имеющих более высокий показатель преломления, чем у полимерной матрицы [6]. При использовании интерферирующих лазерных пучков можно управлять перераспределением концентрации наночастиц, обеспечивая контрастную модуляцию показателя преломления в нанокompозитном материале [7–9]. Применение нанокompозитных полимерных материалов позволяет получать модуляцию Δn вплоть до 10^{-2} [10–12].

Наночастицы кремния из-за высокого показателя преломления ($n \approx 3$) [13] являются одним из перспективных материалов для повышения коэффициента рефракции полимерного материала [6]. Кроме того, технология их получения в требуемом размерном диапазоне достаточно хорошо отработана [14].

М.М.Назаров, К.В.Хайдуков, В.И.Соколов, Е.В.Хайдуков. Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Россия, Московская обл., 140700 Шатура, ул. Святогорская, 1; e-mail: nazarovmax@mail.ru, sokolov@laser.ru

Поступила в редакцию 13 августа 2015 г.

В настоящей работе для получения нанокompозитного материала, способного к радикальной фотополимеризации, использовался мономер ОКМ-2 (бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-диэтиленгликоль), импрегнированный наночастицами кремния. Посредством лазерного голографического освещения в нанокompозитных полимерных плёнках сформированы периодические структуры с большой модуляцией показателя преломления за счёт перераспределения концентрации наночастиц. Получены фазовые (в области оптической прозрачности кремния) дифракционные решётки толщиной $d = 8$ мкм с модуляцией показателя преломления $\Delta n \approx 10^{-2}$. В области спектра $\lambda < 600$ нм, где наночастицы кремния имеют существенное поглощение, сформированные решётки являются амплитудными. Для изучения массопереноса наночастиц в процессе радикальной фотополимеризации были использованы мономерные композиции, содержащие люминесцентные наночастицы CdS/CdSe. Показано, что при пространственно неоднородном освещении нанокompозита обеспечивается перераспределение концентрации наночастиц из освещённых участков в темновые области.

2. Материалы и методы

Для создания нанокompозитного материала в качестве матрицы применялся мономер ОКМ-2 ($[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCOO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2]_3$) с введённым фотоинициатором (1% Irgacure 651). Были использованы наночастицы кремния размерами 10–20 нм, синтезированные из газовой фазы, при последующей пассивации их поверхности тетрафторидом кремния и моносиланом [15]. Наночастицы вводились в мономер с помощью ультразвукового диспергатора (Sonics, VCX130BP). После взвешивания наночастицы и мономер смешивались и подвергались ультразвуковому воздействию в течение двух минут до получения оптически прозрачного раствора.

Спектр пропускания нанокompозитного материала представлен на рис.1,а. Видно, что потери определяются

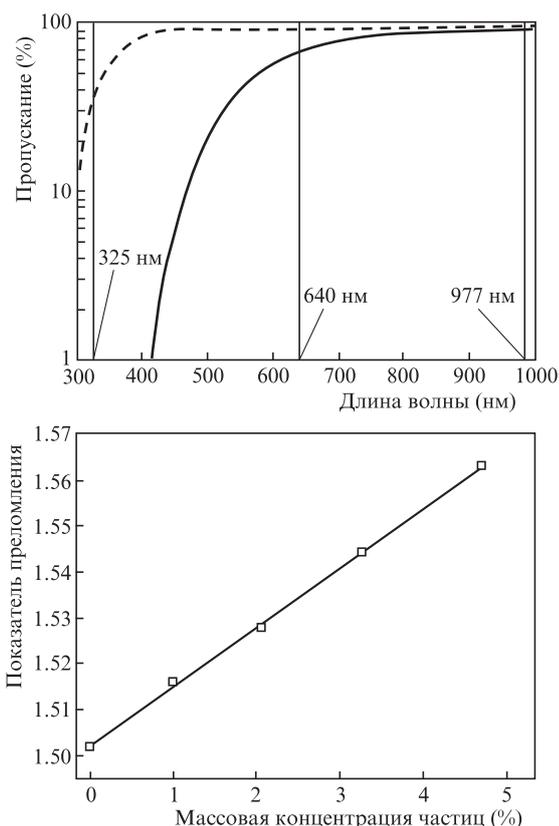


Рис.1. Спектры пропускания полимерной плёнки толщиной 70 мкм, изготовленной из ОКМ-2 (штриховая кривая), и нанокompозитной полимерной плёнки толщиной 8 мкм из ОКМ-2, содержащей 2% наночастиц кремния (сплошная кривая) (а), а также зависимость показателя преломления n ($\lambda = 632.8$ нм) нанокompозитной плёнки из ОКМ-2 при увеличении концентрации наночастиц кремния (б).

материальным поглощением наночастиц кремния. Толщина плёнок, изготовленных с помощью УФ фотополимеризации, ограничена поглощением наночастиц. Для активного излучения с длиной волны $\lambda = 325$ нм предельная толщина полимеризуемой плёнки составляет 10 мкм. Из спектра пропускания следует, что записанная решётка наночастиц кремния будет преимущественно фазовой для длин волн $\lambda > 800$ нм и преимущественно амплитудной для $\lambda < 600$ нм.

На рис.1,б приведена зависимость показателя преломления полимерного композита от концентрации введённых наночастиц кремния на длине волны 632.8 нм. Показатель преломления был измерен с использованием призмного устройства связи Metrikon 2010M и спектроскопического рефрактометра [16]. Экспериментально измеренные значения показателя преломления нанокompозита хорошо описываются моделью эффективной среды Максвелла–Гарнета [13, 17].

Для записи решётки мономер с введёнными наночастицами помещался между кварцевыми пластинами, разделёнными спейсером толщиной 8 мкм. Фотополимеризация проходила под действием двух интерферирующих лазерных пучков (рис.2). Пучок гелий-кадмиевого лазера ГКЛ-10У с длиной волны $\lambda_{\text{He-Cd}} = 325$ нм разделялся на два равных пучка с помощью светоделительной пластины. Интенсивность пучка на образце составляла 1 мВт/см². Время записи решётки варьировалось от 30 до 200 с. Угол между интерферирующими пучками 2α , определяющий период наводимой решётки $\Lambda = \lambda_{\text{He-Cd}} / (2\sin\alpha)$, изменялся

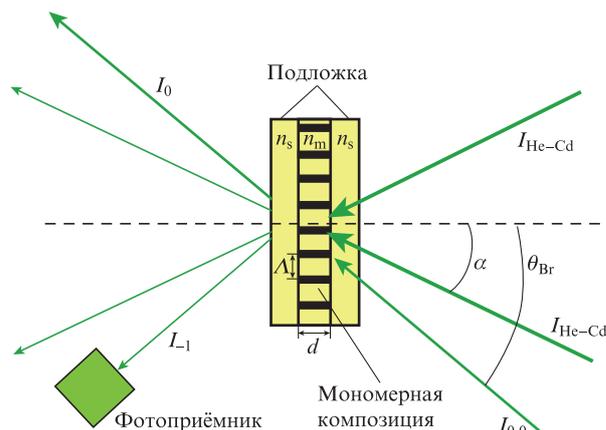


Рис.2. Схема голографической записи и измерения дифракционной эффективности решёток:

$I_{\text{He-Cd}}$ – два интерферирующих лазерных пучка; $I_{0,0}$ – пучок зондирующего лазерного излучения, испытывающий дифракцию Брэгга при формировании решётки; I_1 – дифрагированный пучок, интенсивность которого записывалась с помощью фотоприёмника.

в диапазоне $1^\circ - 15^\circ$. С целью уточнения механизмов перераспределения концентрации наночастиц проводилась полимеризация нанокompозита как при равномерном освещении УФ излучением, испытывающим дифракцию Брэгга при формировании решётки, так и сфокусированным лазерным пучком. Для изучения механизмов массопереноса в процессе полимеризации использовались наночастицы CdS/CdSe диаметром 50 нм, обладающие фотолюминесценцией (ФЛ) в синей области спектра при УФ возбуждении (см. вставку на рис.3 и рис.4,в). Распределение интенсивности ФЛ в образце с наночастицами CdS/CdSe позволяет оценить изменение их концентрации в «зубцах» наводимой решётки при равномерном освещении УФ излучением, т. к. интенсивность ФЛ наночастиц зависит линейно от их концентрации.

Наводимая интерферирующими лазерными пучками структура наблюдалась через оптический микроскоп. Пространственного разрешения микроскопа было достаточно для изучения перераспределения концентрации наночастиц при больших ($\Lambda = 20 - 50$ мкм) периодах записываемой решётки.

Поверхность записанных решёток исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Измеренная модуляция рельефа поверхности не превышала 10 нм.

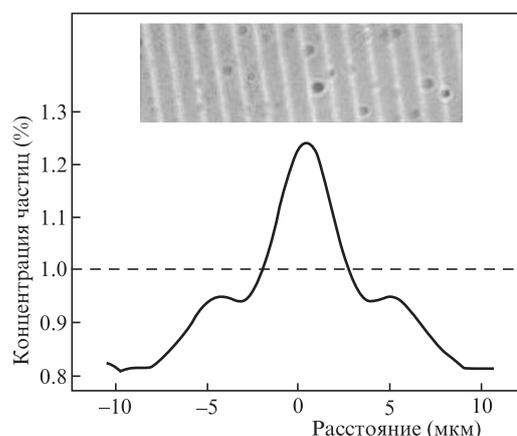


Рис.3. Профиль распределения концентрации наночастиц на одном периоде записанной решётки. На вставке фотография решётки с периодом 20 мкм.

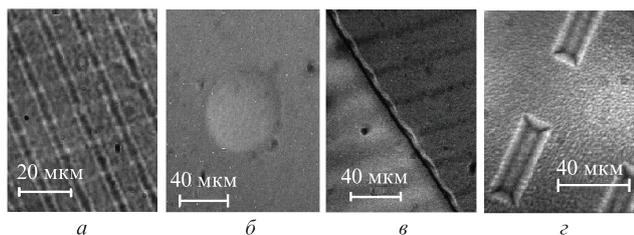


Рис.4. Фотографии образцов нанокompозитных плёнок:

a – образец с наночастицами кремния, в котором записаны решётки, ориентированные под углом 90° друг к другу; *b* – структура, записанная в образце при освещении сфокусированным гауссовым пучком; *v* – граница раздела двух нанокompозитов (слева – раствор люминесцирующих наночастиц CdS/CdSe в масле, где решетка не записывалась; справа – нанокompозитный материал в процессе полимеризации); *z* – структуры, записанные в нанокompозитном материале при освещении через фотошаблон с непрозрачными прямоугольниками (размер непрозрачных прямоугольников 10×40 мкм соответствует внешнему контуру наведённых структур).

3. Обсуждение результатов

Установлено, что при формировании гармонической интерференционной картины с периодом $\Lambda > 10$ мкм в образце записывается решётка, в которой ширина областей с повышенной концентрацией наночастиц существенно меньше половины периода (рис.3). При анализе образцов, содержащих фотолуминесцентные наночастицы, обнаружено, что в пространственном профиле распределения интенсивности ФЛ присутствуют боковые максимумы для каждого зубца решётки. Характерный вид наведённых решёток и структур, полученных в процессе фотополимеризации, представлен на рис.4. В процессе полимеризации контрастные области (см. рис.3, 4, *a* и *v*) схлопываются до тонких нитей (в случае как нанокompозитного материала, так и мономера без наночастиц), что связано с лавинообразной природой процесса радикальной фотополимеризации. Толщина формируемой нити ~ 1 мкм, а это ограничивает пространственное разрешение метода при малых периодах записываемых структур.

При освещении образца гармонической интерференционной картиной концентрация наночастиц увеличивается в процессе полимеризации в областях с меньшей интенсивностью светового поля. На рис.4, *v* представлена фотография образца с границей раздела двух нанокompозитов. Раствор люминесцирующих наночастиц CdS/CdSe в масле, в котором решётка не записывалась, служил индикатором распределения интенсивности в интерференционной картине.

В случае однородного освещения нанокompозитного материала, содержащего наночастицы кремния, через фотошаблон с непрозрачными для актиничного излучения прямоугольниками перераспределение концентрации наночастиц наблюдалось на границе света и тени (рис.4, *z*). Сила, выталкивающая наночастицы из освещённой области, переместила их на расстояние около 5 мкм, причём вне границы света и тени концентрация наночастиц не изменилась. При освещении сфокусированным гауссовым пучком He–Cd-лазера в процессе полимеризации наблюдалось уменьшение концентрации наночастиц в центре пучка и её повышение на периферии (рис.4, *b*). Таким образом, для перераспределения концентрации наночастиц требуется градиент интенсивности света. Установлено, что при экспозиции интерферирующими пучками нанокompозита в течение 60 с получаемая структура позволя-

ет записать поверх неё независимую решётку (на рис.4, *a* образец после 60 с экспозиции повернут на 90°), а при экспозиции в течение 120 с решётка записывается необратимо. Мы предполагаем следующий механизм перераспределения концентрации наночастиц при фотополимеризации: процесс полимеризации запускается в областях с максимальной интенсивностью актиничного излучения, в этих областях увеличивается плотность нанокompозита. В результате, наличие градиента интенсивности приводит к появлению градиента плотности, что формирует силу, которая выталкивает наночастицы в менее плотную среду.

4. Измерение эффективности дифракции

Освещение мономера интерферирующими лазерными пучками, вызывающими процесс полимеризации, позволяет записывать решётки даже при отсутствии наночастиц. В первую очередь полимеризуются освещённые участки мономера, при этом в темных участках остаётся жидкий мономер с меньшим показателем преломления. Из-за разницы показателей преломления образуется контрастная фазовая дифракционная решётка. Однако с течением времени неосвещённые области дополимеризовываются, что в конечном итоге приводит к снижению контраста решётки (рис.5, кривая 0%). Введение в мономер наночастиц с высоким показателем преломления позволяет существенно повысить контраст записи, при этом в процессе полимеризации нанокompозитного материала контраст решётки не падает, т. к. разность показателей преломления определяется перераспределением концентрации наночастиц, а не плотностью полимера.

Наибольшая дифракционная эффективность была достигнута в образцах с массовой концентрацией наночастиц 4% (см. рис.5), что примерно вдвое меньше максимальной достижимой концентрации наночастиц в ОКМ-2.

Брэгговское отражение в толстых фазовых решётках позволяет получать высокую (вплоть до 99%) эффективность дифракции [18]. При падении под выделенным углом θ_{Br} , для которого справедливо соотношение $\sin \theta_{Br} = \lambda / (2\Lambda n)$, луч зеркально отражается от плоскостей модуляции показателя преломления; в данном случае это –1-й порядок дифракции (см. рис.2). Зондирующий пучок $I_{0,0}$

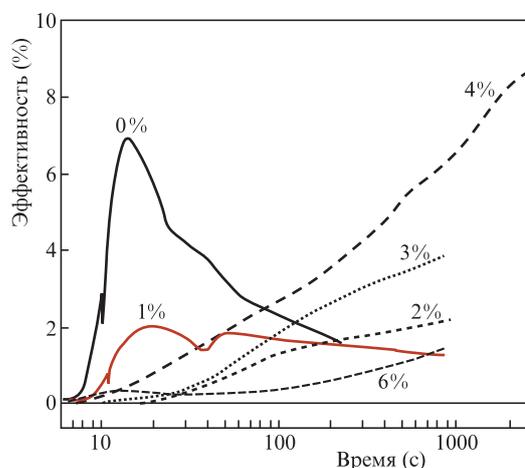


Рис.5. Изменение эффективности дифракции зондирующего лазерного пучка ($\lambda = 977$ нм) в процессе записи решётки в образцах с различной (от 0% до 6%) концентрацией наночастиц.

падал на образец под брэгговским углом $\theta_{Br} = 15^\circ$ (с учётом преломления в покровных стёклах).

Зависимость интенсивности дифрагированного пучка от времени записи решётки для образцов с различной концентрацией наночастиц представлена на рис.5. В использованной геометрии расчёт интенсивности -1 -го порядка дифракции I_{-1} для смешанной (фазовой и амплитудной) решётки основан на формулах Когельника [18]:

$$I_{-1} = I_{0,0} \exp\left(\frac{-2\alpha d}{\cos\theta}\right) \left[\text{sh}^2\left(\frac{-\Delta\alpha d}{2\cos\theta}\right) + \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda \cos\theta}\right) \right], \quad (1)$$

где $I_{0,0}$ и λ – интенсивность и длина волны считывающего пучка соответственно; α – коэффициент поглощения; d – толщина решётки; Δn и $\Delta\alpha$ – модуляции показателя преломления и коэффициента поглощения соответственно. Уравнение (1) хорошо описывает дифракцию света на так называемых толстых решётках, определяемых критерием

$$Q = \frac{2\pi d \lambda}{n \Lambda^2} > 10. \quad (2)$$

При периоде решётки $\Lambda = 3$ мкм, $d = 8$ мкм, $\lambda = 0.97$ мкм и $n = 1.5$ имеем $Q = 7$, т.е. полученные образцы толщиной 8 мкм нестрого удовлетворяют критерию толстых решёток. Тем не менее для случая решётки, записываемой в ОКМ-2 без наночастиц, расчёт по формуле (1) согласуется с полученными экспериментальными значениями. На рис.5 кривая 0% в момент времени $t = 11$ с имеет максимум, что соответствует наведённой решётке с модуляцией показателя преломления $\Delta n = 4 \times 10^{-2}$; такая модуляция обеспечивается за счёт наличия мономера в темновых областях интерференционной картины. Измеренная на рефрактометре разность показателей преломления мономера и полимера $\Delta n \approx 4 \times 10^{-2}$ ($n_{\text{мон}} = 1.464$, $n_{\text{пол}} = 1.502$). При таком Δn рассчитанная по (1) эффективность дифракции η составляет 10%. В эксперименте было получено $\eta = 8\%$. Расхождение расчётных и экспериментальных значений связано с краем области применимости формул (1) и (2).

Для нанокompозитного материала, содержащего 4% наночастиц кремния, экспериментально полученная эффективность дифракции составила 10%, что соответствует модуляции показателя преломления $\Delta n \approx 10^{-2}$. С учётом зависимости показателя преломления нанокompозитного материала от концентрации наночастиц (рис.1,б) установлено, что концентрация наночастиц кремния в максимумах и минимумах решётки изменяется на 20%.

В процессе записи решёток в нанокompозитных материалах наблюдались следующие особенности.

1. Максимальная эффективность дифракции достигается при малой (1 мВт/см²) интенсивности лазерного излучения и длительности экспозиции от 2 до 5 мин.

2. При концентрации наночастиц менее 2% в нанокompозитном материале имеется локальный максимум в течение первых 10–30 с записи. Это объясняется тем, что из-за частичной полимеризации показатель преломления в максимумах интерференционной картины выше, чем в минимумах. Последующий локальный минимум (рис.5, кривая 1%, $t = 40$ с) обусловлен переходом Δn через нулевое значение, когда повышенная концентрация наночастиц в мономере компенсирует разность показателей преломления полимерной и мономерной матрицы.

3. Наблюдается «дозапись» решёток в интервалах времени 2–30 мин. Несмотря на то что решётка необратимо

сформирована, при прекращении облучения эффективность дифракции продолжает увеличиваться. Подобный эффект наблюдался также в работе [19].

4. При меньших периодах записываемой решётки ($\Lambda = 2, 1$ и 0.5 мкм) в нанокompозитном материале эффективность дифракции заметно падает, что обусловлено пространственными ограничениями метода. Для мономера без наночастиц удаётся записать решётки и при периоде $\Lambda = 0.5$ мкм, что свидетельствует о достаточной механической стабильности установки записи.

5. Заключение

Установлено, что при лазерно-индуцированной пространственно неоднородной полимеризации нанокompозитных материалов наночастицы диффундируют из освещённых участков в темновые области интерференционной картины. В мономере ОКМ-2, импрегнированном наночастицами кремния, записаны тонкие дифракционные решётки с периодом 2–50 мкм. Экспериментально показано, что модуляция показателя преломления обеспечивается за счёт изменения концентрации наночастиц кремния на 20% между освещёнными и темновыми участками интерференционной картины. Максимальная дифракционная эффективность фазовой решётки толщиной 8 мкм на длине волны 977 нм составила 10%, что соответствует модуляции показателя преломления $\Delta n \approx 1 \times 10^{-2}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-02-00875 (в части разработки метода лазерного управления движением наночастицы в полимерных нанокompозитных материалах) и 14-29-08265 (в части разработки методов введения наночастиц в полимерные материалы). Авторы благодарны В.И.Пустовойту за предоставление образцов наночастиц кремния.

1. Dan Y., Hongpeng L., Yaohui G., Weibo W., Yuanyuan Z. *Opt. Commun.*, **330**, 191 (2014).
2. Gleeson M.R., Sheridan J.T. *J. Opt. A: Pure Appl.*, **11**, 024008 (2009).
3. Parlak O., Demir M.M. *J. Mater. Chem. C*, **1**, 290 (2013).
4. Eldada L.A. *Opt. Eng.*, **40**, 1165 (2001).
5. Соколов В.И., Панченко В.Я., Семиногов В.Н. *Квантовая электроника*, **40** (8), 739 (2010).
6. Назаров М.М., Хайдуков Е.В., Савельев А.Г., Соколов В.И., Ахманов А.С., Шкуринов А.П., Панченко В.Я. *Российские нанотехнологии*, **10** (3-4), 58 (2015).
7. Suzuki N., Tomita Y., Ohmori K., Hidaka M., Chikama K. *Opt. Express*, **14**, 12712 (2006).
8. Omura K., Tomita Y. *J. Appl. Phys.*, **107**, 023107 (2010).
9. Sakhno O.V., Goldenberg L.M., Stumpe J., Smirnova T.N. *Nanotechnology*, **18**, 105704 (2007).
10. Lu C., Yang B. *J. Mater. Chem.*, **19**, 2884 (2009).
11. Sanchez C., Julian B. *J. Mater. Chem.*, **15**, 3559 (2005).
12. Liu X., Tomita Y., Oshima J., Chikama K., Matsubara K., Nakashima T., Kawai T. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 261109 (2009).
13. Кравец В.Г. *Оптика и спектроскопия*, **114** (2), 253 (2013).
14. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля* (М.: Физматлит, 2011).
15. Vladimirov A., Korovin S., Surkov A., Kelm E., Pustovoy V. *Laser Phys.*, **21**, 830 (2011).
16. Соколов В.И., Китай М.С., Молчанова С.И., Соколова И.В., Панченко В. Я., Мишаков Г.В. *ИТЭ*, **54** (1), 157 (2011).
17. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. *УФН*, **177**, 619 (2007).
18. Kogelnik H. *Bell Syst. Tech. J.*, **48**, 2909 (1969).
19. Liu H., Li Y., Yu D., Geng Y., Yang L., Wang W. *Opt. Commun.*, **310**, 160. (2014).