

Жижченко Алексей Юрьевич

**Лазерно-индуцированные процессы модификации  
оптических свойств полиметилметакрилата,  
допированного антраценоилацетонатом  
дифторида бора**

01.04.21 - Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Владивосток – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИАПУ ДВО РАН)

Научный руководитель: **Витрик Олег Борисович**, доктор физико-математических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Буфетов Игорь Алексеевич**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Научный центр волоконной оптики РАН, зам. директора по научной работе

**Криштоп Виктор Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Дальневосточный государственный университет путей сообщения, проректор по учебной работе

Ведущая организация: ФГБУН Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «26» июня 2015 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д005.007.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690041, г. Владивосток, улица Радио, дом 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИАПУ ДВО РАН по адресу <http://www.iacp.dvo.ru/russian/institute/dissertation/notice.html>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.т.н., доцент



Гамаюнов Е.Л.

## Общая характеристика работы

### Актуальность

Для решения задач лазерной записи и создания оптических систем обработки информации в настоящее время разработано большое количество фоторегистрирующих материалов, из которых ключевые позиции занимают фотозэмульсии на основе галогенидов серебра [1], слои бихромированного желатина [2], ХСП плёнки и стекла [3]. Однако такие материалы либо сложны и дороги в производстве, либо нуждаются в трудоёмкой жидкостной постэкспозиционной обработке, зачастую приводящей к усадке, либо обладают значительным светорассеянием, высоким контрастом и тенденцией к нелинейной фоторегистрации пространственного распределения оптического сигнала. В связи с этим всё большее внимание исследователей привлекают недорогие безусадочные материалы на основе жёстких полимерных матриц, которые позволяют адаптировать их фотофизические характеристики для решения различных задач за счёт внедрения специальных фоточувствительных добавок. Среди таких добавок предпочтение отдаётся соединениям, способным обеспечить полимерному материалу высокую разрешающую способность, низкое светорассеяние и возможность фазовой фоторегистрации, без использования жидкостной обработки. К таким добавкам, в частности, относится антрацен [4 - 7]. Наиболее исследованным фоторегистрирующим материалом на его основе является «Реоксан» [4, 8, 9], представляющий собой жёсткую матрицу из полиметилметакрилата, в которую диспергированы молекулы антрацена и красителя сенсibilизатора. Этот материал обладает возможностью создания объёмных фазовых голограмм как пропускающего, так и отражающего типов с высоким пространственным разрешением. Однако светочувствительность реоксана обусловлена фотоокислением антрацена, что предполагает необходимость длительной процедуры диффузионного насыщения его кислородом перед экспонированием. В виду этого перспективными фотоактивными добавками являются производные антрацена, механизмом фоточувствительности которых является происходящая без участия кислорода реакция фотодимеризации [7].

В настоящей работе объектом исследования является фоторегистрирующий материал на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного новым производным антрацена – антраценоилацетонатом дифторида бора ( $\text{AntBF}_2$ ). Предварительные исследования фотохимических свойств  $\text{AntBF}_2$  [10, 11], проводимые для жидких растворов, показали, что фотодимеризация данного соединения происходит непосредственно в процессе облучения его светом с длиной волны  $\sim 400$  нм. При этом в видимом и ближнем ИК (от 500 до 900 нм) диапазоне длин волн (в окне прозрачности мономера  $\text{AntBF}_2$ ) не появляется полос поглощения, что должно обеспечивать равномерную спектральную зависимость фотоиндуцированного изменения показателя преломления в указанном диапазоне длин волн. Уменьшение коэффициента поглощения  $\text{AntBF}_2$  при облучении наряду с малыми размерами ( $< 10$  нм) молекул фотопродукта в перспективе делает возможным создание толстых дифракционных оптических элементов с высоким пространственным разрешением на основе растворов

AntBF<sub>2</sub>. Представляется, что для применения в объёмной голографии и интегральной оптике более востребованными являются твёрдые растворы такого соединения, причём в качестве твёрдой матрицы следует использовать полиметилметакрилат, который обладает высокой оптической прозрачностью и хорошей технологичностью при изготовлении полимерных элементов фотоники. Однако оптические характеристики антраценоилацетоната дифторида бора в жёсткой полимерной матрице ПММА до настоящего времени не исследовались. Не изучены так же механизмы лазерно-индуцированного формирования структур показателя преломления в полимерной композиции ПММА+AntBF<sub>2</sub> и особенности влияния диффузионных процессов на такие структуры. Не исследованы нелинейно-оптические процессы лазерной модификации такого материала. Не исследованы так же особенности создания пассивных и активных элементов объёмной и интегральной оптики на основе полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора.

### **Цель и задачи работы**

Целью диссертационной работы является исследование процессов, обуславливающих статические и динамические изменения оптических свойств нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе антраценоилацетоната дифторида бора (AntBF<sub>2</sub>), вследствие воздействия лазерного излучения и создание физических основ для построения элементной базы дифракционной и интегральной оптики на основе данного материала.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

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

## Научная новизна

Научная новизна работы заключается в следующем:

1. Разработан новый фоторегистрирующий материал на основе ПММА, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора ( $\text{AntBF}_2$ ), не требующий жидкостной постэкспозиционной обработки.
2. Установлено, что облучение ПММА+ $\text{AntBF}_2$  лазерным излучением с длиной волны  $\sim 400$  нм в диапазоне экспозиций  $(0.1 - 2) \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> обеспечивает линейный режим фоторегистрации. При достижении верхней границы диапазона доз экспозиции показатель преломления материала уменьшается на  $6 \times 10^{-4}$  в спектральном диапазоне от 500 до 900 нм (в окне прозрачности материала).
3. Показано, что для голографической решётки, записываемой в ПММА+ $\text{AntBF}_2$ , зависимость амплитуды модуляции показателя преломления от времени имеет М-образный характер. При этом первый максимум данной зависимости (до  $0.5 \times 10^{-4}$ ) обусловлен фотохимическими процессами, а второй более высокий максимум (до  $2 \times 10^{-4}$ ) – постэкспозиционной диффузией молекул фотопродуктов.
4. Показано, что формирование динамических неоднородностей показателя преломления в ПММА+ $\text{AntBF}_2$  под действием импульсов модифицирующего излучения ( $\sim 400$  нм) происходит вследствие термооптического эффекта. Низкий порог термооптического эффекта ( $\sim 20$  Вт/см<sup>2</sup>) позволяет создавать модуляторы типа “свет-свет” с возможностью использования низкоинтенсивных источников лазерного излучения для управления.
5. Показано, что в процессе облучения ПММА +  $\text{AntBF}_2$  фемтосекундными импульсами лазерного излучения ( $\sim 800$  нм) с интенсивностью от  $2.4 \times 10^8$  до  $7 \times 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> в материале формируется картина множественной филаментации. При этом за счёт двухфотонной фотомодификации материала происходит фоторегистрация филаментов и образование параллельных нитевидных структур показателя преломления. Предварительная запись 2D решётки на входном торце материала приводит к упорядочиванию картины филаментов.

## Практическая значимость

Практическая значимость диссертации заключается в разработке полимерного фоторегистрирующего материала на основе нового соединения антраценоилацетоната дифторида бора. Разработанный материал не нуждается в жидкостной постэкспозиционной обработке, обладает низким светорассеянием, высоким пространственным разрешением ( $\sim 2500$  лин/мм) и возможностью фазовой записи толстых оптических элементов с высокой дифракционной эффективностью ( $\sim 70\%$ ). Указанные свойства позволяют применять материал как для создания высокоэффективных голографических решёток, так и элементов интегральной оптики с низкими оптическими потерями ( $< 1.8$  дБ/см). Низкий порог ( $2.4 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при  $\lambda \sim 800$  нм) двухфотонной фотомодификации материала обеспечивает возможность его применения для лазерной записи глубоких структур показателя преломления, что открывает возможность создания тол-

стых дифракционных оптических элементов, фотонных кристаллов и других трёхмерных оптических микроструктур. Созданная физико-математическая модель позволяет оптимизировать свойства записываемых в материале оптических элементов, а так же создавать с использованием лазерного излучения структуры показателя преломления с заданными оптическими характеристиками, в зависимости от решаемой задачи.

### **Выносимые на защиту положения**

1. Допирование полиметилметакрилата (ПММА) антраценоилацетонатом дифторида бора ( $\text{AntBF}_2$ ) обеспечивает фоточувствительность материалу в диапазоне длин волн от 350 до 475 нм и позволяет применять ПММА, допированный  $\text{AntBF}_2$  для лазерной записи толстых (толщиной  $> 1$  мм) дифракционных и рефракционных оптических элементов, без использования жидкостной постэкспозиционной обработки.
2. Амплитуда модуляции показателя преломления оптических элементов (ОЭ), записываемых в материале ПММА+ $\text{AntBF}_2$  определяется как фотохимическими процессами, так и диффузией молекул фотопродукта. Постэкспозиционный нагрев материала обеспечивает за счёт ускорения процессов диффузии четырёхкратное увеличение амплитуды модуляции показателя преломления (до  $2 \times 10^{-4}$ ) для записанных ОЭ, даёт возможность достигнуть пространственного разрешения до 2500 лин/мм, при этом не снижает времени деградации ОЭ, составляющего более 1 года.
3. Низкий порог термооптического эффекта в материале ПММА+ $\text{AntBF}_2$  ( $\sim 20$  Вт/см<sup>2</sup>) обеспечивает возможность создания нелинейных элементов управления типа “свет-свет” ( $\lambda_{\text{упр}} = 406$  нм,  $\lambda_{\text{чит}} = 633$  нм) в частотном диапазоне от 3 до 50 Гц.
4. На основе ПММА+ $\text{AntBF}_2$  методом центрифугирования возможно изготовление фоточувствительных планарных волноводов с потерями менее 1.8 дБ/см (для  $\lambda = 655$  нм). С использованием стандартных технологий лазерной записи и постэкспозиционного химического травления таких волноводов возможно создавать фазовые и рельефно-фазовые элементы интегральной оптики с дифракционной эффективностью  $> 50\%$  и глубиной рельефа более 0.1 мкм.
5. Низкий порог ( $2.4 \times 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> при  $\lambda \sim 800$  нм) двухфотонной фотомодификации ПММА+ $\text{AntBF}_2$  обеспечивает фоторегистрацию, наведённой в материале, картины множественной филаментации фемтосекундных лазерных импульсов. Предварительная запись 2D решётки на входном торце материала приводит к упорядочиванию картины филаментов.

### **Апробация результатов**

Апробация результатов работы проводилась на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. Научная сессия НИЯУ МИФИ, Москва (Россия) 2011.
2. International Congress on organic chemistry, Казань (Россия) 2011.

3. Всероссийская молодежная конференция "Использование синхротронного излучения", Новосибирск (Россия) 2012.
4. Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, Dalian (China) 2012.
5. Школа-семинар молодых учёных "Фотоника нано- и микроструктур" (ФНМС2013), Владивосток (Россия) 2013.
6. Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics, Harbin (China) 2013.
7. 10-ая Международная научно-практическая конференция "ГОЛОЭКСПО-2013" "Голография. Наука и практика", Москва (Россия) 2013.
8. Second Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT, Vladivostok (Russia) 2013.

### **Публикации**

По результатам исследований, включенных в диссертацию, опубликовано 8 работ, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

### **Личный вклад автора**

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

Отдельные этапы работы, связанные с синтезом объёмных образцов и образцов планарных волноводов на основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного антраценоилацетонатом дифторида бора ( $\text{AntBF}_2$ ), выполнялись в соавторстве с сотрудниками Института химии ДВО РАН (группа д.х.н. А.Г. Мирочника). При непосредственном участии автора были определены концентрации фотоактивной добавки  $\text{AntBF}_2$  и условия синтеза образцов ПММА +  $\text{AntBF}_2$  обеспечивающих им сочетание хорошей фоточувствительности и низких оптических потерь.

Автором диссертационной работы лично проведены исследования оптических свойств объёмных образцов и образцов планарных волноводов на основе ПММА +  $\text{AntBF}_2$ . Автором лично экспериментально обнаружены и объяснены физические явления, связанные с формированием в ПММА +  $\text{AntBF}_2$  динамических фазовых оптических неоднородностей под действием квазинепрерывного излучения, образованием нитевидных структур показателя преломления вследствие облучения материала фемтосекундными лазерными импульсами и постэкспозиционной модификацией оптических свойств ПММА +  $\text{AntBF}_2$ . Предложены методики оптимизации частотно-контрастной характеристики материала за счёт его постэкспозиционного нагрева (в случае записи объёмных дифракционно-оптических элементов) и жидкостной постэкспозиционной обработки (в случае записи интегрально-оптических элементов), а так же способ упорядочивания филаментов в глубине толстых образцов ПММА +  $\text{AntBF}_2$  за счёт предварительной записи в материале фазовой двухмерной решётки.

## Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 148 страниц, включая список литературы, 33 рисунка. Список цитированной литературы содержит 221 наименование, включая публикации автора по теме диссертации [214 - 221].

## Содержание работы

**Во введении** приводится обзор существующих фоторегистрирующих материалов используемых в задачах голографии, интегральной и дифракционной оптики, а также в оптических системах сверхплотной записи информации. Дана общая характеристика научной проблемы связанной с практической потребностью в фоторегистрирующих материалах, не требующих сложной постэкспозиционной обработки, сочетающих высокую разрешающую способность, низкую усадку с возможностью фазовой записи толстых оптических элементов при низкой стоимости. Обоснована актуальность разработки полимерного фоторегистрирующего материала на основе нового фотодимеризующегося соединения – антраценоилацетоната дифторида бора. Сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования. Излагается научная новизна, основные положения, выносимые на защиту. Отмечена практическая значимость диссертации.

**Первая глава** настоящей диссертации посвящена исследованию лазерно-индуцированных процессов модификации оптических свойств объёмных образцов полимерной фоторегистрирующей среды на основе матрицы полиметилметакрилата (ПММА), допированной антраценоилацетонатом дифторида бора ( $\text{AntBF}_2$ ).

*В первом разделе* представлены результаты экспериментального исследования процессов модуляции оптических характеристик полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора под воздействием непрерывного лазерного излучения. Описана методика синтеза полимерной композиции ПММА +  $\text{AntBF}_2$ . Экспериментально найдены значения температуры ( $T_0 \sim 60^\circ\text{C}$ ) синтеза и молярной концентрации ( $C_0 = 2.42 \times 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>) фотоактивной добавки  $\text{AntBF}_2$ , обеспечивающие наилучшее сочетание однородности и фоточувствительности материалу. Исследованы спектры поглощения и люминесценции данного материала (рисунок 1а). Показано, что экспонирование исследуемого материала светом с длиной волны 406 нм приводит к гипсохромному смещению спектра его люминесценции, как это показано на рисунке 1а кривыми 3 и 4. Такое смещение, по-видимому, происходит вследствие образования фотодимера ( $\text{DiAntBF}_2$ ), как это наблюдалось в работе [10] при фотодимеризации чистого порошка  $\text{AntBF}_2$ . Фотомодификация материала при лазерном облучении с  $\lambda \sim 406$  нм приводит к изменению его коэффициента поглощения и показателя преломления в диапазоне (рисунок 1а), без дополнительной постэкспозиционной обработки. При этом рекомендуемая доза экспозиции составляет  $E_{x_0} \sim 2 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup>, которая обеспечивает значительное изменение коэффициента поглощения и показателя преломления исследуемого материала



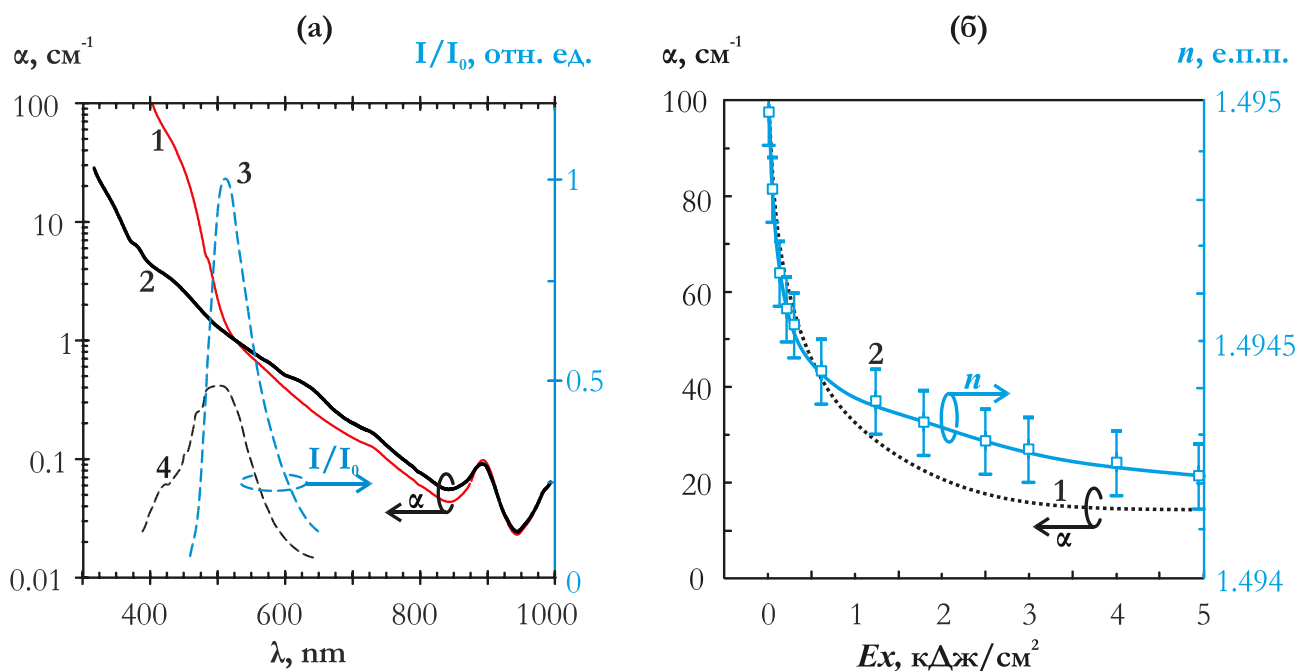


Рисунок 1. (а) – Спектры поглощения (1, 2) и люминесценции (3, 4) ПММА + AntBF<sub>2</sub> полученные до (1, 3) и после (2, 4) фотомодификации лазерным излучением с длиной волны  $\lambda \sim 400$  нм. (б) – Зависимость коэффициента поглощения на  $\lambda \sim 400$  нм (кривая 1) и показателя преломления на  $\lambda \sim 590$  нм (кривая 2) для ПММА + AntBF<sub>2</sub> от уровня экспозиции светом с длиной волны  $\lambda \sim 400$  нм

наряду с высокой крутизной зависимостей  $\alpha(Ex)$  и  $n(Ex)$  (рисунок 1б). Показано, что при рекомендуемой дозе экспозиции в диапазоне длин волн 300 – 475 нм коэффициент поглощения материала ПММА+AntBF<sub>2</sub> уменьшается на  $\Delta\alpha_{406} \sim 70$  см<sup>-1</sup>, что говорит о возможности записи амплитудных оптических элементов. При этом в диапазоне длин волн 500 – 700 нм модуляция коэффициента поглощения невелика  $\Delta\alpha_{633} \sim 0.2$  см<sup>-1</sup>, однако существует модуляция показателя преломления, величина которого достигает  $\Delta n \sim -6 \times 10^{-4}$  (при  $Ex = Ex_0$ ). Это указывает, на перспективность использования диапазона длин волн 500 – 700 нм для фазового считывания записанных оптических элементов. Установлено, что оптимальная интенсивность модифицирующего лазерного излучения при экспонировании материала лежит в диапазоне от 0.1 до 10 Вт/см<sup>2</sup>. При этом показано, что при увеличении дозы экспозиции возрастает глубина проникновения модифицирующего излучения внутрь ПММА+AntBF<sub>2</sub>, и достигает  $l_{\lambda m} \sim 1.1$  мм при рекомендуемом уровне экспозиции  $Ex_0$ .

*Второй раздел* посвящён экспериментальному исследованию частотно-контрастной характеристики ПММА+AntBF<sub>2</sub>. В качестве исследуемых образцов выбирались полированные пластины ПММА+AntBF<sub>2</sub> толщиной  $\sim 1$  мм. Такая толщина соответствует глубине проникновения записывающего излучения в исследуемый материал, что обеспечивает равномерное экспонирование по глубине. Для записи решёток с низкой пространственной частотой от 1 до 30 лин/мм применялась оптическая схема с использованием фазовых масок и пространственного фильтра Фурье. Измерение амплитуды модуляции показателя преломления (ПП) таких решёток осуществлялось для  $\lambda = 633$  нм в интерферо-

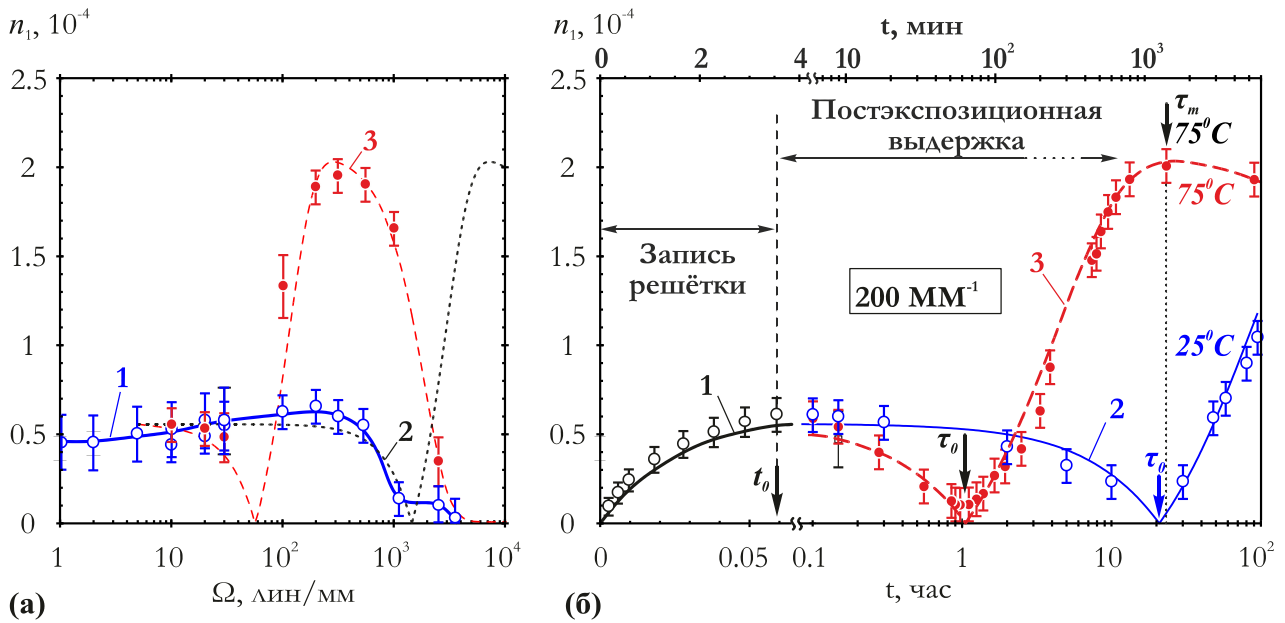


Рисунок 2. (а) Частотно-контрастная характеристика материала ПММА+AntBF<sub>2</sub>: 1 – экспериментальная зависимость, полученная сразу после записи решёток, 2 и 3 – расчётные ЧКХ. (б) Экспериментальные (маркеры) и расчётные зависимости (сплошные кривые) амплитуды модуляции показателя преломления от времени записи (кривая 1) и времени постэкспозиционной выдержки решётки с пространственной частотой 200 лин/мм при 25°С (кривая 2) и при 75°С (кривая 3)

метре Маха-Цендера. Решётки с пространственной частотой от 10 до 3500 лин/мм записывались в поле скрещенных когерентных пучков. Определение амплитуды модуляции ПП ( $n_1$ ) в этом случае происходило за счёт измерения дифракционной эффективности решёток в фазовом режиме ( $\lambda = 633$  нм) с последующим пересчётом величины  $n_1$  согласно стандартным методикам [12, 13]. На рисунке 2а кривой 1 представлены результаты измерения частотно-контрастной характеристики материала (для  $\lambda = 633$  нм), полученные сразу после записи дифракционных решёток. Видно, что амплитуда модуляции ПП материала практически постоянна в широком диапазоне пространственных частот (от 10 до 500 лин/мм) и составляет  $\sim 5 \times 10^{-4}$ . Провал ЧКХ наблюдается в окрестности пространственной частоты  $\Omega_0 \sim 1500$  лин/мм. При  $\Omega > 1500$  лин/мм наблюдается некоторое увеличение значения  $n_1$ , однако оно оказывается незначительным  $n_1 \leq 0.1 \times 10^{-4}$  и не оказывает влияния на ширину ЧКХ. Разрешающая способность материала, измеренная по уровню  $n_{1\min} \sim 0.1 \times 10^{-4}$  составила 1000 лин/мм.

В третьем разделе разработана физико-математическая модель, которая описывает механизмы лазерно-индуцированного изменения показателя преломления исследуемого материала. В рамках этой модели предполагается, что в процессе записи решётки в максимумах освещённости экспонирующего поля в результате фотохимических процессов происходит образование молекул фотодимера (DiAntBF<sub>2</sub>) и уменьшение концентрации молекул мономера. В результате, в соответствии с синусоидальным распределением экспонирующего излучения формируются две взаимно противофазные подрешётки распределения мо-

лекул AntBF<sub>2</sub> и DiAntBF<sub>2</sub>. Далее, используя формулу Лоренц-Лоренца для связи распределения концентрации молекул и пространственного распределения показателя преломления, а так же принимая во внимание только первую пространственную гармонику для записываемой решётки показателя преломления получим, что её амплитуда, под действием экспонирующего излучения, со временем изменяется по закону

$$n_1(t) = \left| \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} (R_2 - R_1) C_0 m \frac{I_0}{Ex_0} t e^{-\frac{I_0}{Ex_0} t} \right|, \quad (1)$$

где  $n_0$  – средний показатель преломления материала,  $C_0$  – начальная молярная концентрация фотоактивной добавки,  $m$ ,  $I_0$  – контраст и средняя интенсивность регистрируемого лазерного излучения,  $Ex_0$  – предельная экспозиция обеспечивающая линейный режим фоторегистрации,  $R_1$  и  $R_2$  – молярные рефракции молекул AntBF<sub>2</sub> и DiAntBF<sub>2</sub>. На рисунке 2б кривой 1 показана расчётная согласно выражению (1) зависимость  $n_1(t)$  в сравнении с экспериментальными данными (маркер  $\circ$ ) для случая записи решётки с пространственной частотой ( $\Omega \sim 200$  лин/мм). Видно, что характер расчётной кривой полностью повторяет тенденцию экспериментальной зависимости.

В рамках разработанной модели предполагается, что наряду с фотохимическими процессами имеет место диффузия молекул фотопродукта и исходного фотоактивного соединения, которая приводит к изменению концентрации подрешёток AntBF<sub>2</sub> и DiAntBF<sub>2</sub> со временем. Для определения временной зависимости для пространственного распределения концентрации диффундируемых молекул используется второй закон Фика. Это уравнение решается для однородной бесконечной среды, при этом начальное распределение концентраций молекул задаётся в соответствие с пространственным распределением экспонирующего интерференционного поля, т.е. подчиняется синусоидальному закону. С использованием полученного выражения для концентрации молекул и учитывая данные об их молярных рефракциях, с использованием уравнения Лоренц-Лоренца можно рассчитать величину изменения амплитуды модуляции показателя преломления обусловленную процессом диффузии. В случае, когда характерное время процесса диффузии существенно больше времени записи решёток и при выполнении условия  $n_1 \ll n_0$ , полученная в настоящей работе зависимость амплитуды модуляции ПП записанных решёток от времени ( $\tau$ ) их выдержки описывается выражением

$$n_1(\tau) = \left| \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6n_0} C_0 m \frac{I_0}{Ex_0} t_0 e^{-\frac{I_0}{Ex_0} t_0} \left( R_2 e^{-(2\pi\Omega)^2 D_2 \tau} - R_1 e^{-(2\pi\Omega)^2 D_1 \tau} \right) \right|, \quad (2)$$

где  $D_1$  и  $D_2$  – коэффициенты диффузии молекул AntBF<sub>2</sub> и DiAntBF<sub>2</sub>, соответственно,  $t_0$  – время записи решётки. Известно, что коэффициенты диффузии зависят от температуры. Это обуславливает существенную разницу для зависимости  $n_1(\tau)$  для нагретой и холодной решётки. На рисунке 2б кривой 2 и 3 показаны зависимости  $n_1(\tau)$  в сравнении с экспериментальными данными для случая

“холодной” (25°C) (маркер ○) и нагретой до 75 °С (маркер ●) решёток. Из этого рисунка так же видно, что при записи голографических решёток зависимость амплитуды ( $n_1$ ) первой гармоники их пространственного распределения показателя преломления от времени экспозиции и постэкспозиционной выдержки имеет М-образный характер. Первый максимум этой зависимости составляет величину  $n_{1m} \sim 0.5 \times 10^{-4}$  и наблюдается в момент  $t_0$ , когда процесс фотодимеризации достигает насыщения, что требует от 4 мин при  $I = 10$  Вт/см<sup>2</sup> до 40 мин при  $I = 1$  Вт/см<sup>2</sup>. В характерный момент времени  $\tau_0$  после экспонирования за счёт диффузии происходит взаимная компенсация вклада подрешёток мономера и фотодимера в показатель преломления, в результате чего достигается минимум зависимости  $n_1(t)$ . Из выражения (2) видно, что значение характерного диффузионного времени  $\tau_0$  обратно пропорционально коэффициенту диффузии молекул AntBF<sub>2</sub> и квадрату пространственной частоты записанных структур. Экспериментально показано, что для случая  $\Omega = 200$  лин/мм это характерное время  $\tau_0$  составляет  $\approx 20$  ч при  $T_b = 25^\circ\text{C}$  и 1ч при  $T_b = 75^\circ\text{C}$ . В момент времени  $\tau_m \approx 25\tau_0$ , вследствие полной диффузионной деградации подрешётки мономера AntBF<sub>2</sub> достигается второй, более высокий, максимум зависимости  $n_1(t)$ , который в случае низкочастотных решёток составляет  $n_{2m} \sim 2 \times 10^{-4}$  (рисунок 2б). После этого через время  $\tau_2 \sim 10^3\tau_0$ , составляющее полное время жизни решётки, происходит уменьшение амплитуды модуляции ПП до нуля вследствие диффузионной деградации подрешётки фотодимера DiAntBF<sub>2</sub>.

Показано, что для оптимального времени постэкспозиционной выдержки, за которое достигается диффузионное усиление амплитуды модуляции показателя преломления, для записываемых в материале ПММА+AntBF<sub>2</sub> решёток справедливо выражение:  $\tau_m \approx 0.16/D_1\Omega^2$ ,  $D_1$  – коэффициент диффузии молекул AntBF<sub>2</sub> (для  $\Omega = 200$  лин/мм –  $\tau_m \approx 500$  часов при  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $D_1 \approx 2 \times 10^{-6}$  мкм<sup>2</sup>/с). Показано, что время жизни решётки  $\tau_2$  определяется коэффициентом диффузии  $D_2$  фотодимера (DiAntBF<sub>2</sub>) и составляет  $1/D_2(2\pi\Omega)^2$  ( $\sim 3$  года для  $\Omega = 200$  лин/мм при  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $D_2 \sim 5 \times 10^{-9}$  мкм<sup>2</sup>/с). Продемонстрировано, что в результате постэкспозиционной выдержки в течение оптимального времени дифракционная эффективность записанных в материале Береговских решёток может быть увеличена до 70%.

Показано, что при комнатной температуре для всех решёток с пространственной частотой меньше 500 лин/мм характерное диффузионное время  $\tau_0$  оказывается значительно больше времени фотомодификации материала  $t_0$ . Показано, что в случае записи решёток с высокими пространственными частотами ( $\Omega > 500$  лин/мм) диффузионные явления происходят непосредственно в процессе экспонирования. Это обуславливает возникновение провала частотно-контрастной характеристики на пространственной частоте  $\sim 1500$  лин/мм (при  $t_0 = \tau_0$ ), которая ограничивает разрешающую способность материала в момент времени “сразу после записи” (экспериментальная кривая 1 и расчётная кривая 2 на рисунке 2а). Возрастание амплитуды модуляции ПП при  $\Omega > 1500$  лин/мм крайне незначительно ( $< 10^{-5}$  при  $\Omega \approx 2500$  лин/мм) и ограничивается вследствие зернистости материала.

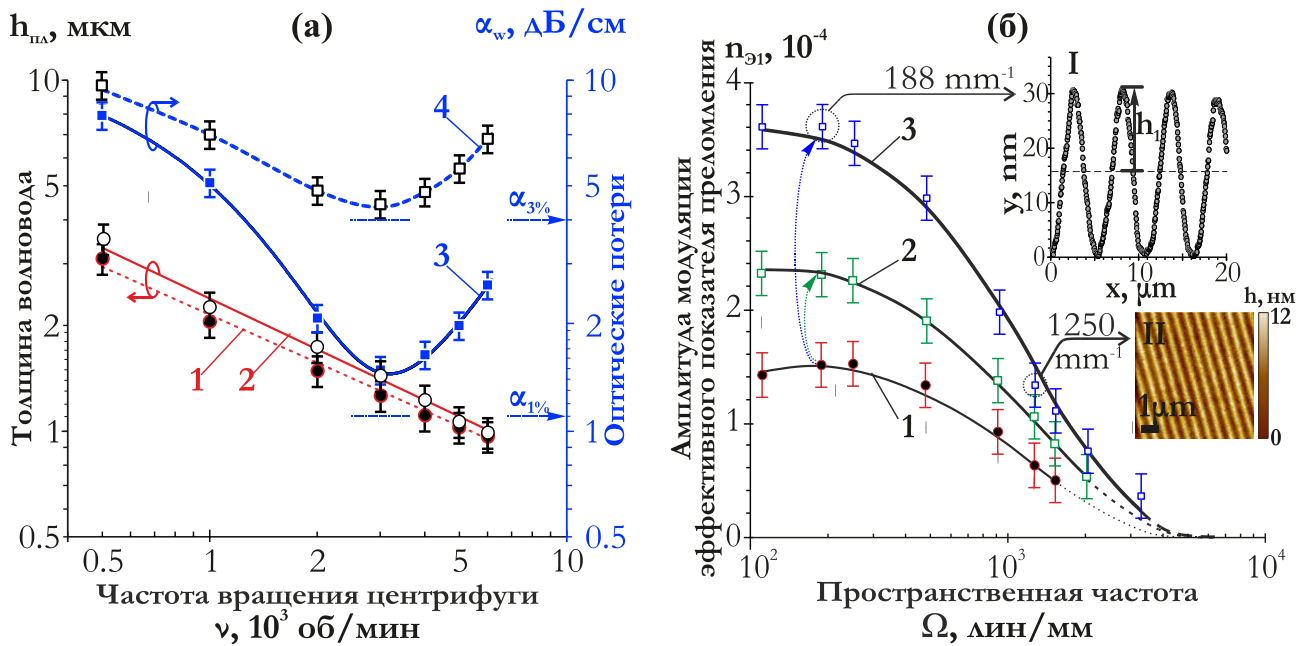


Рисунок 3. (а) Зависимости толщины (кривые 1, 2) и волноводного затухания плёнок (кривые 3, 4) от частоты вращения центрифуги для плёнок ПММА, допированных 1% (кривые 1 и 3) и 3% (кривые 2 и 4) AntBF<sub>2</sub>, соответственно. (б) Экспериментальные зависимости амплитуды модуляции эффективного показателя преломления ( $n_{\text{э1}}$ ) для моды TE<sub>1</sub> от пространственной частоты голографических решёток записанных в планарном волноводе на основе ПММА+AntBF<sub>2</sub> толщиной 1.3 мкм полученные до (кривая 1) и после 1 (кривая 1) и 7 (кривая 2) минут травления. На врезках представлены АСМ-профиль (I) и АСМ-топография (II) полученных после травления решёток.

Показано, что за счёт постэкспозиционной выдержки провал частотно-контрастной характеристики сдвигается в низкочастотную область, как это видно из экспериментальных данных  $\bullet$  и расчётной кривой 3 на рисунке 2а. При этом происходит значительный рост величины  $n_1$  для высокочастотных решёток, что обуславливает увеличение разрешающей способности материала до  $\Omega_{\text{р2}} \sim 2500$  лин/мм.

Установлено, что повышение температуры записанных структур до 75<sup>0</sup>С на порядок уменьшает время оптимальной постэкспозиционной выдержки (от  $\sim 500$  до 25 часов для  $\Omega = 200$  лин/мм). Причём нагрев в течение оптимального времени  $\tau_m$  не влияет на общую продолжительность жизни записанных структур.

**Во второй главе** рассмотрены физические основы для построения элементной базы интегральной оптики с применением фоторегистрирующего полимерного материала ПММА+AntBF<sub>2</sub>. Описаны подходы, используемые для формирования решёточных интегрально-оптических дефлекторов, полосковых и гребенчатых волноводов на основе данного материала.

В первом разделе представлена методика формирования планарных волноводов на основе полиметилметакрилата, допированного антраценоилацетонатом дифторида бора. Показано, что фоточувствительный полимерный материал ПММА+AntBF<sub>2</sub> позволяет применять стандартную технику центрифугирования для создания на его основе планарных волноводов. Показано, что частота вра-

щения центрифуги  $v_0 \sim 3000$  об/мин, обеспечивает формирование на кварцевой подложке одномодовых планарных волноводов из ПММА+AntBF<sub>2</sub> с толщиной 1.3 мкм и минимальными оптическими потерями, которые практически равны потерям объёмного материала и составляют 1.55 дБ/см и 4.2 дБ/см на длине волны 655 нм для случаев концентрации фотоактивной добавки AntBF<sub>2</sub> 1% и 3%, соответственно (рисунок 3а).

*Во втором разделе* исследованы процессы лазерной записи решёточных элементов в изготовленных планарных волноводах на основе ПММА, допированного соединением AntBF<sub>2</sub>. Продемонстрирована лазерная запись решёточных интегрально-оптических элементов с пространственной частотой от 100 до 3300 лин/мм и дифракционной эффективностью в волноводном режиме  $\sim 10\%$  (1250 лин/мм). Показано, что частотно-контрастная характеристика планарных волноводов на основе исследуемого материала не отличается от ЧКХ для случая объёмного материала синтезированного методом блок полимеризации (Рисунок 3б).

Разработана технология трёхкратного увеличения амплитуды модуляции эффективного показателя преломления для основной моды направляемой планарной решёточной структуры за счёт формирования рельефа на поверхности волновода при химическом травлении его экспонированных областей в растворе ацетона в изопропанолe (рисунок 3б). Показано, что вследствие такой обработки достигается максимальная глубина рельефа 30 нм и 60 нм для решёток с пространственной частотой  $\sim 200$  лин/мм в случае концентрации фотоактивной добавки AntBF<sub>2</sub> 1% и 3%, соответственно. Для решёток с частотой  $\sim 1250$  лин/мм достигаемая глубина рельефа составляет  $\sim 10$  нм при концентрации фотоактивной добавки AntBF<sub>2</sub> 1%. Показано, что в последнем случае дифракционная эффективность решётки в волноводном режиме достигает  $\sim 50\%$ .

*В третьем разделе* продемонстрирована возможность оптической записи полосковых волноводов встроенного и гребенчатого типов в волноводной плёнке ПММА+AntBF<sub>2</sub>, в том числе одномодовых волноводов шириной  $20 \pm 0.5$  мкм. Показано, что полосковые волноводы встроенного типа формируются непосредственно в результате сканирования планарных волноводов из ПММА+AntBF<sub>2</sub> сфокусированным оптическим пучком по заданным траекториям. Для полученных таким образом волноводов оптические потери составляют не более 1.8 дБ/см при концентрации фотоактивной добавки AntBF<sub>2</sub> 1%, скачок показателя преломления между сердцевиной волновода и окружающими его модифицированными областями достигает  $\sim 6 \times 10^{-4}$ , допустимый радиус изгиба полоска  $\sim 10$  см.

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



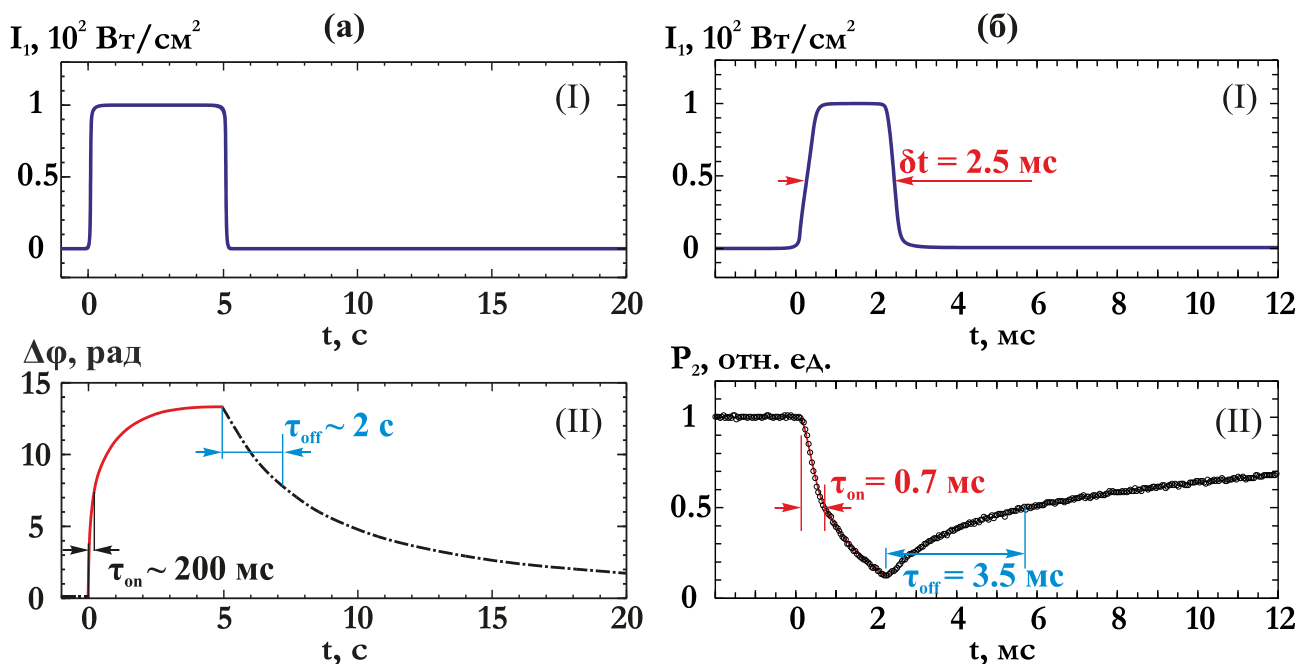


Рисунок 4. Временные зависимости интенсивности управляющего излучения (I) и соответствующие им зависимости нормированной мощности (II) считывающего излучения для термооптического модулятора типа свет-свет на основе материала ПММА+AntBF<sub>2</sub> для случаев, когда размеры сигнального (экспонирующего) пучка составляют ~100 мкм (а) и ~10 мкм (б)

**В третьей главе** рассмотрены и исследованы нелинейно-оптические эффекты связанные с возникновением динамических и статических структур показателя преломления в фоторегистрирующем полимерном материале ПММА+AntBF<sub>2</sub> при облучении его интенсивным непрерывным и импульсным излучением.

В первом разделе главы показано, что воздействие импульсов лазерного излучения миллисекундной длительности с длиной волны 406 нм на образцы ПММА+AntBF<sub>2</sub> приводит к формированию в них динамических фазовых неоднородностей, которые исчезают после экспонирования. Показано, что характерная интенсивность при которой появляется фазовая неоднородность составляет ~ 20 Вт/см<sup>2</sup>, при этом плотность энергии импульса не должна превышать 500 Дж/см<sup>2</sup>, чтобы избежать необратимых изменений свойств материала. Показано, что уменьшение размеров экспонированной области с 100 до 10 мкм приводит к уменьшению характерного времени возбуждения фазовой неоднородности с ~ 200 мс до ~ 1 мс, при этом время её релаксации уменьшается с 2 с до 4 мс.

Установлено, что фотоиндуцированное появление динамической фазовой неоднородности происходит вследствие нагрева экспонированной области модифицирующим излучением за счёт теплового расширения и термооптического изменения показателя преломления материала, при этом величина чувствительности к температуре  $d\phi/dT$  составляет ~  $-0.11 \text{ K}^{-1}$  в диапазоне температур 30 – 90°С. В случае облучения материала пучком с интенсивностью ~ 100 Вт/см<sup>2</sup> достигается изменение фазы для считывающего неоднородность пучка ~ 13 рад (рисунок 4а).

Во втором разделе продемонстрирована возможность создания термооптического модулятора с управлением типа “свет-свет” на основе полиметилметакрилата допированного антраценоилацетоната дифторида бора. Представлена оптическая схема модулятора, обеспечивающая возможность управления мощности сигнала в частотном диапазоне 3 – 50 Гц.

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

**В заключении** приводятся итоги проделанной работы и приводятся важнейшие результаты, полученные в ходе диссертационного исследования:

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



экспериментально показано, что время деградации решётки  $\tau_2$  определяется коэффициентом диффузии  $D_2$  фотодимера ( $\text{DiAntBF}_2$ ) и составляет  $1/D_2(2\pi\Omega)^2$  ( $\sim 4$  года для  $\Omega = 200$  лин/мм при  $T = 25$  °C).

5. Показано, что кратковременный нагрев записанных решёток позволяет на порядок сократить время оптимальной постэкспозиционной выдержки без снижения общего времени диффузионной деградации решёток. Показано, что после такой выдержки дифракционная эффективность решёток может быть доведена до  $\sim 70\%$  (для  $\lambda = 633$  нм).
6. Теоретически и экспериментально показано, что разрешающая способность материала сразу после окончания записи дифракционных структур ограничивается 1000 лин/мм в результате конкуренции фотохимических процессов и диффузии молекул фотопродуктов. Показано, что после постэкспозиционной выдержки провал частотно-контрастной характеристики сдвигается в область низких пространственных частот вследствие процессов диффузии, при этом разрешающая способность материала увеличивается до 2500 лин/мм.
7. Методом центрифугирования изготовлены планарные волноводы на основе фоторегистрирующего материала ПММА+AntBF<sub>2</sub> с оптическими потерями 1.55 дБ/см на длине волны 655 нм. В изготовленных планарных волноводах продемонстрирована лазерная запись интегрально-оптических решёток с дифракционной эффективностью до  $\sim 10\%$  и прямых полосковых волноводов с потерями 1.8 дБ/см (для  $\lambda = 655$  нм).
8. Разработана методика формирования рельефа глубиной до 0.15 мкм на поверхности планарных волноводов из ПММА+AntBF<sub>2</sub> за счёт химического травления экспонированных областей волновода. Показано, что использование такого подхода позволяет увеличить дифракционную эффективность записанных планарных решёточных элементов до 50% и изготавливать изогнутые полосковые волноводы гребенчатого типа с радиусом изгиба  $\sim 5$  мм при оптических потерях не более 3.9 дБ/см (для  $\lambda = 655$  нм).
9. Показано, что формирование динамических неоднородностей показателя преломления в ПММА+AntBF<sub>2</sub> под действием лазерных импульсов модифицирующего излучения ( $\sim 400$  нм) происходит вследствие термооптического эффекта. Низкий порог термооптического эффекта ( $\sim 20$  Вт/см<sup>2</sup>) позволяет создавать модуляторы типа “свет-свет” с возможностью использования низкоинтенсивных источников лазерного излучения для управления мощностью сигнала в частотном диапазоне от 3 до 50 Гц.
10. Показано, что в процессе облучения ПММА + AntBF<sub>2</sub> фемтосекундными импульсами лазерного излучения ( $\sim 800$  нм) с интенсивностью от  $2.4 \times 10^8$  до  $7 \times 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> в материале формируется картина множественной филаментации. При этом за счёт двухфотонной фотомодификации материала происходит фоторегистрация филаментов с образованием параллельных нитевидных структур показателя преломления. Предварительная запись 2D решётки на входном торце материала приводит к упорядочиванию картины филаментов.

**Материалы диссертационной работы полностью отражены в следующих публикациях:**

В журналах из перечня ВАК:

1. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, А.Ю. Жижченко, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко. Оптические свойства нового полимерного фоторегистрирующего материала на основе 2,2 – дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина // Оптика и спектроскопия. – 2012. – Т. 112. – №. 4. – С. 562.
2. Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik, A.Yu. Zhizhchenko, A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, Guohui Lv, A.M. Salagin, V.P. Korolkov. Photoinduced record of waveguide structures in films of polymethylmethacrylate doped with beta-diketonatoboron difluorides // Optics Communications. – 2013. – Т. 311. – С. 364-367.
3. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, А.А. Чехленок, А.Ю. Жижченко, Д.Ю. Проценко, А.Г. Мирочник, Лю Жуоуху. Фоторегистрация множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения в полиметилметакрилате, допированном 2, 2-дифторо-4-(9-антрацил)-6-метил-1, 3, 2-диоксаборином // Квантовая Электроника. – 2013. – Т. 43. – №. 12. – С. 1118-1121.
4. Yu.N. Kulchin, O.B. Vitrik, A.Yu. Zhizhchenko, A.G. Mirochnik and E.V. Fedorenko. Photorecording Polymeric Waveguide Film Based on 2, 2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1, 3, 2-dioksaborine for Photonics // Solid State Phenomena. – 2014. – Т. 213. – С. 170-175.

В других журналах и сборниках трудов конференций:

1. A.Yu. Zhizhchenko, O.B. Vitrik, Y.N. Kulchin, A.G. Mirochnik, and E.V. Fedorenko. Optical Properties of a New Holographic Photorecording Polymer Based  $\beta$  – Diketonates Boron Difluoride // Proceedings of APCOM. – 2012. – С. 181.
2. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Жижченко А.Ю., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Новый полимерный фоторегистрирующий материал на основе антраценсодержащих соединений бета-дикетонатов дифторида бора // Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. – 2013. – Т. 6. – С. 5 – 14.
3. О.Б. Витрик, А.Ю. Жижченко, А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, В.П. Корольков, А.Р. Саметов. Сканирующая лазерная запись полосковых волноводов в новом фоторегистрирующем материале на основе  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора // Сборник трудов и официальные материалы 10-ой международной практической конференции «ГОЛОЭКСПО-2013» «Голография. Наука и практика». М. – 2013. – С. 311-315.
4. A.Yu. Zhizhchenko, O.B. Vitrik, Y.N. Kulchin, A.G. Mirochnik, and E.V. Fedorenko. Optical recording of integrated optical elements on photosensitive

polymethylmethacrylate films doped by beta-diketonatoboron difluorides // Proceedings of APCOM. – 2013. – С. 35.

### Список цитируемых работ

1. Syms R.R.A. Practical volume holography. – Oxford : Clarendon Press, 1990. – С. 48-64.
2. Shankoff T.A. Phase holograms in dichromated gelatin // Applied Optics. – 1968. – Т. 7. – №. 10. – С. 2101-2105.
3. Андриеш А.М. и др. Использование халькогенидных стекол в интегральной и волоконной оптике (обзор) // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13. – №. 6. – С. 1093-1117.
4. Степанов С.И. Оптическая голография с записью в трехмерных средах. Под ред. Ю.Н. Денисюка. – 1986. – 121 с.
5. Becker H. D. Unimolecular photochemistry of anthracenes // Chemical reviews. – 1993. – Т. 93. – №. 1. – С. 145-172.
6. А.В. Вениаминов, В.В. Могильный. Голографические полимерные материалы с диффузионным проявлением: принципы, компоновка, исследования и применения // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 115. – №. 6. – С. 1014-1038.
7. Tomlinson W. J. et al. Reversible photodimerization: a new type of photochromism // Applied optics. – 1972. – Т. 11. – №. 3. – С. 533-548.
8. А.В. Вениаминов, Н.С. Шелехов, А.О. Ребезов, Е.И. Акимова, А.П. Попов, В.Б. Кабанов. Подавление диффузионной термодеструкции голограмм на реоксане // ЖТФ. – 1988. – Т.59. – №.6. – С.150 – 152.
9. Зельдович Б. Я., Лернер П. Б. Энергообмен между волнами при записи и восстановлении в голографических средах с генерационным откликом // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10. – №. 9. – С. 1764-1770.
10. E.V. Fedorenko, V.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, D.H. Shlyk, M.V. Tkacheva, A.A. Karpenko. Luminescence and crystal structure of 2, 2-difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1, 3, 2-dioxaborine // Journal of Luminescence. – 2010. – Т. 130. – №. 5. – С. 756-761.
11. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β-дикетонатов дифторида бора. – Владивосток: Дальнаука, 2006. – 163 с.
12. T.K. Gaylord and M.G. Moharam, Thin and thick gratings: terminology Clarification // Applied optics. – 1981. – Т. 20. – №. 19. – С. 3271-3273.
13. H. Kogelnik, Coupled wave theory for thick hologram gratings // Bell System Technical Journal. – 1969. – Т. 48. – №. 9. – С. 2909-2947.