

МАТЕРИАЛЫ С ДИФфуЗИОННЫМ УСИЛЕНИЕМ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2008 г. А. В. Вениаминов, канд. физ.-мат. наук; О. В. Бандюк; О. В. Андреева, канд. физ.-мат. наук

Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: veni@mail.ru

Рассмотрены принцип диффузионного проявления фотоиндуцированных (голографических) решеток с использованием фотоприсоединяющихся молекул, его применение в создании безусадочных светочувствительных сред для объемной голографии и в изучении полимерных материалов голографическим релаксационным методом. Обсуждается влияние композиции, способа приготовления и термической предыстории среды на ее свойства. Показано различие полимерных светочувствительных материалов с диффузионным усилением, изготовленных методами полимеризации в массе и полива пленки из раствора.

Коды OCIS: 090.2900, 160.5470.

Поступила в редакцию 28.08.2007.

Введение

Практическая реализация потенциала объемной голографии в решении задач оптоинформатики, таких как сверхплотная запись информации или создание высокоселективных оптических элементов для коммутации или преобразования волновых фронтов, во многом зависит от выбора подходящего светочувствительного материала. Достижение плотности хранения информации, спектральной или угловой селективности, принципиально обеспечиваемых этим методом, требует большой толщины, высокого пространственного разрешения при соблюдении строгих требований к стабильности как материала в целом, так и созданной в его объеме с помощью света высокочастотной модуляции оптических параметров (собственно голограммы). Для различных приложений объемной голографии оптимальными являются регистрирующие среды на основе неорганических монокристаллов, стекол, в том числе пористых. Однако для таких целей, как, например, создание дисковой архивной памяти, не обойтись без полимерных материалов. В большинстве таких материалов модуляция оптических параметров возникает в ходе фотохимической полимеризации, которая почти неизбежно приводит к значительному локальному изменению объема (как правило, к его уменьшению – усадке) и, следовательно, к искажению восстанавливаемого голограммой волнового фронта и потере записанной информации. Проблема усадки голографических регист-

рирующих сред усугубляется с ростом их толщины [1], что при разработке особо толстых материалов (сотни микрометров – миллиметры) заставляет обратить особое внимание на механизмы формирования голограмм, включающие молекулярные трансформации твердых полимеров вместо фотополимеризации. Если для знаменитых фотополимеров Omnindex от DuPont характерна постэкспозиционная усадка в несколько процентов [2], то при прецизионных применениях миллиметровых материалов ее максимальным приемлемым уровнем считается 0,1%. Лишь несколько лет назад, увенчав многолетние исследования сотрудников Bell Laboratories (в дальнейшем InPhase) и Polaroid (Aprilis) в области голографических фотополимеров, были разработаны фотополимеризующиеся композиции, характеризующиеся такими или более низкими уровнями усадки при достаточно высокой чувствительности и относительно большой толщине [3].

Созданный в ГОИ почти 30 лет назад Реоксан [4] долгое время оставался единственным жестким полимерным материалом, позволяющим записывать высокоэффективные голограммы миллиметровой толщины. Исследование медленной, но обнаруживаемой деградации голограмм, записанных в Реоксане, привело к пониманию определяющей роли молекулярной диффузии в этом явлении и далее к применению наблюдения релаксации фотоиндуцированных решеток в жестких полимерных голографических материалах для изучения молекулярной диффузии в этих материалах [5] и, далее, их совер-

шенствования. Метод голографической релаксационной спектроскопии [6], или релаксометрии [5], основан на том, что амплитуда модуляции периодического распределения концентрации светочувствительного компонента или продукта его фототрансформации, составляющих объемную голограмму, под действием диффузии уменьшается. Это происходит тем быстрее, чем меньше пространственный период распределения Λ : константа скорости диффузионной релаксации решетки $\tau = (2\pi/\Lambda)^2 D = q^2 D$, где D – коэффициент диффузии. Благодаря весьма малым характерным диффузионным смещениям, задаваемым пространственным периодом фотоиндуцированной решетки (до $\Lambda/2\pi = 25$ нм в отражательной геометрии), удается измерять чрезвычайно низкие D (до 10^{-5} нм²/с = 10^{-23} м²/с), недоступные другим методикам, за исключением, возможно, только градиентного ЯМР [7].

В свою очередь результаты в области физики полимеров, полученные этим методом, дали возможность использовать диффузию не для естественного разрушения фотоиндуцированных периодических структур, а для их усиления [8], что позволило создать новый практически безудачный полимерный материал для объемной голографии, в первой и основной своей реализации представляющий собой пластины из стеклообразного полиметилметакрилата (ПММА) с фенантренхином (ФХ), способным под действием света образовывать прочные химические связи с

полимерными цепями. В дальнейшем принцип, положенный в основу функционирования этого материала, был использован для обнаружения и изучения чрезвычайно медленных процессов, таких как диффузия макромолекул в полимерном стекле [9], представлявшаяся ранее вполне замороженной.

Молекулярный механизм формирования голограмм в средах с диффузионным проявлением состоит в следующем.

Под действием света молекула ФХ отщепляет водород от макромолекулы или иной молекулы окружения, формируется первичный метастабильный фотопродукт – радикальная пара. Подвижный радикал присоединяется к макромолекуле и утрачивает подвижность. На этом этапе пространственные распределения ФХ и фотопродукта дополняют друг друга и модуляция оптических параметров (коэффициента поглощения, показателя преломления) определяется только спектральными различиями ФХ и фотопродуктов. Дифракционная эффективность голографической решетки мала, и сама решетка может рассматриваться как “скрытое изображение” (рис. 1, стадия 1).

Молекулы ФХ, не присоединившиеся к полимерным цепям, продолжают диффундировать. Пространственная модуляция их концентрации уменьшается, состоящая из них концентрационная решетка деградирует, а дополнительная ей решетка, связанная с макромолекулами, постоянна – резуль-

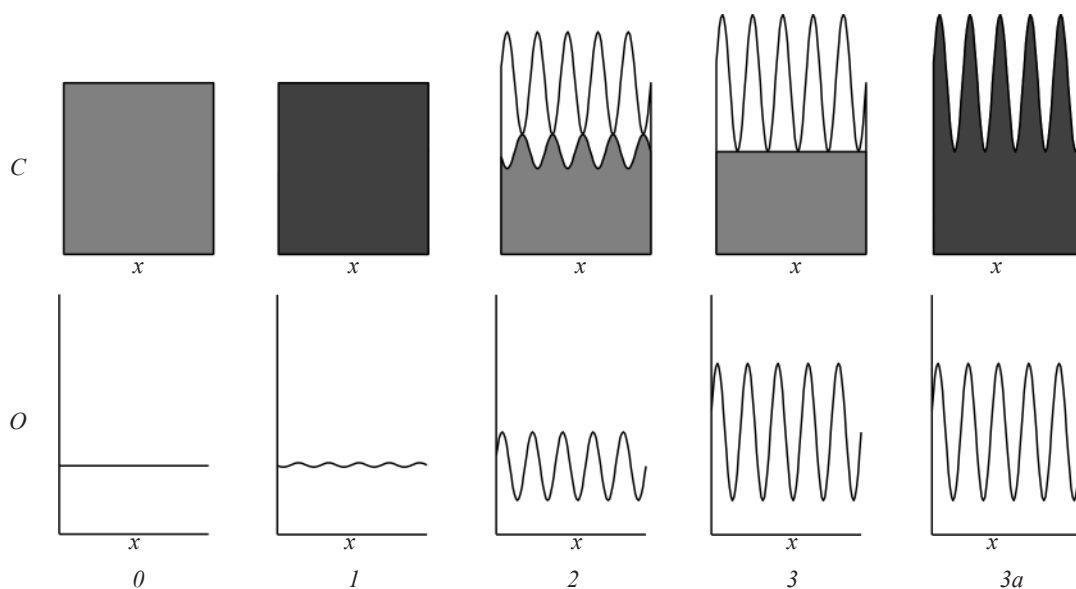


Рис. 1. Диаграмма изменения пространственной модуляции концентрации ФХ (темное поле) и фотопродукта (светлое поле) (C , верхний ряд) и оптических параметров материала (O , нижний ряд) на последовательных стадиях формирования голограммы. 0 – исходное состояние, 1 – скрытое изображение, 2 – проявление (усиление), 3 – проявленная голограмма, 3а – фиксированная голограмма. x – пространственная координата в направлении вектора решетки.

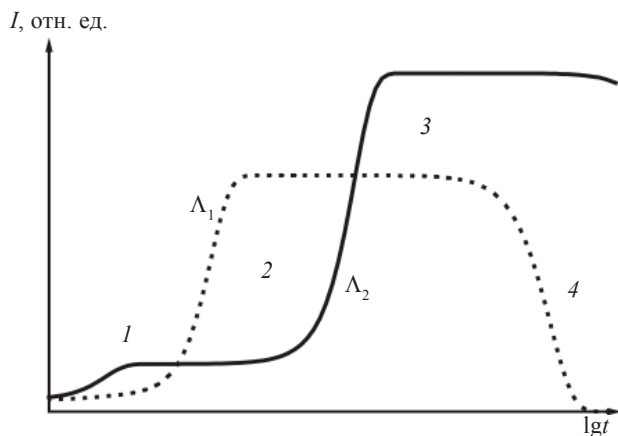


Рис. 2. Схематическое представление зависимостей от времени интенсивности света, дифрагирующего на голографических решетках с пространственными периодами $\Lambda_1 > \Lambda_2$, записанных в материале с диффузионным проявлением. 1 – усиление за счет трансформации первичного фотопродукта в стабильный, 2 – диффузионное усиление, 3 – метастабильное состояние, 4 – диффузионная деградация.

тирующая оптическая решетка усиливается (проявляется), как показано на рис. 1 (стадии 1–3) и рис. 2 (область 2). Диффузионное усиление проходит тем быстрее, чем меньше пространственный период решетки (в противоположность предыдущему этапу, на котором диффузия первичного фотопродукта тормозит проявление – ср. рис. 2, области 1 и 2).

После диффузионного выравнивания концентрации молекул ФХ (проявления) модуляция оптических параметров максимальна и обусловлена только пространственной модуляцией концентрации фотопродукта (рис. 1, стадия 3). Последующая равномерная засветка материала переводит равномерно распределенный ФХ в фотопродукт, не меняя пространственной модуляции (рис. 1, стадия 3а), но фиксируя голограмму. Благодаря малой подвижности макромолекул, голограмма остается стабильной в течение очень длительного времени (рис. 2, область 3) – возможно, десятков или сотен лет.

Тем не менее, по прошествии очень длительного времени даже столь стабильная голографическая решетка распадется из-за движения макромолекул (рис. 2, область 4). На практике деградация даже высокочастотных голограмм не наблюдается, если только она не вызвана специально значительным повышением температуры, добавлением к материалу размягчающих (пластифицирующих) компонентов или иным способом.

Особенности материала промежуточной толщины

Первоначально светочувствительный материал, использующий принцип диффузионного проявления (усиления) голограмм, изготавливался методом радикальной полимеризации раствора ФХ в метилметакрилате (ММА) между полированными стеклянными пластинами. Это обеспечивало получение полимерных образцов оптического качества толщиной от 0,5 до нескольких миллиметров, в которых могут быть записаны как пропускающие, так и отражательные голограммы с дифракционной эффективностью, приближающейся после диффузионного усиления и светового фиксирования к 100%. Благодаря большой толщине материала, записанные в нем голограммы характеризуются очень высокой селективностью – спектральной (лучше ангстрема) и/или угловой. Это дало возможность создать на их основе светофильтры для локации космических объектов и спектроскопии, мультиплексоры для оптических линий связи [10], селективные элементы лазерных резонаторов [11], устройства для измерения состояния поляризации [12]. Однако для ряда потенциальных применений объемных голограмм требуются слои меньшей толщины – в сотни микрон, промежуточной между толщинами галогенидосеребряных фотоматериалов и мягких фотополимеризующихся композиций, с одной стороны, и твердых полимеров и кристаллов – с другой. Метод полимеризации в массе труден для использования в этом диапазоне толщин, к тому же максимальное изменение показателя преломления ($\Delta n \approx 10^{-3}$), ограниченное растворимостью ФХ в ММА (0,5–0,7%), может оказаться недостаточным для получения высокоэффективных голограмм или записи многих голограмм в одном объеме. Указанные трудности могут быть обойдены при изготовлении материала способом полива пленок из растворов смеси ПММА и ФХ в органических растворителях, таких как, например, дихлорэтан. Растворимость ФХ в них может на порядок превосходить его растворимость в ММА, следовательно, можно ожидать соответственного увеличения максимальной фазовой модуляции. Первоначально такая форма материала использовалась главным образом как “полупродукт” для изготовления толстых слоев с гауссовым распределением концентрации ФХ по толщине, что позволяло добиться аподизации селективного отклика голограмм [13]. Пленка с ФХ запрессовывалась при повышенной температуре между двумя пластинами из ПММА, при этом большая часть молекул ФХ переходила из исходной пленки в прилегающие к ней слои поли-

мерного блока, свойства которого и определяли в итоге свойства готового материала. В последнее время, несмотря на наличие высококачественных фотополимеров сопоставимой с ней толщины, пленочная форма материалов с ФХ приобретает самостоятельное значение [14].

Известно многообразие факторов, влияющих на характеристики полимерных материалов, которые необходимо учитывать при разработке и использовании регистрирующих сред для голографии [15]. Несмотря на то, казалось бы идентичные принципы формирования голограмм в блочных (полимеризованных в массе) и пленочных средах и даже их компонентный состав (ФХ + ПММА), поведение их различается и, кроме того, сильно зависит от деталей способа приготовления материала и его обработки, которые требуют обстоятельной оптимизации, подобно тому как это было сделано в отношении блочных материалов [16, 17]. Затрата времени на диффузионное перемешивание ФХ, необходимое для проявления голограммы, рассматривается авторами обзора по регистрирующим средам для объемной голографической памяти [18] в качестве основного недостатка материалов обсуждаемого типа, и сокращение его длительности весьма желательно. Для решения этой проблемы предлагались пластификация материала [19], выбор режима полимеризации [16, 17, 20] или полимерной основы [21]. В рассматриваемом пленочном варианте среды как формирование, так и деструкция голограмм, как правило, происходят быстрее, чем в полимеризованном в массе.

На рис. 3 приведены примеры постэкспозиционного изменения голографических решеток при 20 °С, записанных в модельных пленках ПММА с ФХ. Если диффузионное проявление голограммы с пространственным периодом 0,36 мкм (пространственная частота 2800 мм^{-1}) в блочном материале из ПММА с ФХ потребовало бы при 20 °С более полутора лет (коэффициент отвечающей за него диффузии ФХ порядка $10^{-4} \text{ нм}^2/\text{с}$), то в пленке, полученной путем естественной сушки раствора ПММА и ФХ при комнатной температуре, этот процесс проходит за 20 мин ($5 \text{ нм}^2/\text{с}$), а после более полного высушивания пленки под вакуумом при повышенной температуре – за несколько суток ($0,1 \text{ нм}^2/\text{с}$). Остаточный растворитель, пластифицируя полимер, ускоряет как проявление, так и в большей степени диффузионную деградацию голографических решеток. Из-за вызванного этим исчезновения зоны плато между ростом и деградацией решетки (в отличие от рис. 3, отчетливо видной на рис. 2) снижается максимальная дифракционная эффективность. Очевидно, что для практического использования голограммных элементов

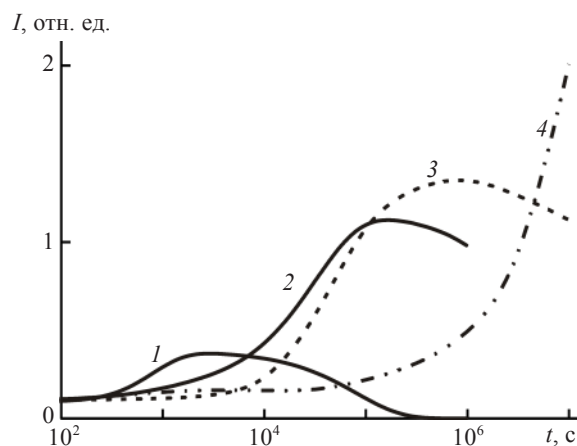


Рис. 3. Постэкспозиционное изменение интенсивности света при 20 °С, дифрагирующего на голографических решетках с пространственными периодами 0,36 мкм (1, 3) и 3 мкм (2, 4), записанных на пленках ФХ–ПММА, высушенных при комнатной температуре (1, 2) и при 60 °С (3, 4).

удаление растворителя должно быть более полным, чем в приведенных на рис. 3 примерах. Однако даже после сушки пленки в максимально жестких условиях (в вакууме при 90 °С) диффузионные процессы в ней развиваются в несколько раз быстрее, чем в материале, изготовленном методом полимеризации в массе. Свойства пленок как регистрирующих сред для голографии будут определяться не только тривиальным эффектом пластификации, но и плотностью и однородностью упаковки полимерных цепей. На заметную неоднородность указывают, в частности, данные о зависимости постэкспозиционного проявления решеток от экспозиции, приведенные в работе [14].

Своеобразие пленочной формы материала проявляется и в поведении голографических решеток при высоких концентрациях ФХ, недостижимых для блочного материала. Уменьшение максимального коэффициента диффузионного усиления решеток с ростом концентрации, показанное на рис. 4, может быть результатом как упоминавшейся уже пространственной неоднородности окружения, влияющей на распределение молекул ФХ по квантовым выходам фотореакций и диффузионной подвижности, так и взаимодействия молекул ФХ между собой.

Приготовление материала для записи голограмм в виде пленки из раствора дает и дополнительную свободу вариации его характеристик. Так, если полимеризация в массе определяет довольно широкое распределение длин макромолекул, на которое лишь в некоторой степени можно влиять, изменяя

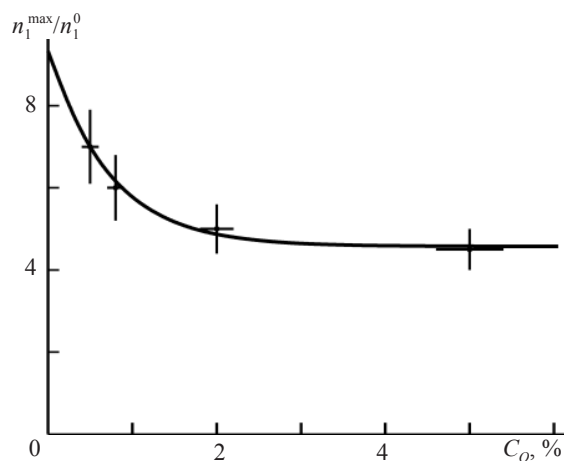


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления голографической решетки по амплитуде модуляции от концентрации ФХ в ПММА.

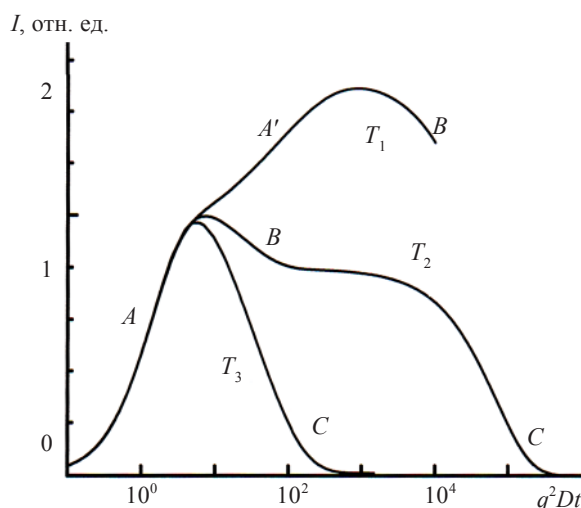


Рис. 5. Пример использования голографических решеток, записанных за счет фотоприсоединения ФХ, в исследованиях полимеров голографическим релаксационным методом: изменение интенсивности дифрагировавшего света, вызванное различными модами движения в полимере, наблюдаемое при различных температурах ($T_1 < T_2 < T_3$), – диффузией молекул ФХ (A, A'), сегментальным движением (B), диффузией макромолекул (C).

режим полимеризации и состав реакционной смеси [16, 22], то пленка может быть приготовлена из полимера с любым подобранным заранее распределением, что может быть использовано для настройки свойств материала. Сильное влияние длины макромолекул ПММА на постэкспозиционное изменение голографических решеток демонстрируют результаты работы [9], посвященной одновременному изучению диффузии ФХ и макромолекул в ПММА. Например, длительности достижения максимальной дифракционной эффективности го-

лограммами, записанными в образцах ПММА со средней длиной цепи в 300 и 1200 мономерных звеньев, различаются более чем на порядок.

Последующие наблюдения за голографическими решетками, записанными в полимерах за счет фотоприсоединения ФХ, показали, что набор типов движений, которые можно обнаруживать этим способом, шире, чем уже знакомые нам диффузия малых молекул и диффузия макромолекул. Предварительные результаты такого рода показаны на рис. 5. Так, в разных температурных диапазонах (T_1, T_2, T_3) проявляются две моды диффузии ФХ (A, A'), более медленная из которых (A') обнаружена впервые, а также два вида движений макромолекул (B и C).

Заключение

Разработка полимерных регистрирующих сред для объемной голографии и исследование молекулярного движения полимеров голографическим релаксационным методом находятся в постоянной взаимосвязи. На нынешнем этапе работы с материалами, в которых высокоэффективные голограммы формируются за счет диффузии и фотохимического присоединения молекул к полимерным цепям, основное внимание уделяется формируемому путем сушки пленок из растворов средам толщиной в сотни микрон с увеличенным диапазоном показателя преломления. Свойства этого варианта материала с диффузионным усилением (проявлением) отличны от свойств “блочного” материала большей толщины, получаемого полимеризацией в массе. Его оптимизация для целей оптоинформатики и образования потребует новых данных из области физики полимеров. В то же время работа по совершенствованию материала сама будет способствовать получению такого рода информации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boyd J.E., Trentler T.J., Wahi R.K., Vega-Cantu Y.I., Colvin V.L. Effect of film thickness on the performance of photopolymers as holographic recording materials // *Appl. Opt.* 2000. V. 39. № 14. P. 2353–2358.
2. Wu S.-D., Glytsis E.N. Characteristics of DuPont photopolymers for slanted holographic grating formations // *JOSA. B.* 2004. V. 21. № 10. P. 1722–1731.
3. Dhar L., Hale A., Katz H.E., Schilling M.L., Schnoes M.G., Schilling F.C. Recording media that exhibit high dynamic range for digital holographic data storage // *Opt. Lett.* 1999. V. 24. № 7. P. 487–489.
4. Лашков Г.И., Суханов В.И. Использование дисперсионной фоторефракции, обусловленной процессами с участием триплетных состояний, для регистрации фазовых трехмерных голограмм // *Опт. и спектр.* 1978. Т. 44. В. 5. С. 1008–1015.

5. Вениаминов А.В., Лашков Г.И., Ратнер О.Б., Шелехов Н.С., Бандюк О.В. Голографическая релаксометрия как метод изучения диффузионных процессов в полимерных регистрирующих средах // *Опт. и спектр.* 1986. Т. 60. В. 1. С. 142–147.
6. Johnson C.S., Jr. Structural and dynamic origins of intensity in holographic relaxation spectroscopy // *JOSA.* В. 1985. V. 2. № 2. P. 317–323.
7. Lever L.S., Bradley M.S., Johnson C.S., Jr. Comparison of Pulsed Field Gradient NMR and Holographic Relaxation Spectroscopy in the Study of Diffusion of Photochromic Molecules // *J. Magn. Reson.* 1986. V. 68. № 2. P. 335–344.
8. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. Усиление голограмм за счет диффузионной деструкции противофазных периодических структур // *Опт. и спектр.* 1991. Т. 70. В. 4. С. 864–868.
9. Veniaminov A.V., Sillescu H. Polymer and dye probe diffusion in poly(methyl methacrylate) below the glass transition studied by forced Rayleigh scattering // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 6. P. 1828–1837.
10. Popov A., Novikov I., Lapushka K., Zyuzin I., Ponosov Y., Ashcheulov Y., Veniaminov A. Spectrally selective holographic optical elements based on a thick polymer medium with diffusional amplification // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2000. V. 2. № 5. P. 494–499.
11. Yiou S., Balembois F., Georges P., Huignard J.-P. Improvement of the spatial beam quality of laser sources with an intracavity Bragg grating // *Opt. Lett.* 2003. V. 28. № 4. P. 242–244.
12. Lee J.-K., Shen J.T., Heifetz A., Tripathi R., Shahriar M.S. Demonstration of a thick holographic Stokesmeter // *Opt. Commun.* 2006. V. 259. P. 484–487.
13. Попов А.П., Седунов Н., Вениаминов А.В. Аподизация объемных голограмм за счет диффузии органических молекул в полимере // *Опт. и спектр.* 1991. Т. 71. В. 3. С. 507–509.
14. Mahilny U.V., Marmysh D.N., Stankevich A.I., Tolstik A.L., Matusevich V., Kowarschik R. Holographic volume gratings in a glass-like polymer material // *Appl. Phys. B.* 2006. V. 82. № 2. P. 299–302.
15. Лашков Г.И. Физическая химия полимеров в разработке регистрирующих сред // *Усп. научн. фотогр.* 1978. Т. 19. С. 100–108.
16. Вениаминов А.В., Седунов Н., Попов А.П., Бандюк О.В. Постэкспозиционное поведение голограмм под воздействием диффузии макромолекул // *Опт. и спектр.* 1996. Т. 81. В. 4. С. 676–680.
17. Ионина Н.В., Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А. Связь голографических характеристик образцов полимерной регистрирующей среды с их твердостью // *Оптический журнал.* 2002. Т. 69. № 6. С. 35–37.
18. Ashley J., Bernal M.P., Burr G.W., Coufal H., Guenther H., Hoffnagle J.A., Jefferson C.M., Marcus B., Macfarlane R.M., Shelby R.M., Sincerbox G.T. Holographic data storage // *IBM J. Res. Dev.* 2000. V. 44. № 3. P. 341–368.
19. Mumburu J. Optoelectronic Circuits using Holographic Elements // Ph. D. thesis, California Institute of Technology, Pasadena, 2002.
20. Hsu K.Y., Lin S.H., Hsiao Y.N., Whang W.T. Experimental characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer for volume holographic storage // *Opt. Eng.* 2003. V. 42. № 5. P. 1390–1396.
21. Veniaminov A., Bartsch E. Diffusional enhancement of holograms: phenanthrenequinone in polycarbonate // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2002. V. 4. № 4. P. 387–392.
22. Koike Y., Tanio N., Ohtsuka Y. Light Scattering and Heterogeneities in Low-Loss PMMA Glasses // *Macromolecules.* 1989. V. 22. № 3. P. 1367–1373.