

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.317.1; 535.4

## ПОЛИМЕРНАЯ СРЕДА С ФЕНАНТРЕНХИНОНОМ – ВОЗМОЖНОСТЬ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

© 2008 г. **О. В. Андреева**, канд. физ.-мат. наук; **О. В. Бандюк**; **А. А. Парамонов**; **А. И. Голубка**;  
**Н. В. Андреева**

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

E-mail: olga\_andreeva@mail.ru

Представлены результаты исследования параметров голограмм-решеток, зарегистрированных на образцах полимерной среды с фенантренхиноном, в процессе длительного хранения и эксплуатации. Показано, что за период 5–9 лет не происходит заметной деградации основных параметров голограмм.

Коды OCIS: 090.2900, 160.5470.

*Поступила в редакцию 08.04.2008.*

### Введение

Разработанные в ГОИ им. С.И. Вавилова полимерные объемные регистрирующие среды на основе фенантренхинона (ФХ) с диффузионным усилением [1, 2] представляют интерес для специалистов при разработке различного рода голограммных оптических элементов, при создании систем архивной памяти и ряде практических приложений в других научно-технических областях. Не только в России, но и в других странах данные разработки явились основой ряда исследований, направленных на изучение фотохимических процессов при взаимодействии излучения с веществом, а также на создание высокотехнологичных коммерческих продуктов с использованием регистрирующей среды на данных принципах. Российские работы в этом направлении поддерживали определенный уровень исследований, но практических применений данных сред в широком масштабе до сих пор не представлено [1]. Отчасти это связано с тем, что кратковременный период исследований не позволял определить возможность длительного хранения информации на полимерных средах с участием фенантренхинона и его фотопродукта. В 1998 году мы воссоздали технологию изготовления светочувствительных образцов на основе ФХ и продолжили голографические исследования по их изучению [3]. В настоящей работе приведены результаты голографических исследований образцов полимерной

регистрирующей среды с ФХ, изготовленных в период 1999–2003 гг.

### Объект исследования

В настоящее время существует ряд модификаций полимерных светочувствительных сред на основе ФХ, в которых реализован принцип диффузионного усиления. Авторами разработана технология получения материала, образцы которого имеют определенные голографические и физико-механические параметры, обусловленные режимом синтеза образцов и режимом получения голограмм. Название “Диффен” (от слов ДИФфузионный и ФЕНантренхинон) дано группой разработчиков этого материала, чтобы выделить его из ряда других модификаций полимерной среды с диффузионным усилением на основе фенантренхинона. Образцы материала “Диффен” (как и ряд других материалов данной группы) представляют собой твердый раствор органического красителя ФХ в полиметилметакрилате (ПММА). ФХ имеет полосу поглощения в видимой области спектра ( $\lambda_{\text{макс}} = 406$  нм), что обеспечивает светочувствительность материала при  $\lambda < 530$  нм. При взаимодействии с излучением ФХ образует фотопродукт (ФП), имеющий полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра, что обеспечивает возможность получения значительной фазовой модуляции среды и высокоэффективных голограмм во всей видимой

области спектра. В отличие от ФХ его ФП жестко связан с полимерной матрицей, и именно молекулы ФП определяют качество и свойства полученной голограммы. Процесс постэкспозиционного прогрева приводит к перераспределению концентрации неэкспонированных молекул ФХ равномерно по объему образца, что обеспечивает усиление зарегистрированной на основе ФП интерференционной структуры, т. е. “проявление” голограммы. После фиксирования (некогерентной засветки образца излучением в полосе поглощения ФХ) образец становится несветочувствительным и может быть использован для работы в видимой и ИК областях спектра.

Получение голограмм на данном материале включает следующие основные этапы:

- регистрацию голограммы,
- прогрев образца,
- фиксирование голограммы.

Фиксирование исследуемых образцов проводилось излучением ртутной лампы при  $\lambda = 436$  нм. В настоящее время для фиксирования образцов материала “Диффен” используется излучение “синего” светодиода с  $\lambda_{\max} \approx 470$  нм.

В работе были использованы образцы в форме дисков диаметром 30–40 мм с толщиной 1,0–2,5 мм, полученные путем блочной полимеризации.

### Методика проведения эксперимента

Для проведения сравнительных испытаний были использованы образцы материала “Диффен” с голограммами, зарегистрированными в различных условиях в период, не превышающий одного года с момента изготовления образцов.

Регистрация голограмм-решеток проводилась излучением ионного аргонового лазера ( $\lambda = 488$  нм) на различной пространственной частоте при различных уровнях экспозиции.

Постэкспозиционный прогрев и фиксирование голограмм осуществлялись по вышеприведенной схеме.

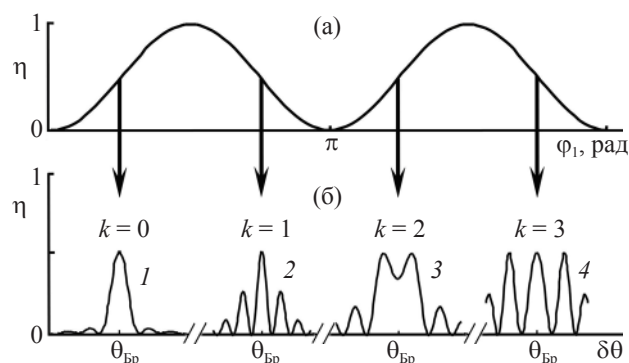
Измерения параметров и их контроль проводились на различных этапах получения голограмм, а также после завершения полного цикла обработки. Полученные голограммы являются фазовыми во всей видимой области, но измерения параметров голограммы и их контроль проводились в красной области спектра (633–654 нм), так как в этой спектральной области образцы (фиксированные и нефиксированные) являются несветочувствительными.

За время хранения и наблюдения голограммы находились в помещении с температурой 15–40 °С и использовались для эпизодических эксперимен-

тов в качестве элементов оптических схем, для выполнения учебных лабораторных работ и т. п.

В качестве измеряемых и контролируемых параметров голограммы были использованы дифракционная эффективность (ДЭ) и контур угловой селективности, так как такие измерения позволяют однозначно определить значения амплитуды фазовой модуляции исследуемых высокоэффективных пропускающих голограмм по формуле  $\varphi_1 = \pi n_0 n_1 T / (\lambda_b \cos \theta_0)$ , где  $n_1$  – амплитуда первой гармоники изменения показателя преломления среды,  $T$  – толщина голограммы,  $\lambda_b$  – длина волны излучения в воздухе,  $2\theta_0$  – угол между дифрагированным и нулевым пучками в среде,  $n_0$  – показатель преломления среды [4]. Как известно, зависимость ДЭ пропускающих фазовых объемных голограмм от фазовой модуляции  $\varphi_1$  носит осциллирующий характер и определяется выражением  $\eta = \sin^2 \varphi_1$ , которое связывает измеряемые параметры голограммы (ДЭ) с параметрами регистрирующей среды ( $n_1, T$ ) и условиями эксперимента ( $\lambda, \cos \theta$ ). При этом  $\varphi_1 = k\pi \pm \arcsin \sqrt{\eta}$ , где  $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ . Следовательно, по измеренным значениям ДЭ однозначно определить  $\varphi_1$  можно только с учетом формы контура селективности, что иллюстрирует рисунок [5].

Следует отметить, что в данной работе рассмотрены голограммы, зарегистрированные на образцах, полученных по режиму так называемого “оптимального синтеза”, разработанному для материала “Диффен”. При отклонениях условий синтеза от разработанного режима, приводящих к более мягкой структуре ПММА, полученная голограмма нестабильна и деградирует при повышенной температуре. При отклонениях, приводящих к более жесткой



Зависимость дифракционной эффективности  $\eta$  от фазовой модуляции  $\varphi_1$  – а. Контур селективности пропускающих голограмм с  $\eta = 50\%$  и различной фазовой модуляцией – б.  $\delta\theta$  – отклонение от угла Брэгга ( $\theta_{Бр}$ ). 1 –  $k = 0$ , 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3.

структуре ПММА, диффузия ФХ протекает настолько медленно, что не удается достичь высоких значений ДЭ за технологически разумное время прогрева [6].

### Экспериментальные результаты

В первую очередь были рассмотрены параметры голограмм-решеток, полученных в широком интервале экспозиций  $H$  на образцах с наибольшим сроком хранения. В табл. 1 представлены результаты измерений параметров голограмм, полученных в широком интервале экспозиций, в том числе с высокими значениями фазовой модуляции. Измерения были проведены в 1999 и 2008 гг.

Следует отметить, что интервал экспозиций, в пределах которого в процессе регистрации не происходит заметной модуляции оптических параметров среды ( $ДЭ < 2\%$ ), не превышает значения  $H = 1$  Дж/см<sup>2</sup>. При  $H > 1$  Дж/см<sup>2</sup> высокоэффективные голограммы могут быть получены и в процессе регистрации (фазовая модуляция таких голограмм также увеличивается при дальнейшем прогреве). Высокие значения достижимой фазовой модуляции представляют интерес с точки зрения осуществления возможности наложенной записи голограмм [1].

Приведенные в табл. 1 данные демонстрируют возможность сохранения высоких значений фазовой модуляции голограммами в течение длительного времени в пределах ожидаемых экспериментальных погрешностей (порядка 20%) за счет неоднородности измеряемых параметров по площади голограммы, а также различия характеристик используемых для измерений источников излучения.

Материалы с диффузионным усилением имеют необычную для традиционных светочувствительных материалов частотно-контрастную характеристику – амплитуда фазовой модуляции зарегистрированных голограмм увеличивается с увеличением пространственной частоты голограммы. Использование таких сред может быть весьма полезным при записи информации, требующей исключения низкочастотной составляющей пространственного спектра излучения. Как показали проведенные эксперименты, при использовании образцов материала “Диффен” получение высокоэффективных голограмм невозможно в области пространственных частот менее 50 мм<sup>-1</sup>, с увеличением пространственной частоты решетки  $\nu$  фазовая модуляция увеличивается и достигает максимальных значений для  $\nu > 300$  мм<sup>-1</sup>. Материал “Диффен” с толщиной образцов порядка 1 мм позволяет получать пропускающие голограммы-решетки с дифракционной эффективностью выше 70% ( $\varphi_1 > 0,3\pi$ ) в области про-

**Таблица 1.** Амплитуда фазовой модуляции  $\varphi_1$  голограмм-решеток, зарегистрированных при различной экспозиции  $H$ . Синтез образцов проведен 24.04.1999, регистрация голограмм – 27.04.1999. Пространственная частота  $\nu = 640$  мм<sup>-1</sup>, толщина образцов 1,1 мм

$H$ , Дж/см	$\varphi_1$ , $\pi$		$(\varphi_1)_{2008}/(\varphi_1)_{1999}$
	1999 г.	2008 г.	
0,25	0,24	0,19	0,79
0,5	0,36	0,30	0,83
2,0	0,75	0,87	1,16
4,0	1,15	1,08	0,94

**Таблица 2.** Сравнение дифракционной эффективности  $\eta$  голограмм-решеток, зарегистрированных на различных пространственных частотах  $\nu$

$\nu$ , мм <sup>-1</sup>	$\eta$ , %		$\eta_{2008}/\eta_{2002}$	$T$ , мм
	2002 г.	2008 г.		
150	74	78	1,05	2,0
330	85	82	0,96	1,3
790	30	27	0,90	2,2
1100	32	33	1,03	2,2

странственных частот выше 100 мм<sup>-1</sup>. [5]. В табл. 2 приведены результаты измерений ДЭ голограмм, зарегистрированных на различных пространственных частотах. Были выбраны голограммы, фазовая модуляция которых не превышает  $0,5\pi$ , поэтому сравнение проводилось только по ДЭ. Сравнение результатов измерений, проведенных в 2002 и 2008 гг., позволяет сделать вывод, что стабильность зарегистрированных в широком интервале пространственных частот пропускающих голограмм за период наблюдения практически не выходит за пределы погрешности измерений в 10%.

### Выводы

В работе исследованы голограммы-решетки с различными периодом и толщиной, зарегистрированные в период с 1999 г. по 2003 г на образцах разработанного в ГОИ им. С.И. Вавилова полимерного материала с фенантренхиномом.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что за время хранения и эксплуатации исследуемых голограмм не наблюдается заметной и систематической деградации их параметров в широком диапазоне использованных экспозиций и пространственных частот.

Можно констатировать, что изменение значений параметров голограмм толщиной 1,0–2,5 мм за вре-

мя наблюдения не выходит за ожидаемые пределы погрешности измерений (не более 20%), если учесть возможные неоднородности амплитуды модуляции решеток по полю голограммы и различные варианты методики проведения измерений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Вениаминов А.В., Бандюк О.В., Андреева О.В.* Материалы с диффузионным усилением для оптической записи информации и их исследование голографическим методом // *Оптический журнал*. 2008. Т. 75. № 5. С. 28–33.
2. *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. 864–869.
3. *Андреева О.В., Бандюк О.В., Пармонов А.А., Черкасов А.С., Гаврилюк Е.Р., Андреев П. В.* Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантренхиномом // *Оптический журнал*. 2000. Т. 67. №12. С. 27–33.
4. *Kogelnik H.* Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings // *The Bell System Technical Journal*. 1969. V. 48. № 9. P. 2909–2947.
5. *Андреева О.В.* Объемные регистрирующие среды для голографии на основе пористого стекла с галлоидным серебром и полимера с фенантренхиномом // *Проблемы когерентной и нелинейной оптики*. СПб.: СПбГУ ИТМО. 2004. С. 58–88.
6. *Ионина Н.В., Андреева О.В., Бандюк О.В., Пармонов А.А.* Связь голографических характеристик образцов полимерной регистрирующей среды с их твердостью // *Оптический журнал*. 2002. Т. 69. № 6. С. 35–37.