

УДК 681.883

© Б. С. Гуревич, С. Б. Гуревич, А. М. Пецкус

СРЕДЫ ДЛЯ ОБЪЕМНОЙ ЗАПИСИ В ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВАХ ХРАНЕНИЯ И ПЕРЕДАЧИ ИНФОРМАЦИИ

Рассматриваются особенности голографической записи по сравнению с обычной фотографической и дается классификация голографических сред. Анализируются механизмы записи различных видов объемных записывающих сред. Среди рассматриваемых объемных голографических сред — фоторефрактивные кристаллы, фотополимеры, в том числе бихромированная желатина, фоторефрактивные среды, в состав которых входят жидкие кристаллы, а также различные фотополимеризующиеся композиции.

1. ОСОБЕННОСТИ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЫБОР ЗАПИСЫВАЮЩИХ СРЕД

Голографическая регистрирующая среда — это среда, в которой путем воздействия света происходит изменение ее некоторых оптических характеристик (коэффициента пропускания, показателя преломления или других), которое сохраняется в среде достаточно продолжительное время до момента, когда с этой среды произойдет восстановление записанных данных, или в течение более продолжительного времени. Характерной особенностью среды записи голограмм является высокая пространственная разрешающая способность, позволяющая непосредственно записывать интерференционные картины, которые представляют собой голограммы.

Очевидно, что некоторые фотографические среды не могут быть использованы для голографической записи. Но при этом для нее можно применять ряд других сред, в которых модулируется показатель преломления либо рельеф поверхности, а также объемные среды.

Одно из отличий голографического процесса записи от фотографического заключается в том, что записывается волновой фронт, идущий от объекта, а не изображение объекта, как в фотографии. При этом волновой фронт может быть восстановлен не только с голограммы, записанной в виде пространственного распределения коэффициента поглощения (амплитудная запись), как в обычных фотографических средах, но и с голограммы записанной в виде пространственного распределения длины оптического хода луча в среде. Действительно, плоская волна, прошедшая в однородной среде, поглощающей свет, толщиной d , выходит из нее с комплексной амплитудой

$$A = A_0 \exp(-\alpha d - i2\pi n_0 d/\lambda), \quad (1)$$

где n_0 — показатель преломления, α — амплитуд-

ный коэффициент поглощения.

У голографической среды под действием световой интерференционной картины должен изменяться по крайней мере один из параметров: α , n_0 или d . Первый параметр обуславливает амплитудную модуляцию, два последних — фазовую. Среды могут быть разделены на три группы: а) с амплитудной модуляцией, когда модуляция α велика, а влияние модуляции n_0 или d мало; б) с фазовой модуляцией, когда модуляция α и сама величина α малы; в) со смешанной амплитудно-фазовой модуляцией, когда обе составляющие вносят примерно равный вклад в запись волнового фронта.

Преимущество фазовой записи состоит в том, что при восстановлении голограмм световая энергия не теряется на поглощение. В то же время такой важный для голографической записи параметр как динамический диапазон у фазовой записи ограничивается большей нелинейностью, чем у амплитудной записи.

Кроме разрешающей способности и динамического диапазона, голографическая запись характеризуется дополнительной характеристикой — дифракционной эффективностью, которая также должна иметь достаточно высокое значение.

Важной особенностью голографического метода является возможность мультиплексирования голограмм, т. е. многократной записи на одно и то же место записывающей среды различных голограмм, позволяющих восстановить без искажений различные изображения.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД

Голографические светочувствительные среды могут быть классифицированы по различным признакам, а именно.

1. По физическому составу сред: галоидосе-

ребряные эмульсии; полупроводниковые среды; кристаллические амплитудные и фоторефрактивные среды; пластические среды с изменением пространственного рельефа; полимерные и жидкокристаллические среды; органические естественные и искусственные среды, например типа бихромированной желатины.

2. По светочувствительным процессам, проходящим в среде. К таким процессам относятся: фотохимические, фотоэлектрические, фототермические, а также фотоструктурные. Конечным итогом каждого процесса является соответствующая модуляция α , n_0 , или d .

3. По обратимости или необратимости изменений, происходящих под действием света в записывающей среде. Наличие необратимых изменений при записи приводит к невозможности при одинаковых условиях на одном и том же участке среды произвести новую, неискаженную запись. При этом говорят о нереверсивной записи. Наличие обратимых изменений при записи позволяет произвести новую неискаженную запись. Такой вид записи называется реверсивным. Для оперативной памяти более пригодны реверсивные среды, а нереверсивные среды чаще используются в архивной памяти.

4. По необходимости или по отсутствию необходимости специального процесса проявления, после которого можно начинать считывание.

5. По длительности хранения данных — от долей микросекунд до нескольких лет.

6. По толщине и размерам записывающей среды. По толщине среды делятся на тонкие — для записи плоских голограмм и толстые — для записи объемных голограмм. В толстых средах больше возможностей для мультиплексирования; они позволяют достичь наибольшей плотности хранения информации. Вместе с тем не всякие толстые среды дают необходимый эффект, а только те, в которых толщина остается постоянной.

Ниже мы рассмотрим объемные среды, обладающие наилучшими возможностями для плотной записи информации.

3. ЗАПИСЬ ГОЛОГРАММ В ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ КРИСТАЛЛАХ

3.1. Фоторефрактивный эффект в сегнетоэлектриках

В сегнетоэлектрических кристаллах показатель преломления может изменяться на небольшую величину в результате достаточно интенсивного излучения [1]. К таким кристаллам относятся ниобат лития LiNbO_3 , танталат лития LiTaO_3 , ниобат бария-натрия $(\text{Ba}, \text{Na})\text{NbO}_3$, титанат бария BaTiO_3 , танталат-ниобат калия, титанат висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и ряд других. Однако, только в первых двух время

сохранения глубины модуляции достаточно длительное. Наилучшие результаты были получены для ниобата лития [2].

Поскольку голограммы, записываемые на этих кристаллах, являются фазовыми, они обладают высокой дифракционной эффективностью. Но, кроме того, они обладают высокой разрешающей способностью и хорошей реверсивностью. После большого числа циклов запись—стирание характеристики записи таких кристаллов почти не изменяются. Вместе с тем на начальном этапе использования они были не свободны и от таких недостатков, как невысокая чувствительность и сравнительно короткое время сохранения данных.

Механизм записи голограмм в LiNbO_3 обусловлен электростатическим эффектом. В таких кристаллах существуют электризованные микрообласти (домены). Под действием света электроны из ловушек переходят в зону проводимости, а под действием внутреннего электрического поля они смещаются на малое расстояние и, попадая в неосвещенную зону, вновь захватываются ловушками. При этом создается новое локальное электрическое поле. Возникает модуляция показателя преломления под действием эффекта Поккельса.

LiNbO_3 является удобной средой для записи голограмм: он сравнительно легко выращивается большими образцами с хорошим оптическим качеством [3], имеет высокую температуру Кюри (1100°C) и низкую темную удельную электропроводность, обладает сильным фотоэлектрическим эффектом [4]. Кроме того, выяснилось, что легирование железом существенно улучшало его характеристики [5, 6].

3.2. Запись голограмм в легированных кристаллах

Использование примеси позволяет значительно повысить чувствительность среды, которая необходима для быстрой записи (наряду с медленным стиранием). Так например, введение добавок железа позволяет повысить чувствительность LiNbO_3 в сотни раз [2]. Исследовались возможности использования в качестве активатора и других веществ. Исследования возможности применения новых легирующих материалов для LiNbO_3 , а также исследования электрического фиксирования кристаллов SBN [7, 8] и BaTiO_3 [9, 10] и термического фиксирования как в LiNbO_3 , так и в других кристаллах позволили еще повысить чувствительность. Возрос интерес и к эффектам других изменений кристаллов, в частности изменений стехиометрии [11].

Для неразрушающего считывания для LiNbO_3 были предложены две основных схемы обеспечения хранения записи. Первая схема базировалась на тепловом фиксировании, в котором копия хранимых фазовых решеток сделана с помощью

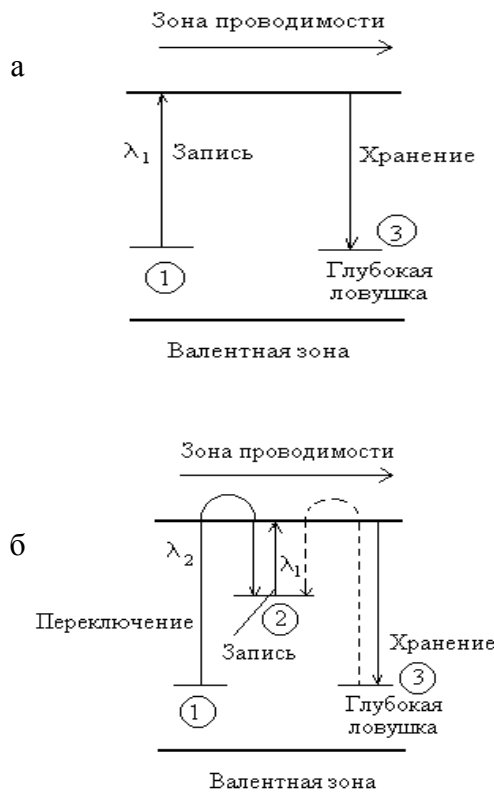


Рис. 1. Диаграмма уровней при возникновении фоторефрактивных эффектов с использованием пучков одной длины волны (а) и пучков с двумя длинами волн (б)

термически активированной протонной диффузии. Из-за долгого времени, необходимого для тепловой фиксации, и потребности фиксировать большие блоки данных одновременно такие термически фиксированные среды реализуют однократную запись с многократным считыванием. Другая схема фиксации подразумевает использование света двух длин волн. При этом один вариант такой схемы использует различные длины волны света для записи и считывания [12]. Однако при таком использовании увеличиваются перекрестные искажения и падает пространственное разрешение. Более удобным вариантом двухволновой схемы является запись в фоторефрактивных материалах, в которых генерация зарядов происходит двухступенчатым процессом [13]. Когерентные объектный и опорный пучки длиной волны λ_1 записывают информацию в присутствии регулирующего света длиной волны λ_2 . Этот свет может быть некогерентным — от источника белого света

или светодиодов [14]. Считывание производится пучком с длиной волны λ_1 в отсутствие регулирующего света. В разных схемах регулирующий свет действует по-разному в зависимости от назначения. В одном случае он возбуждает чувствительность среды (т. н. очувствление среды). В другом случае регулирующий свет используется для ионизации центров, в которых решетки могут быть записаны на длине волны λ_1 . На рис. 1 показаны процессы записи данных с использованием одной длины волны и двух длин волн света в фоторефрактивном материале с центрами захвата в запрещенной зоне. В стехиометрическом LiNbO_3 уровень 1 относится к биполярному состоянию Nb или состоянию $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, уровень 2 — к полярону Nb_{Li} , и уровень 3 — к ловушке Fe^{3+} . Модель одиночного центра для записи с одной λ подходит для записи непрерывной волной с низкой мощностью.

Уменьшение стехиометричности LiNbO_3 дает как одноволновую чувствительность в синезеленой спектральной области, так и двухволновую чувствительность записи в ближней ИК-области с возбуждением синезеленым светом [15–18]. Но возбуждающий свет также вызывает стирание вследствие широкого диапазона спектральной чувствительности нестехиометрического или легированного железом LiNbO_3 .

Из проведенных экспериментов следует, что чувствительность при двухволновой регистрации в почти стехиометрическом LiNbO_3 относительно конгруэнтного материала увеличивается в 15 раз для возрастающей стехиометрии и в 20 раз — для уменьшающейся. Кроме того, понижая длину возбуждающей волны от 520 нм до 400 нм, можно получить дальнейший выигрыш в 10 раз и, охлаждая от 20 °C до 0 °C, — еще в 5 раз.

3.3. Двухволновая запись голограмм

Двухволновая голографическая запись с фотонным возбуждением обеспечивает решение проблемы частичного стирания при восстановлении голограмм. В обычном LiNbO_3 оптимизация чувствительности требует управления стехиометричностью или концентрацией примеси, температурой, длиной волны и интенсивностью возбуждающего света. Двухволновые схемы работы с кристаллами отличаются существенно от схем, использующих одну длину волны, тем, что динамический диапазон может быть увеличен за счет высокой интенсивности записи, а чувствительность может быть увеличена высокой интенсивностью возбуждающего света. Наряду с усилением роли мелких уровней, обеспечиваемым стехиометрией, существует альтернативная схема осуществления двухволновой записи голограмм в LiNbO_3 путем введения двух примесей [19, 20].

В работе [21] описывается локальная запись устойчивых голограмм. Голограммы записаны красным светом в кристалле LiNbO_3 , легированном Mn и Fe. Выборочное стирание реализуется сфокусированным УФ-очувствляющим светом. Авторы провели запись 50 локализованных изображений и затем выборочное селективное стирание в кристалле $4 \times 4 \times 4$ мм.

В этой же работе был предложен метод записи локализованных голограмм в дважды легированном LiNbO_3 . Он может быть использован и в любой другой среде, где производится считывание без стирания. Этот метод позволяет не только стирать, но и перезаписывать селективно, не влияя на смежные голограммы. Показано, что общее время записи для этого метода короче, чем в методе с распределением по объему. В эксперименте использовался конгруэнтный кристалл LiNbO_3 , легированный Fe_2O_5 (0.075 % весовых) и MnO (0.015 % весовых). В установке использовался двухчастотный фемтосекундный лазер как сенсibilизирующий источник света ($\lambda = 405$ нм) и 15-милливаттный He-Ne лазер для генерации когерентного красного света ($\lambda = 633$ нм). Два красных (объектный и опорный) пучка записывали плоскостолбовую голограмму при одновременном освещении сенсibilизирующим светом. Распределение интенсивности передаваемой маски проецировалось на ПЗС-камеру. УФ-пучок распространяется вместе с красным опорным пучком. Горизонтальное расширение (по уровню $1/e^2$) обоих сфокусированных пучков в кристалле — 40 мкм. Диаметр объектного пучка в кристалле — 1.5 мм (френелевская область). Кристалл устанавливается на координатный столик, управляемый компьютером. В каждой пространственной позиции, кристалл сенсibilизировался сфокусированным УФ-пучком в течение 10 с. Расположение пучков в

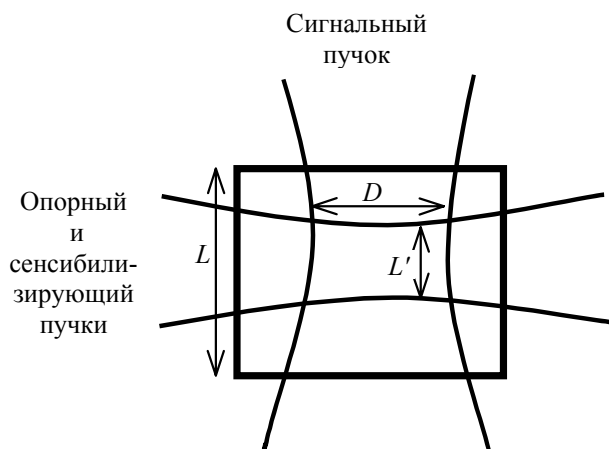


Рис. 2. Конфигурация пучков при записи голограмм в красном свете с очувствлением УФ-светом

кристалле представлено на рис. 2.

Эксперимент показал, что голограммы, записанные локально в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe},\text{Mn}$, могут быть стерты без воздействия на другие мультиплексно записанные голограммы.

Неразрушающее считывание с использованием дважды легированного LiNbO_3 обеспечивало более высокий уровень хранения информации в этой среде, но малая чувствительность при этом часто становилась серьезной проблемой. В работе [22], где эту проблему удалось частично решить, использовалась более короткая длина волны для

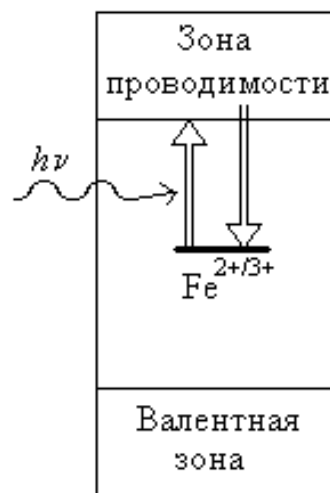


Рис. 3. Зонная диаграмма кристалла ниобата лития, допированного железом

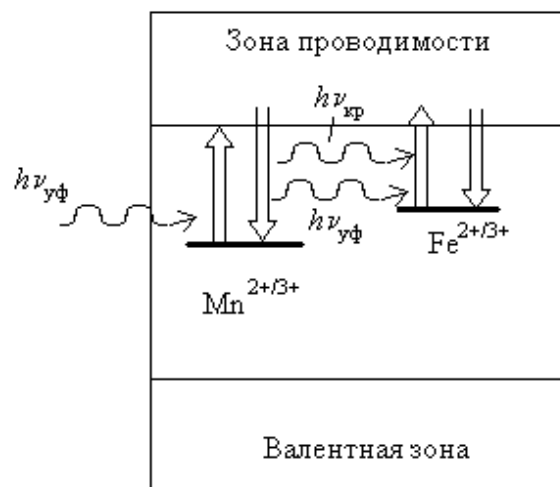


Рис. 4. Зонная диаграмма кристалла ниобата лития, допированного железом и марганцем

записи света. Основной смысл двухловушечной голографической записи заключается в использовании УФ-света, чтобы перевести электроны от ловушек Mn к ловушкам Fe через полосу проводимости, используя эти электроны, чтобы записать голограмму красным или зеленым светом с возможностью перевести электроны обратно от Fe к Mn ловушке. Этот процесс создает условия, при которых голограмма, хранимая с помощью Mn-ловушек, устойчива по отношению к дальнейшему красному или зеленому освещению.

Типичные значения чувствительности, полученные при такой записи: $0.0033 \text{ см}^2/\text{дж}$ при освещении красным (633 нм) светом и $0.07 \text{ см}^2/\text{дж}$ — зеленым (514 нм) светом. Основная причина уменьшения чувствительности — особенности механизма записи [23].

На рис. 3 и 4 показаны энергетические уровни соответственно для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ и для кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Mn}$. Во время записи под действием света электрон в кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ возбуждается и переходит от ловушки Fe в зону проводимости, перемещается на короткое расстояние и захватывается ловушкой Fe. Этот цикл повторяется, пока голограмма не становится достаточно сильной. Благодаря малой подвижности электрона в полосе проводимости LiNbO_3 , имеет место многократное прохождение этого цикла для достаточной записи голограмм. Иначе проходит процесс записи в $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Mn}$. Как показано на рис. 4, электрон возбуждается УФ-светом или из Mn^{2+} , или из Fe^{2+} в полосу проводимости. Электроны зоны проводимости могут рекомбинировать с ловушками обоого типа, и УФ-освещение заполняет уровни $\text{Fe}^{2+/3+}$ частично, поскольку красное или зеленое освещение освобождает места в Fe ловушках. В течение голографической записи в такой среде записывающий свет возбуждает электроны главным образом от Fe-центров в зону проводимости.

В продолжение исследований метода локализованной записи голограмм в дважды легированном LiNbO_3 в 2000 г. было проведено теоретическое и экспериментальное определение дифракционной эффективности, обеспечиваемой голограммами, записанными таким методом [23]. Для оценки действительной зависимости дифракционной эффективности при использовании локализованной записи в устойчивом материале здесь экспериментально сравнивались дифракционные эффективности, полученные после записи 50 голограмм с распределенной объемной записью и локализованной записью в том же кристалле. Средняя дифракционная эффективность составляла 2 %.

4. ПОЛИМЕРЫ И ПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ СРЕДЫ ДЛЯ ЗАПИСИ ГОЛОГРАММ

4.1. Фотоструктурируемые полимеры

Удобную для уплотненного хранения и быстрой выборки информации запись голограмм позволяют осуществлять также полимерные записывающие среды — серьезные конкуренты среди других возможных сред голографического хранения данных. Они недороги и удобны для производства сред с широким разнообразием возможных механизмов регистрации и различных систем материалов.

Одним из классов полимеров, пригодных для оптической, в том числе голографической записи, являются фотоструктурируемые полимеры. В них происходит локальное изменение плотности среды и соответственно показателя преломления за счет сшивания под действием света линейных полимерных молекул. Другим вариантом такого изменения является присоединение к полимерной молекуле фоточувствительных реагентов. Оба эти процесса протекают по радикальному механизму.

Важной средой для записи голограмм являются бихромированные желатины (БХЖ). Желатина — белковый материал, полидисперсная смесь полипептидов. Образуется из коллагена при длительной щелочной обработке некоторых органических материалов. Находит широкое применение в фотографической промышленности. Оптимально записанная и обработанная БХЖ очень незначительно рассеивает и поглощает свет, оставаясь почти неотличимой от стеклянной подложки, на которую нанесен ее слой. Высокая дифракционная эффективность, присущая ей как среде с фазовой записью, сочетается в ней с высоким отношением сигнал/шум и высоким разрешением. Механизм действия такой среды основан на эффекте дублирования — сшивания молекул желатина, если желатину с примесью небольших количеств бихромата освещать ультрафиолетом или синим светом. Облученные таким светом участки желатины становятся нерастворимыми в воде, тогда как остальная часть легко растворяется. Таким образом, БХЖ ведет себя подобно фоторезистам и наряду с ними использовалась в фотолитографии. Высокое разрешение, присущее ей (свыше 5000 лин./мм), позволило записывать на ней фазовую голограмму высокого качества.

Технология получения голограмм на БХЖ сложна и многовариантна. Спектральная и общая чувствительности существенно зависят от бихроматов, используемых в качестве сенсбилизаторов. К таким бихроматам относятся: бихромат аммония $(\text{NH}_4)\text{Cr}_2\text{O}_7$; бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;

бихромат натрия $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; пиридинбихромат $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$; пиридинбихромат $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$. Последний из них обладает наиболее высокой чувствительностью, но синтезируется с трудом и быстро теряет чувствительность. Среди других наибольшей чувствительностью обладает бихромат аммония. Но чувствительность зависит не только от состава сенсibilизатора, но также от многих факторов технологии процесса записи.

БХЖ использовалась для объемной записи голограмм [24]. В серии последних работ Ю.Н. Денисюк с коллегами [25–27] исследовали новые толстослойные среды на основе БХЖ. Так, в работе [25] предложен материал, представляющий собой гель БХЖ, закрытый с двух сторон покровными стеклами, что предохраняло его от высыхания. Толщина слоев находилась в пределах от 1 до 5 мм. Время жизни записанных голограмм составляло несколько часов. В работах [26] и [27] описан синтез слоев содержащей глицерин толстослойной БХЖ. Слои чувствительны к синей области спектра. На стеклянную подложку при температуре 40°C поливался расплавленный раствор 6% желатин, в которую добавлялось глицерина в количестве 95% веса, бихромата аммония в количестве от 0.5 до 4% от веса сухого желатина. После соответствующей обработки и сушки слои уменьшались в толщине в 5–6 раз. На полученные слои записывались голограммы от двух плоских волн, сформированных светом гелий-кадмиевого лазера ($\lambda = 0.44 \text{ мкм}$).

4.2. Фотохромные полимеры

Другой класс полимеров для записи голограмм — фотохромные среды (ФХС). В них осуществляются фотоиндуцированные реакции изомеризации, димеризации и другие через фотоактивную примесь в полимерной матрице. В ФХС происходят превращения, приводящие к обратимому или необратимому изменению спектра поглощения и, согласно соотношению Крамерса—Кронига, показателя преломления среды. Таким образом, фотохромный механизм может быть использован для создания реверсивных записывающих сред. Обычно ФХС представляют собой твердый раствор фоточувствительных органических соединений в нейтральной полимерной матрице. Наиболее широко изучены среды, в которых фотоактивную примесь составляют азокрасители и спиропираны. В первом случае модуляция коэффициента поглощения и показателя преломления реализуется изомеризацией молекул азокрасителя.

Реакция изомеризации есть взаимное преобразование двух изомеров, индуцированное светом или теплом [28]. Поскольку транс-форма вообще более устойчива, тепловая изомеризация имеет обычно направление $\text{цис} \rightarrow \text{транс}$, в то время как светоиндуцированные преобразования могут происходить в обоих направлениях. Реакция фотоизомеризации начинается приведением молекулы в электронно-возбужденные состояния, и безызлучательный переход возвращает их к основному состоянию или в транс-, или цис-форму. Процессы фотоизомеризации иллюстрированы рис. 5.

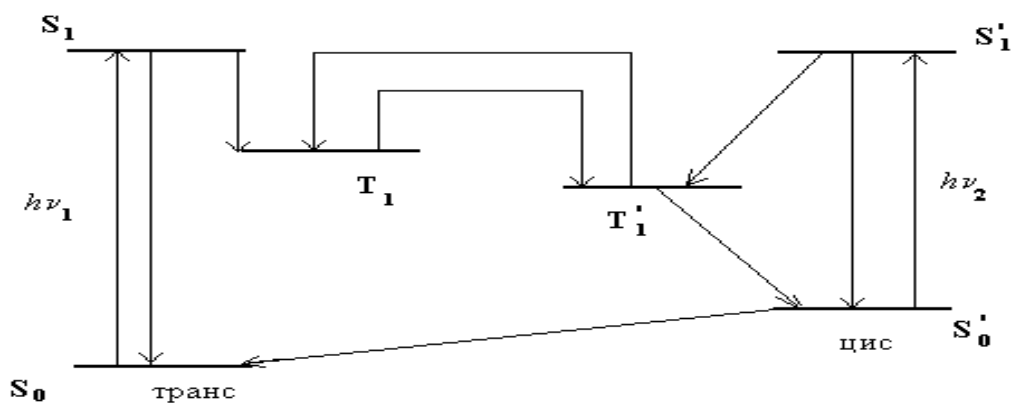


Рис. 5. Схема реакции фотоизомеризации

В комнатной температуре устойчивая конфигурация азомолекул — основное состояние (S_0) транс-изомера. Когда транс-изомер экспонируется светом с энергией $h\nu_1$, он может быть возбужден к состоянию S_1 и T_1 , и затем происходит изменение к цис-изомеру. Цис-изомер может возвращаться назад к транс-изомеру от возбужденных состояний S_1' и T_1' , поглощая свет энергии $h\nu_2$, и он также релаксирует от основных состояний ($S_0' \rightarrow S_0$) с временем жизни цис-изомера. Так как фотоизомеризация между цис- и транс-изомерами происходит в их возбужденных состояниях и зависит от населенности возбужденных состояний, полная скорость фотоизомеризации пропорциональна световой интенсивности. Эта зависимость делает азо-красители подходящими материалами для голографической регистрации решеток с высоким разрешением. Пространственно модулируемая интерференционная картина в среде обеспечивает пространственное распределение двух изомеров в облученной области. Это ведет к модуляции оптических свойств материала в виде сохраняемых фазовой и амплитудной решеток.

Скорость цис \rightarrow транс переходов существенно зависит от свойств матрицы. Наилучшие среды были получены использованием в качестве матрицы ПММА с отдельными красителями. Голографическая запись при этом производилась на $\lambda = 488$ нм, считывание — на $\lambda = 632.8$ нм (для последней длины волны среда прозрачна), вследствие чего считывалась фазовая запись.

Рассматривались и другие среды с изомеризацией. Голограмма может быть создана при освещении объектным и опорным пучками тонких пленок метил оранжа, легированного поливинилалголем (PVA), облученных 488 нм линией аргонового лазера [29]. Оптическая информация может быть сохранена в образце только после того, как произведено преоблучение Ag-лазером, которое осуществляет преобразование части транс-изомеров в цис-изомеры. Так как цис-изомеры имеют большее время жизни в PVA-матрице и чувствительны к красному свету и его поляризации, реализуется оптическая память.

Указанные материалы являются реверсивными, но их дифракционная эффективность мала для широкого применения. Большая дифракционная эффективность достигается в неревверсивной среде реоксан, который пригоден для фазовой записи и состоит из твердой полимерной матрицы ПММА и красителя-сенситизатора. Для записи используется фотоиндуцированная реакция окисления антрацена [30]. Для осуществления записи полимерную матрицу пропитывают кислородом, на что требуется значительное время. Реакция окисления антрацена происходит при возбуждении ультрафиолетовым или коротковолновым видимым све-

том. Значительное изменение показателя преломления и соответственно дифракционной эффективности при этом сохраняется. После записи в реоксане требуется провести операцию фиксации, заключающуюся в удалении оставшегося кислорода из матрицы. Процесс записи голограмм в реоксане происходит весьма медленно, и он непригоден для работы в реальном времени.

4.3. Фоторефрактивные полимеры

Важным классом полимеров для записи голограмм являются фоторефрактивные полимеры (ФРП). В ФРП явления, требуемые, чтобы получить фоторефрактивный эффект, а именно фотоионизация, фотопроводимость и электрооптический отклик, обеспечиваются различными составляющими. Поэтому свойства среды могут изменяться и быть оптимизированы отдельно.

Оптическая нелинейность в ФРП обеспечивается включением в композицию большого объема нелинейных оптических хромофоров, которые являются специфическими молекулами, способными к переориентации внешним электрическим полем [31]. Чтобы получить макроскопический электрооптический эффект, первоначально беспорядочно ориентируемые хромофоры должны быть выровнены постоянной составляющей электрического поля. Помимо выравнивания хромофоров, поле также способствует фотогенерации заряда, понижая вероятность рекомбинации, и обеспечивает дрейф носителей. Перенос заряда обычно обеспечивается включением в материал специальных молекул, названных "зарядотранспортирующими агентами", так чтобы несомые ими заряды могли перескакивать от одной транспортирующей части к другой.

Примером фоторефрактивного эффекта в полимерах является наблюдаемое в biphenol-A-diglycidylether реагирование с нелинейным оптическим хромофором 4-nitro,2-phenyle-nediamine и появление фотопроводимости посредством переноса дырки агента diethylamino-bensaldehyde diphenylhydrazone [32]. Два записывающих когерентных красных пучка одинаковой интенсивности 13 Вт/см^2 , перекрываясь в среде, создают решетку с периодом 1.6 мкм. Внешнее электрическое поле E_0 приложено нормально к поверхности образца, и запись выполнена в наклоненной геометрии, чтобы иметь ненулевой компонент приложенного направляющего поля по вектору решетки, как показано на рис. 6. Решетки появлялись в результате динамических записей и стирания.

Максимальная дифракционная эффективность была получена при $E_0 = 120 \text{ кВ/см}$ и была равна приблизительно $20 \cdot 10^{-6}$.

Нелинейные оптические хромофоры и транспортирующие заряд компоненты конкурируют

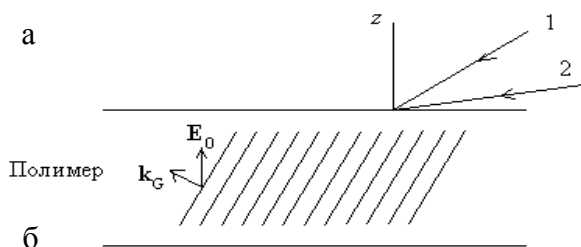


Рис. 6. Наклоненная геометрия для эксперимента, смешивающего две волны (а). Здесь E_0 — постоянная составляющая внешнего электрического поля и k_G — вектор решетки (б)

между собой по занимаемому объему в фоторефрактивных полимерах, поскольку для улучшения характеристик записываемых решеток концентрация каждой из этих составляющих должна быть как можно больше.

Известен также фоторефрактивный полимер с двухфункциональным компонентом, обеспечивающим как транспортировку заряда, так и нелинейную оптическую активность, в то время как полимерная матрица работала только как инертное связующее звено [31, 33]. Новый используемый материал состоял из ПММА, ДТНБИ (1,3-dimethyl-2,2-tetramethylene-5-nitrobenzimidazoline), фуллерена (C_{60}). В этой среде ПММА является связующим материалом, ДТНБИ — двухфункциональная примесь, а C_{60} — очувствляющий агент. Внешнее электрическое поле $E_0 = 40$ В/мкм было приложено поперек образца в течение освещения двумя записываемыми красными пучками равной интенсивности (~ 1 Вт/см²), используя стандартную наклонную геометрию, показанную на рис. 6. Дифракционная эффективность увеличивалась пропорционально четвертой степени концентрации двухфункционального компонента. Ее величина доходила до 7 %.

Были также исследованы среды с фотопроводящими полимерами типа PVK (поли-N-винилкарбазол), к которым добавлялись TNF (2,4,7-тринитро-9-флюоренон) для повышения чувствительности, электрооптический хромофор (группа молекул, поглощающих свет), DMNPAА (2,5-диметил-4-р-нитрофенил азо-анизол), а также ECZ (N-этилкарбазол) [34]. Используя ориентационный эффект, была получена в PVK с электрическим полем 40 В/мкм дифракционная эффективность 86 % [35].

4.4. Фоторефрактивные среды, включающие жидкие кристаллы

Нематические жидкие кристаллы (ЖК) могут

быть удобными фоторефрактивными средами, т. к. они обеспечивают большее объемное двойное лучепреломление, чем полимер, допированный двухпреломляющим хромофором [36]. ФРП требуют больших электрических полей, чтобы получить объемный электрооптический эффект, тогда как для ЖК нужно, чтобы слабое поле стимулировало направленный перенос заряда и усилило квадратичный электрооптический эффект.

Значительный ориентационный фоторефрактивный эффект был получен в нематических ЖК в результате постоянного добавления как электронных доноров, так и электронных акцепторов [37, 38], которое приводит к более эффективному межмолекулярному разделению заряда и увеличению его объемного перемещения. Использовался образец толщиной 37 мкм. Общая интенсивность записываемых пучков составляла 100 мВт/см², но максимальная дифракционная эффективность была всего лишь 0.025 %. Разрешающая способность фоторефрактивных нематических ЖК невелика [38, 39], и, чтобы объединить высокую пространственную разрешающую способность фотопреломляющих полимеров и высокое изменение показателя преломления, вызванное переориентацией молекул ЖК в электрическом поле, в качестве фоторефрактивных сред были предложены полимеры, диспергированные в ЖК [40–42].

4.5. Фотополимеризующие композиции

Фотополимеры представляют собой композиции органических соединений, в которых реализуется процесс фотоинициированной полимеризации, позволяющий записывать объемные фазовые голограммы. Такие композиции являются многообещающими нереверсивными материалами благодаря хорошей чувствительности, обеспечению проявления практически в реальном времени, широкому динамическому диапазону, хорошим оптическим свойствам и относительно низкой стоимости среды [43].

Фотополимеризующиеся среды (ФПС) для записи голограмм обычно содержат мономеры или олигомеры, фотоиницирующую составляющую и неактивную компоненту, относимую к связующему веществу. Другие компоненты также могут добавляться для изменения свойств среды, таких как вязкость. В результате обычно формируется вязкая жидкость или твердое тело с низкой температурой стеклования, которые готовятся для экспозиции покрытыми либо твердыми, либо гибкими субстратами или содержатся между двумя прозрачными средами.

В большинстве ФПС используются виниловые мономеры, такие как акрилатные и метакрилатные эфиры. Эти мономеры полимеризуются через механизм свободных радикалов. Радикальная фото-

полимеризация представляет собой особый вид цепной реакции, определяющейся совокупностью элементарных реакций. Полимеризация инициируется, когда мономер комбинируется с реактивной разновидностью радикала, производя первую единицу активно растущей цепи, которая далее растет благодаря добавлению мономера к активному концу цепи. Присоединение радикала к молекуле мономера происходит по двойной связи $C=C$. Реакционная способность радикала по отношению к мономеру определяется константой скорости инициирования, а сама скорость пропорциональна концентрациям первичных радикалов и мономера.

В работе [44] был предложен другой механизм полимеризации мономеров, получивший название CROP-механизма (cationic ring-opening mecha-

nism), в котором запись осуществляется за счет ионной полимеризации. Преимущество материала, работающего на таком механизме, — не слишком низкая чувствительность и большая толщина слоя (до 0.5 мм).

Голографическая фотополимерная композиция содержит по крайней мере две различные молекулы для образования фотоиницирующей составляющей, которая была бы чувствительна к видимой области спектра, обычно используемого в голографии. Фоточувствительные молекулы поглощают свет и взаимодействуют с радикальными или кислотными молекулами [45–47].

Фотополимеры обычно состоят из фоточувствительной составляющей, диспергированной в матрице. В голографической регистрации два когерентных пучка пространственно накладываются в пределах записывающей среды. Оптическая интерференционная картина инициирует картину полимеризации: полимеризация вызывается в максимумах интенсивности света интерференционной картины, в то время как никакая полимеризация не происходит в неосвещенных участках. Образующийся градиент концентрации ведет к диффузии неполимеризованной составляющей, создавая модуляцию показателя преломления (рис. 7).

Новый тип фотополимера, предложенный в работе [48], состоит из двух независимо полимеризуемых и совместимых химических систем: из слабо преломляющей матрицы основы и высоко преломляющего фотополимеризуемого мономера. Матрица предложенной среды сформирована полимеризацией на месте, чтобы обеспечить связанную сеть полимеров в присутствии фотополимеризуемого мономера, который остается нерастворенным и не реагирующим.

Большой цикл работ был посвящен исследованию и созданию бинарных композиций в составе фотополимеризующихся композиций, завершившийся созданием набора записывающих объемных сред, пригодных для использования в голографической памяти [43, 49, 50].

4.6. Фотоадресуемые полимеры

Еще один класс быстроразвивающихся органических материалов составляют фотоадресуемые полимеры (ФАП) [51]. Так часто называют полимеры с азокрасителями в качестве фотоприемного элемента. ФАП включают хромофоры азокрасителей, которые являются оптически сильно анизотропными, и эта анизотропия подвергается оптически индуцированной переориентации. Освещение вызывает значительное изменение показателя преломления в результате действия двулучепреломления, вызванного процессом переориентации. Стабилизация этого изменения может быть произведена включением хромофоров в матрицу поли-

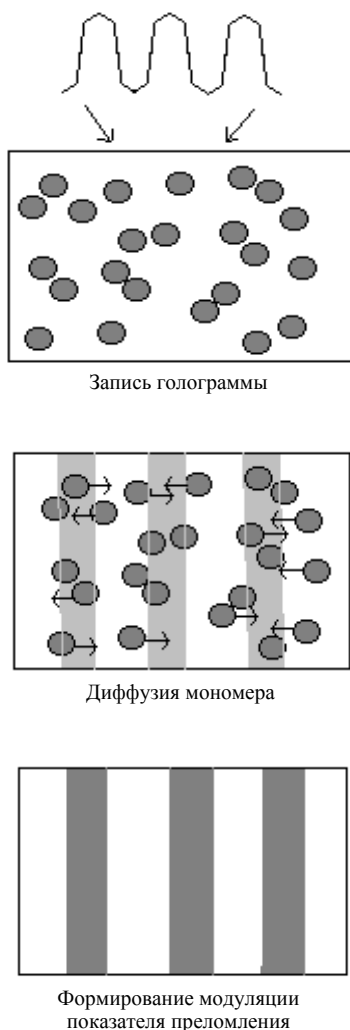


Рис. 7. Механизм формирования голограммы в фотополимерной среде

меров, содержащих компоненты жидких кристаллов. Высокое изменение показателя преломления, реализуемое таким механизмом, позволяет этой записывающей среде быть потенциально пригодной для высокой плотности хранения данных и, возможно, быть реверсивной, позволяя перезаписывать данные.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *D'Auria L., Huignard J.P., Slezak C., and Spitz E.* Experimental holographic read-write memory using 3-D storage // *Applied Optics*. 1974. V. 13. P. 808–818.
2. *Peterson G.E., Glass A.M., Negran T.J.* Control of the susceptibility of lithium niobate to laser-induced refractive index changes // *Appl. Phys. Lett.* 1971. V. 19. P. 130–132.
3. *Mok F., Tackitt M., and Stoll H.* Storage of 500 high-resolution holograms in a LiNbO₃ crystal // *Opt. Lett.* 1991. V. 16. P. 605–607.
4. *Mok F.* Angle-multiplexed storage of 5000 holograms in lithium niobate // *Opt. Lett.* 1993. V. 18. P. 915–917.
5. *Burr G., Mok F., and Psaltis D.* Storage of 10000 holograms in LiNbO₃:Fe // *OSA Technical Digest Series*. 1994. V. 8. P. 9.
6. *Sayano K., Rakuljic G.A., Agranat A., Yariv A., and Neurgaonkar R.R.* Photorefractive dark conductivity in Cr-doped strontium barium niobate // *Opt. Lett.* 1989. V. 14, N 9. P. 459–461.
7. *Ketchum J.L., Sweeney K.L., Halliburton L.E., and Armington A.F.* Vacuum annealing effects in lithium niobate // *Phys. Lett. A*. 1983. V. 94. P. 450–453.
8. *Neurgaonkar R.R., Gory W.K., Oliver J.R., Ewbank M.D., Hall W.F.* Development and modification of photorefractive properties in the tungsten bronze family crystals // *Optical Engineering*. 1987. V. 26. P. 392–404.
9. *Rytz D. et al.* Photorefractive properties of BaTiO₃:Co // *Journ. Opt. Soc. Amer. B*. 1990. V. 7. P. 2245–2254.
10. *Moser Ch., Schupp B., Psaltis D.* Localized holographic recording in doubly doped lithium niobate // *Opt. Lett.* 2000. V. 25, N 3. P. 162–164.
11. *Abidi A., Buse K., Psaltis D.* Sensitivity improvement in two-center holographic recording // *Opt. Lett.* 2000. V. 25, N 8. P. 539–541.
12. *Linke R.A., Thio T., Chadi J.D., Devlin G.E.* Diffraction from optically written persistent plasma gratings in doped compound semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65, N 1. P. 16–18.
13. *Erdogan T., Mizrahi V., Partovi A., et al.* Volume gratings for holographic storage applications written in high-quality germanosilicate glass // *Applied Optics*. 1995. V. 34, N 29. P. 6738–6743.
14. *Guenther H., Wittmann G., Macfarlane R.M., Neurgaonkar R.R.* Intensity dependence and white light gating of two color photorefractive gratings in LiNbO // *Opt. Lett.* 1997. V. 22. P. 1305–1307.
15. *Gunther H., Macfarlane R., Furukawa Y., et al.* Two-color holography in reduced near-stoichiometric lithium niobate // *Appl. Opt.* 1998. V. 37. P. 7611–7623.
16. *Jermann F., Simon M., Kratzig E.* Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities // *Journ. Opt. Soc. Amer. B*. 1995. V. 12. P. 2066–2070.
17. *Bai Y.S., Kachru R.* Nonvolatile holographic storage with two step recording in lithium niobate using CW lasers // *Phys. Rev. Lett.* 1997. V. 78. P. 2944–2947.
18. *Lande D., Orlov S.S., Akella A., et al.* Digital holographic storage system incorporating optical fixing // *Opt. Lett.* 1997. V. 22. P. 1722–1724.
19. *Buse K., Adibi A., Psaltis D.* Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals // *Nature*. 1998. V. 393. P. 665–668.
20. *Hesselink L., Orlov S.S., Liu A., et al.* Photorefractive materials for nonvolatile volume holographic data storage // *Science*. 1998. V. 282. P. 1089–1094.
21. *Moser Ch., Schupp B., Psaltis D.* Localized holographic recording in doubly doped lithium niobate // *Opt. Lett.* 2000. V. 25, N 3. p. 162–164.
22. *Moser Ch., Maravic I., Schupp B., et al.* Diffraction efficiency of localized holograms in doubly doped LiNbO₃ crystals // *Opt. Lett.* 2000. V. 25, N 17. P. 1243–1245.
23. *Abidi A., Buse K., Psaltis D.* Selectivity improvement in two-center holographic recording // *Opt. Lett.* 2000. V. 25, N 8. P. 539–541.
24. *Кольер Р., Беркхарт К., Лин Л.* Оптическая голография: Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 688 с.
25. *Денисюк Ю.Н., Ганжерли М.Н., Маурер И.А.* Толстослойная бихромированная желатина для записи трехмерных голограмм // *Оптика и спектроскопия*. 1997. Т. 83, № 2. С. 341–344.
26. *Денисюк Ю.Н., Ганжерли М.Н., Маурер И.А.* Самопроявляющийся, содержащий глицерин толстослойный бихромированный желатин как среда для записи объемных голограмм // *Письма в ЖТФ*. 1999. Т. 25, вып. 5. С. 64–69.
27. *Ганжерли Н.М., Денисюк Ю.Н., Конон С.П., Маурер И.А.* Толстослойный бихромированный желатин для голографии, чувствительный к красной области спектра // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26, вып. 9. С. 25–27.
28. *Wu P., Chen W., Gong X., et al.* Red-band holographic storage in azo dye sensitized by noncoherent light // *Opt. Lett.* 1996. V. 21, N 6. P. 429–432.
29. *Liu Y., Wang H., Tian M., et al.* Multiple-hologram storage for thin layers of methyl orange

- dyes in polyvinyl alcohol matrices // *Opt. Lett.* 1995. V. 20, N 13. P. 1495–1498.
30. Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // *Опт. журн.* 1994. № 1. С. 61–70.
 31. Silence S.M., Scott J.C., Stancus J.J., et al. Photorefractive polymers based on dual-function dopants // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99, N 12. P. 4096–4105.
 32. Ducharme S., Scott J.C., Twieg R.J., Moerner W.E. Observation of the photorefractive effect in a polymer // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66, N 14. P. 1846–1849.
 33. Silence S.M., Twieg R.J., Bjorklund G.C., Moerner W.E. Quasinondestructive readout in a photorefractive polymer // *Phys. Rev. Lett.* 1994. V. 73. P. 2047–2050.
 34. Stankus J.J., Silence S.M., Moerner W.E., Bjorklund G.C. Electric-field-switchable stratified volume holograms in photorefractive polymers // *Opt. Lett.* 1994. V. 19, N 18. P. 1483–1486.
 35. Meerholz K., Volodin B.L., Sandalphon, et al. A photorefractive polymer with optical gain and diffraction efficiency near 100% // *Nature.* 1994. V. 371. P. 497–499.
 36. Collings P.J. *Liquid crystals: Nature's delicate phase of matter.* Princeton University Press, Princeton, 1990. 200 p.
 37. Wiederrecht G.P., Yoon B.A., Wasielewski M.R. High photorefractive gain in nematic liquid crystals doped with electron donor and acceptor molecules // *Science.* 1995. V. 270, N 5243. P. 1794–1797.
 38. Wiederrecht G.P., Yoon B.A., Wasiliewski M.R. Photorefractive liquid crystals // *Adv. Mater.* 1996. V. 8, N 6. P. 535–539.
 39. Khoo I.C. Optical-dc-field induced space charge fields and photorefractive-like holographic grating formation in nematic liquid crystals // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1996. V. 282. P. 53–66.
 40. Ono H. and Kawatsuki N. Orientational photorefractive effects observed in polymer-dispersed liquid crystals // *Opt. Lett.* 1997. V. 22, N 15. P. 1144–1146.
 41. Cipparrone G., Mazzulla A., Nicoletta F.P., et al. Holographic grating formation in dye doped polymer dispersed liquid crystals // *Opt. Commun.* 1998. V. 150. P. 297–304.
 42. Pagliusi P., Cipparrone G. Surface-induced photorefractive-like effect in pure liquid crystal // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 92. P. 4863–4869.
 43. Акаев А.А., Гуревич С.Б., Жумалиев К.М., Муравский Л.И., Смирнова Т.Н. Голография и оптическая обработка информации. Раздел III "Полимерные материалы для объемной голографической записи". Бишкек—Санкт-Петербург: Учкун, 2003. С. 445–571.
 44. Ingwall R.T., Waldman D. CROP photopolymers for holographic recording // *SPIE's ITG Newsletter Holography.* 2000. V. 11, N 2. P. 1–7.
 45. Fouassier J.P., Rabek J.K. *Radiation curing in polymer science and technology.* Elsevier Applied Science, London, 1993.
 46. Monroe B.M. and Weed G.C. Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. P. 435–448.
 47. Pappas P.S. Photoinitiated cationic polymerization // *Polim.photochem.* 1984. V. 5. P. 1–22.
 48. Dhar L., Hale A., Katz H.E., et al. Recording media that exhibit high dynamic range for digital holographic storage // *Opt. Lett.* 1999. V. 24, N 7. P. 487–489.
 49. Смирнова Т.Н. Структурно-кинетические особенности формирования голограмм в фотополимеризующихся композициях // *Опт. и спектр.* 1998. Т. 85, № 5. С. 848–852.
 50. Lucchetti L., Simoni F. Soft materials for optical storage // *Rivista del Nuov. Cim.* 2000. V. 23, N 1. P. 1–28.
 51. Eickmans J., Bieringer T., Kostromine S., et al. Photoaddressable polymers: a new class of materials for optical data storage and holographic memories // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999. V. 38. P. 1835–1836.

ОАО "Научные приборы", С.-Петербург, Россия
(Гуревич Б.С.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
РАН, С.-Петербург, Россия (Гуревич С.Б.)

Институт физики, Вильнюс, Литва (Пецкус А.)

Материал поступил в редакцию 23.12.2005.

VOLUME RECORDING MEDIA IN DATA STORAGE AND TRANSMISSION HOLOGRAPHIC DEVICES

B. S. Gurevich, S. B. Gurevich¹, A. M. Peckus²

Scientific Instruments Co, Saint-Petersburg, Russia

¹*A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, RAS, Saint-Petersburg, Russia*

²*Institute of Physics, Vilnius, Lithuania*

The holographic recording is compared with the conventional photographic recording and different holographic media are classified. The recording mechanisms of various volume holographic recording media are analyzed. These volume holographic media include photorefractive crystals, photopolymers including dichromated gelatin, photorefractive media composed of liquid crystals, as well as different photopolymerizing compositions.