

ГОЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕФРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕРВНЫХ ВОЛОКОН: НЕРВНОЕ ВОЛОКНО – ОПТИЧЕСКИЙ ВОЛНОВОД

Л. В. ТАНИН

Государственное научное учреждение “Институт физики им. Б.И. Степанова
Национальной академии наук Беларуси”

E-mail: info@holography.by

Оптическое излучение занимает важное место в деятельности живых организмов. Будучи неотъемлемым фактором окружающей среды, свет является для живых организмов источником энергии (фотосинтез), дистанционных сведений об окружающей среде, одним из продуктов обменных реакций (биолюминесценция). Показана биологическая значимость этого последнего излучения дистанционных межклеточных взаимодействий (В.П. Казначеев, Л.П. Михайлова, “Сверхслабые излучения в межклеточных взаимодействиях”, “Наука”, Новосибирск, 1981 г., 260 стр.). Вместе с тем, механизм распространения оптического излучения в биологической ткани (в данном случае – нервной) остается на клеточном уровне невыясненным.

В этом случае большой научный и практический интерес представляет разработка и адаптация метода голографической интерференционной микроскопии для исследования изменений структуры и функций в изолированных возбудимых препаратах нервной и мышечной ткани. При решении данной задачи необходимо было обеспечить следующие условия: бесконтактность, высокую чувствительность измерений, возможность исследования процесса в динамике, проведение одновременного электрофизиологического контроля за прижизненным состоянием нервного волокна, нервной клетки.

В настоящей работе проведено голографическое исследование рефракционной структуры нервных волокон в прижизненном состоянии. В частности, измерено радиальное распределение показателя преломления шванновской оболочки и аксона миелинизированного нервного волокна, а также безмякотных нервных волокон. Объектом исследования служили переживающие препараты одиночных мякотных нервных волокон (диаметр 8–10 мкм при длине отпрепарированного участка 5–7 мм) седалищного нерва травяной лягушки и выращенные в диссоциированной культуре симпатического ганглия отростки нервных клеток. Все операции по препарированию одиночного нервного волокна осуществляли в соответствии с процедурой, описанной Тасаки [1–3].

На рис. 1 представлена блок-схема лазерно-голографической установки для исследования струк-

турно-функциональных характеристик нейробиологических объектов. Разработанная для этих целей установка состоит из двух частей: голографической и электрофизиологической. Голографическая часть включает: источник излучения, в качестве которого

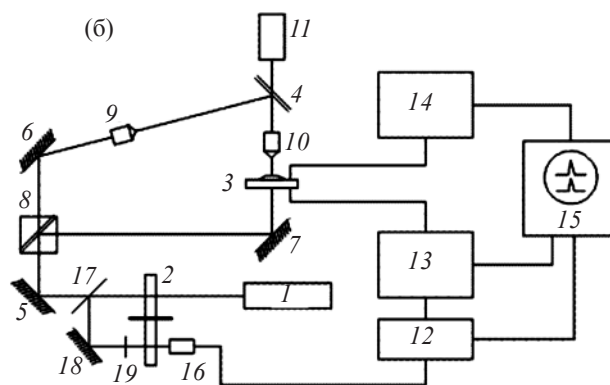
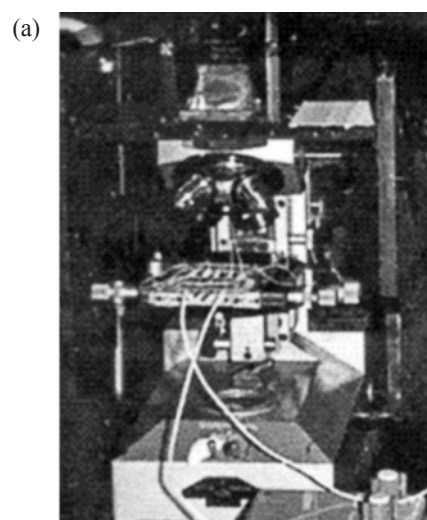


Рис. 1. Фотография и схема установки для голографического исследования структуры и функции нервного волокна в режиме ритмической стимуляции: 1 – лазер; 2 – механический стробоскоп; 3 – оптическая камера с нервным волокном; 4 – фотопластинка; 5, 6, 7, 18 – поворотные зеркала; 8 – светоделитель; 9, 10 – микрообъективы; 11 – окуляр; 12 – блок задержки; 13 – электростимулятор; 14 – усилитель биопотенциалов; 15 – двулучевой осциллограф; 16 – фотодиод; 17 – стеклянная пластина; 19 – нейтральный фильтр.

использовали непрерывный лазер ЛГ-38 (40 МВт), в ряде случаев содержащий стробоскоп, юстировочный лазер ЛГ-56, голографические микроскопы, работающие на пропускание и в отраженном свете, с помощью которых проводились исследования фазовых и диффузно-рассеивающих микрообъектов, изменяющих свои состояния во времени, а также устройство обработки голограмм в реальном времени.

Данная установка позволяла получать голограммы и голографические интерферограммы в различных фазах возбуждения нервных волокон двухэкспозиционным методом записи голографических интерферограмм, в том числе дифференциальной голографической интерферометрией реального времени, и стробоскопическим.

1. Двухэкспозиционный метод записи голографических интерферограмм микрообъектов заключается в последовательной голографической записи на одну регистрирующую среду двух состояний микрообъекта: исходного и измененного, например, вследствие стимулирующего электрического или лазерного воздействия.

2. Термин “интерферометрия в реальном” времени означает, что интерференционная картина меняется одновременно с изменениями состояний предмета. Голограмма в этом случае экспонируется один раз, проявляется и устанавливается точно на то же место, где она находилась в момент съемки, или же обрабатывается непосредственно на месте регистрации.

3. Под стробоголографией понимают голографические методы исследования повторяющихся процессов, в которых голограммы экспонируются в свете многократно следующих световых импульсов, синхронизированных с определенной фазой процесса.

В эксперименте использовались только неповрежденные волокна, сокращающиеся в ответ на электростимуляцию.

В работах [4, 5] впервые была продемонстрирована возможность применения методов голографической интерференционной микроскопии для изучения оптимальных условий записи голограмм изолированных нервных волокон в прижизненном состоянии и лимфоцитов.

Эти исследования позволили получить голографические изображения основных структурных образований (миелиновой оболочки, перикариона шванновской клетки, деталей строения перехвата Ранвье). Также была обнаружена значительная разница в набегах фазы, наблюдаемая между участками луковицы перехвата Ранвье и области его нодального участка, т. е. той области, где находится возбудимая мембрана, ответственная за проведение нервного импульса по волокну.

В прижизненном состоянии препарат нервного волокна представляет собой весьма лабильное образование, в котором происходят непрерывные морфологические превращения. При этом время исследования существенно ограничено продолжительностью их жизни. Голографическая регистрация нервного волокна, нервной клетки с апостериорным исследованием восстановленного изображения позволяет обойти эту трудность. В качестве примера получения такой информации на рис. 2 представлены восстановленные с одной голограммы изображения различных участков нервного волокна и интерферограммы тех же участков.

Полученные по интерферограмме фазовые сдвиги отражают структуру мягкотного нервного волокна и происходящие в нем изменения. На обоих сним-

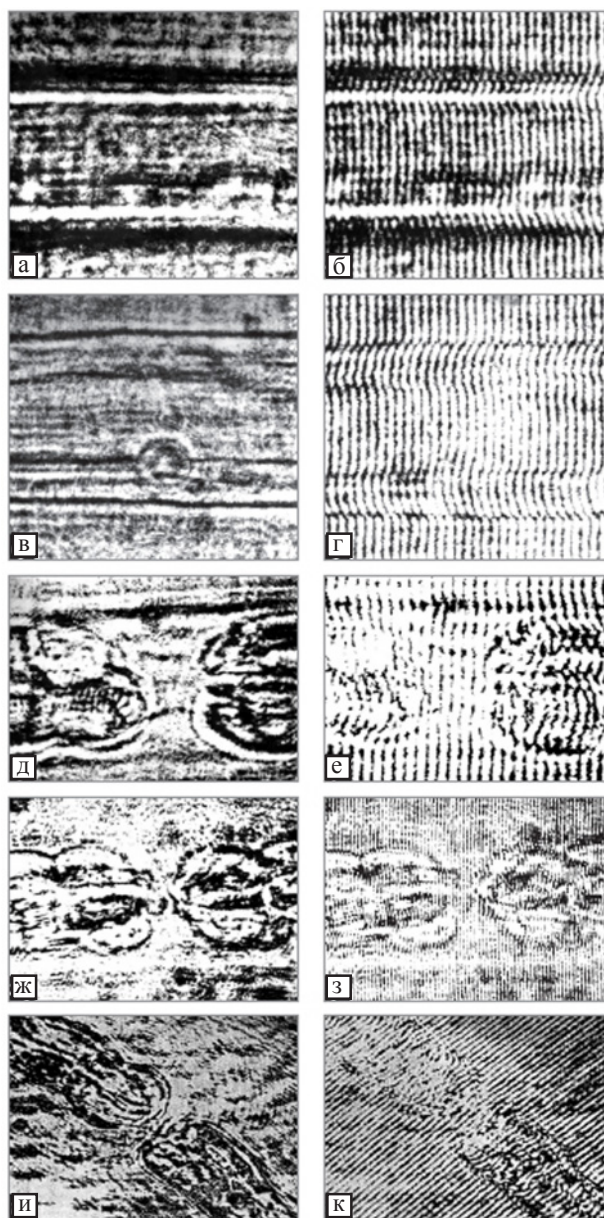


Рис. 2.

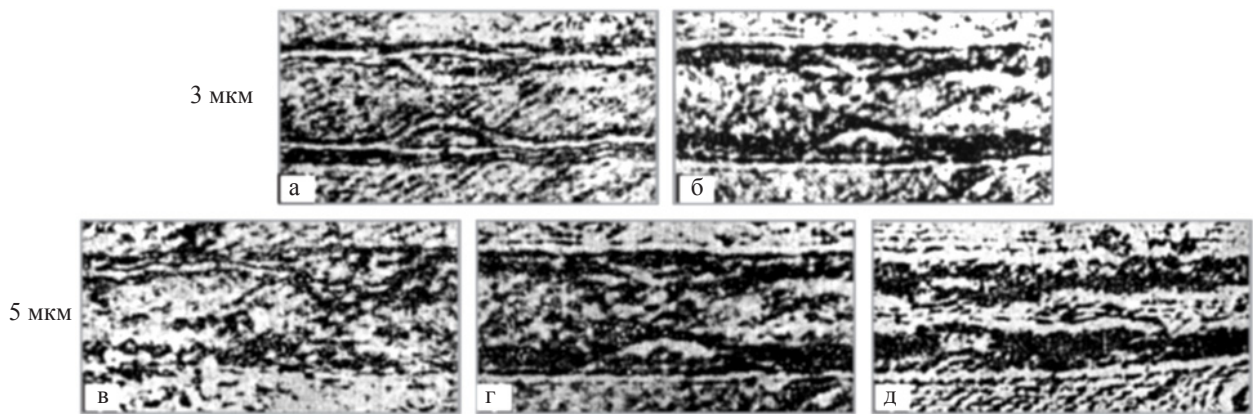


Рис. 3.

ках отчетливо наблюдаются миелиновая оболочка и вариации ее формы. В центральном участке нервного волокна располагается перикарион шванновской клетки, включающей в себя ядрышко. Из интерферограммы видно, что наибольший сдвиг полос наблюдается в осевой области волокна и миелиновой оболочке. Это смещение полос обусловлено цилиндрической формой волокна и значительно большим, по сравнению с окружающим раствором, показателем преломления липопротеидных структур миелиновой оболочки.

На восстановленном с голограммы изображении (рис. 2д, ж, и) наблюдается щель перехвата Ранвье, луковицы перехвата и их продольные складки. Сдвиги полос, соответствующие (рис. 2е, з, к), на интерферограмме связаны с названными выше структурами перехвата. Так, не имеющему плотных структур аксону в области щели соответствует минимальное возмущение интерференционных полос, тогда как сравнительно плотные миелиновые оболочки луковиц перехвата и их складки отчетливо выявляются на интерферограмме.

На рис. 3 показаны различные по глубине сечения объемного изображения нервного волокна, полученные путем последовательной перефокусировки на стадии восстановления изображения голограммой. Глубина резкости (5 мкм) восстанавливаемого с голограммы изображения превышает в 3–5 раз такую при фотографической записи.

Работы [6, 7] посвящены развитию и усовершенствованию голографических методик прижизненного исследования нервных волокон с использованием режимов их ритмической электростимуляции и единичных актов возбуждения. Разработанная для этих целей оптическая камера (рис. 4а) позволяла проводить голографические исследования с одновременным электрофизиологическим контролем (рис. 4б), что дало возможность как следить за прижизненным состоянием нервного волокна, так и

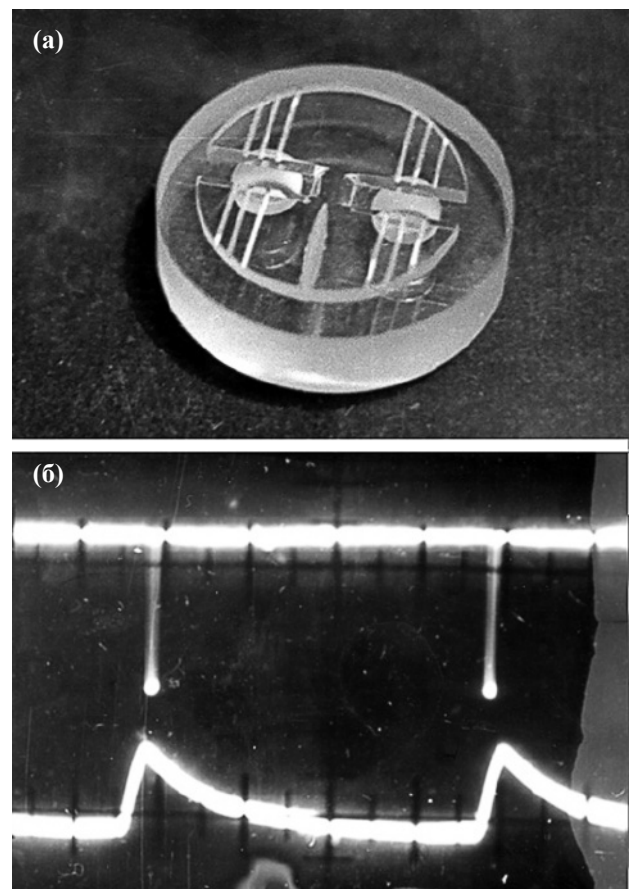


Рис. 4.

управлять процессом синхронизации съема данных обоими методами.

На рис. 5 представлены голографический микроскоп и схема его работы.

Голографический интерференционный микроскоп: Размер регистрируемых объектов – от 1 мкм до 3 мм. Время регистрации голограмм:

- при работе с непрерывным лазером ЛГ-38 – 5×10^{-2} –30 с;
- при работе с импульсным лазером на рубине – 3×10^{-8} с.

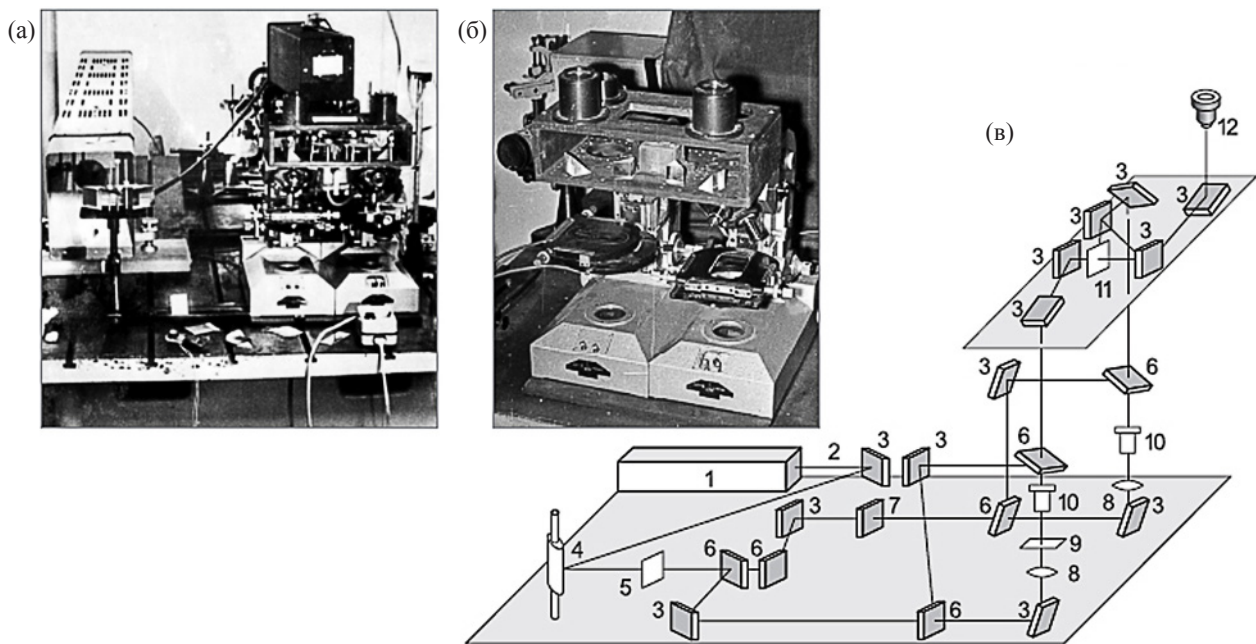


Рис. 5. Фото (а, б) и схема (в) голографического интерференционного микроскопа для работы в проходящем и отраженном свете: 1 – лазер; 2 – луч лазера; 3 – “глухое зеркало”; 4 – электромеханический модулятор; 5 – диафрагма; 6 – полупрозрачное зеркало; 7 – четвертьволновая пластинка; 8 – конденсор; 9 – предметный столик; 10 – объектив; 11 – голограмма; 12 – окуляр.

Время регистрации интерферограмм в реальном времени при использовании стробирующих импульсов со скважностью 100 – 1–10 с.

Максимальная частота стробирования – 5 кГц.

Предельное увеличение – $1800\times$.

Минимальный временной интервал между экспозициями в двухэкспозиционной интерферометрии – 1, 8×10^{-4} с.

Используемые длины волн:

- ЛГ-38 (гелий-неоновый лазер) – 632,8 нм;
- “Игла 4М” (аргоновый лазер) – 514,5 нм; 472,2 нм;
- рубиновый лазер – 694,3 нм.

Выходная мощность:

- ЛГ-38 – 40 МВт;
- энергия излучения рубинового лазера – 0,4–1,5 Дж;
- длина когерентности излучения ЛГ-38 в одномодовом режиме – 20 см.

К микроскопу была разработана специальная приставка, позволяющая реализовать в исследованиях метод во встречных пучках, метод с наклонным опорным пучком, метод сфокусированного изображения и т. д. В этом случае ведется голографирование изображения, а не самого микрообъекта. В оптической схеме микроскопа использовались стандартные микрообъективы $10\times$, $40\times$, $90\times$ (масляная иммерсия) и окуляры $5\times$, $7\times$, $15\times$, $20\times$, что позволяло варьировать увеличение в пределах 50– $1800\times$. Время экспозиции

голограммы зависело от увеличения используемых на стадии записи объективов и составляло для объективов $10\times$ – 0,5 сек, $40\times$ – 6 сек, $90\times$ – 20 сек. Освещение объекта подфокусированным лазерным пучком позволяло значительно повысить яркость предметного пучка. При этом время экспонирования голограммы составляло 3–5 сек (объектив $90\times$).

Оптимальное соотношение интенсивности интерферирующих пучков 1:1 при различных увеличениях достигалось ослаблением опорного пучка с помощью нейтральных клиновых фильтров и поляризаторов. Время экспонирования голограмм управлялось электромеханическим затвором. Для записи голограмм использовались фотопластинки ЛОИ-2, ПЭ-2. После экспонирования фотопластинки обрабатывались в проявителе ГП-2 при температуре $29 \pm 0,5$ С, промывались в дистиллированной воде и закреплялись. При проведении исследований в реальном времени обработка фотопластинок производилась на месте записи с помощью специальной кюветы, что обеспечивало стабильность их первоначального положения. Время проявления 8 мин. Интерферограммы регистрировались на пленку КН-2.

Голографическая установка была смонтирована на плите, защищенной от влияния вибраций с помощью пневматической подушки.

Электрофизиологический метод [8], основанный на регистрации электрических потенциалов дей-

ствия, – это один из традиционных методов исследования возбудимых структур, таких как нервная ткань (волокна, клетки и т. д.). Являясь показателем деятельности нервного волокна или клетки, эти потенциалы несут информацию лишь об изменении ионных потоков, не давая локальных данных о состоянии структуры клетки или волокна. В этих экспериментах электрофизиологическая часть предназначена для контроля жизнедеятельности нервного волокна и содержит электростимулятор ЭСУ-2, специальную камеру для размещения волокна, осциллографы для контроля, усилитель биопотенциалов.

Камера (3) (см. рис. 6а) представляет собой устройство, обеспечивающее фиксацию исследуемого микрообъекта, подачу перфузионного раствора к нему и имеет оптическую поверхность, через которую ведется лазерное зондирование нервного волокна. Конструкция камеры предусматривала стимуля-

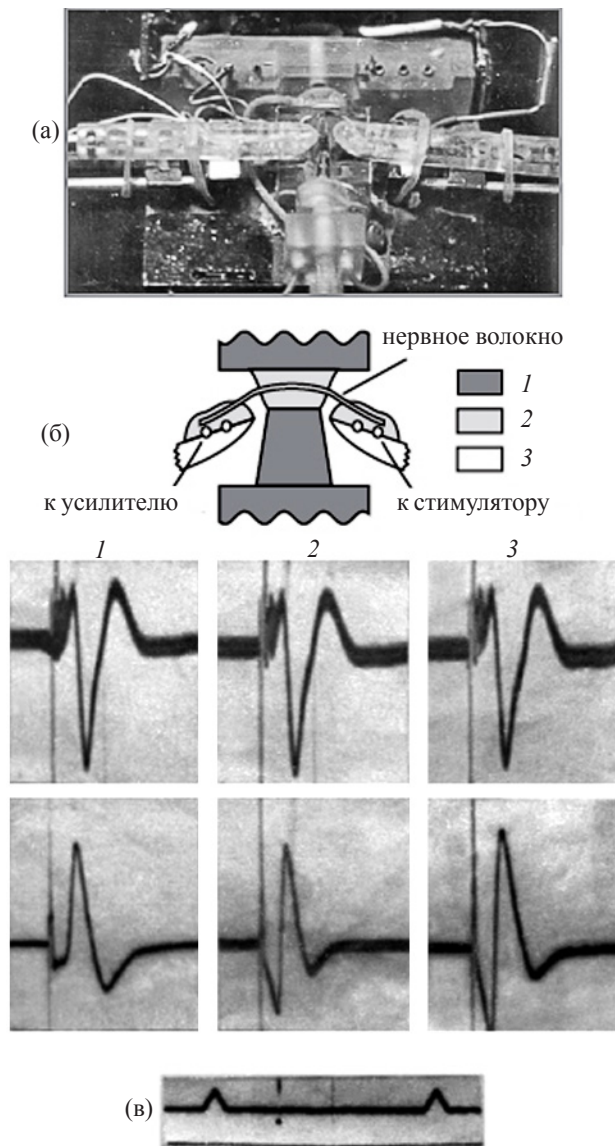


Рис. 6.

цию нервного волокна и отведение потенциалов действия (рис. 6б) по методу воздушных мостиков Тасаки [3]. Для сканирования изготовлено устройство на пьезокерамическом элементе, размещаемое на предметном столике микроскопа, позволяющее смещать исследуемый препарат на расстояние до 30 мкм с регулируемым шагом (от 0,5 мкм и выше). Переживающий препарат мягкотного нервного волокна готовился путем расщепления седалищного нерва лягушки с помощью вольфрамовых игл. В зависимости от требований эксперимента волокно помещалось в физиологический раствор Рингера ($n = 1,3337$), силиконовое масло ($n = 1,4057$) и вазелиновое масло ($n = 1,4805$). Функциональное состояние нервного волокна, используемого в экспериментах, оценивалось по его способности генерировать стабильный потенциал действия в ответ на электрическое раздражение прямоугольными импульсами тока длительностью 0,1 мс и частотой 1 Гц. При получении двухэкспозиционных голографических интерферограмм в полосах бесконечной ширины первая экспозиция соответствовала внесению в предметный пучок препарата. Во время второй экспозиции объект отсутствовал. Интерферограммы в полосах конечной ширины формировались введением во время первой экспозиции в предметный пучок стеклянного клина 3° , 5° (период полос при этом составлял 0,4–0,2 мкм). Для записи дифференциальных интерферограмм на одну голограмму записывались два состояния одного и того же объекта, разделенные некоторым временным интервалом.

Для изучения структурных изменений нервного волокна в режиме ритмической стимуляции использован стробоголографический метод (рис. 1).

В этом случае между лазером непрерывного действия и светоделителем размещался стробоскоп с системой синхронизации. Запись голограмм носит накопительный характер. Для микрообъектов типа нервного волокна, свойства которого обратимы для частот возбуждения 100 Гц, можно осуществить запись голограмм набором лазерных синхронизированных с определенной фазой возбуждения импульсов низкой интенсивности. Для регистрации голографических интерферограмм в различных фазах возбуждения использовался стробоскоп с системой синхронизации, включающей в себя блок задержки. Излучение лазера после стробоскопа имело длительность 1 мс, с частотой 100 Гц. Одновременно с освещением объекта через фотодиод запускалась линия задержки (12). Контроль за формой и длительностью светового импульса осуществлялся при помощи фотодиода ФА-27А (16) и двухлучевого осциллографа (15) (рис. 1). Задержанный импульс управлял электростимулятором (13) таким

образом, что потенциал действия приходил в поле зрения микроскопа синхронно с записывающим голограмму излучением. Электростимулятор периодически посылал стимулирующий пикообразный импульс на нервное волокно. Изменение времени задержки позволяло сканировать фазы возбуждения нервного волокна. Для контроля синхронизации нервный импульс с помощью микроэлектродов и усилителя (14), а также сигнал от фотодиода отводились на осциллограф (15). Также обрабатывались режимы записи голографических интерферограмм при единичном акте возбуждения нервного волокна с использованием в качестве источника излучения лазера на рубине, генерирующего сдвоенный моноимпульс с регулируемым интервалом (694 нм, 0,5 Дж). Это излучение с помощью нейтральных фильтров ослаблялось и заводилось в схему голографического микроскопа, где была размещена камера (3) с исследуемым объектом – изолированным нервным волокном. Синхроимпульс от ЭСУ-2 запускал блок накачки рубинового лазера. Запускающий импульс стимуляции возбуждал нервное волокно таким образом, что момент записи голограмм излучением этого лазера совпадал со временем проведения по волокну потенциала действия. Время задержки обеспечивало голографическую регистрацию нервного волокна в различных состояниях возбуждения. Однако полученные для определенных фаз возбуждения нервного волокна голографические интерферограммы позволили выявить в нем незначительные структурно-функциональные изменения (полезный сигнал был в пределах ошибки измерений). Оптимизация условий эксперимента и регистрации интерферограмм по максимальному фазовому набегу на возбуждение нервного волокна может быть реализована при использовании автоматизированной системы, которая позволит снизить трудоемкость обработки и расшифровки интерферограмм, увеличит точность и скорость измерений, в частности, распределения показателя преломления нервного волокна, величины деформаций нервного волокна при распространении по нему импульса возбуждения, пульсаций нейрона и т. д. Повышение качества интерференционных полос (с контрастом и с возможностью точного определения центра полосы) может быть достигнуто при использовании устройства усреднения когерентных шумов.

Наиболее эффективной на данном этапе исследований оказалась запись голограмм в реальном масштабе времени. Для записи изображения нервного волокна в предметном пучке использовался 90° (масляная иммерсия) объектив. В этом случае первоначально на голограмму записывалась волна сравнения, прошедшая все элементы оптической схемы

без объекта. Затем помещалось нервное волокно и освещалось плоской волной, которая за объективом трансформируется в сферическую. В результате интерференции восстановленной сферической волны и волны, имеющей фазовые возмущения, внесенные объектом, образуется система интерференционных полос. Для получения полос конечной ширины изменялся угол падения восстанавливающей волны на голограмму. Если учесть, что расстояние между центрами сферических волн значительно меньше их радиуса кривизны в области интерференции, то полосы можно считать практически прямыми. Если система координат расположена таким образом, что z – оптическая ось голографического интерференционного микроскопа, y – ось симметрии объекта, то поворот голограммы вокруг оси x на небольшой угол смещает центр восстановленной сферической волны вдоль оси y . В этом случае уравнение темных полос имеет вид [9]:

$$\frac{\delta(x, y)}{2\pi} = \frac{y - y_m}{T}, \quad (1)$$

где $\delta(x, y)$ – фазовое возмущение, вносимое волокном; T – период интерференционной картины; $y - y_m$ – отклонение интерференционной полосы.

Фазовое возмущение $\delta(x, y)$ в плоскости непосредственно за волокном имеет вид:

$$\delta(x, y) = \delta(x) = 2k \int_0^{\sqrt{1-x^2}} \Delta n(x, z) dz,$$

где $k = 2\pi/\lambda$, λ – длина волны; предполагается, что объект имеет аксиальную симметрию и освещается плоской волной. Нервное волокно с хорошей степенью точности можно считать осесимметричным объектом.

На интерферограмме легко идентифицировать край волокна и другие его области, используя для установления соответствия координат его изображение. В любой $z = z_p$ плоскости

$$\delta(x_p) = \delta\left(\frac{f}{z_p} x\right). \quad (2)$$

Множитель f/z_p представляет собой изменение масштаба в плоскости наблюдения $z = z_p$ относительно плоскости предмета. Нормируя в плоскости наблюдения координаты таким образом, чтобы радиус изображения волокна был равен 1, и производя замену в (2) переменных $x = r \cos \varphi$, $z = r \sin \varphi$ с учетом, что $\Delta n = n(r) - n_0$, уравнение (1) можно записать:

$$\frac{2R_0}{\lambda} \int_x^1 \frac{\Delta n(r') r' dr'}{\sqrt{(r')^2 - x^2}} = \frac{y - y_m}{T}, \quad (3)$$

известное как уравнение Абеля (r' – радиус волокна). Формально обращение этого уравнения имеет вид:

$$\Delta n(r) = -\frac{\lambda}{\pi TR_0} \int_r^1 \frac{(y - y_m)'_x dx'}{\sqrt{(x')^2 - r^2}}. \quad (4)$$

В реальных условиях отклонение $y - y_m$ измеряется с ошибкой, которая может иметь как систематический, так и случайный характер. В этом случае производная $(y - y_m)'$ может не существовать. На практике решение, рассчитываемое по формуле (4), носит сильно осциллирующий характер. Тем не менее, можно получить регуляризованное решение этой некорректно поставленной задачи, если воспользоваться приближением экспериментальных данных сглаживающими кубическим сплайнами. Задача приближения экспериментальных данных $(y - y_m)$ заключается в построении по исходным данным функции $S(x)$, приближающей функцию $y - y_m$. Сглаживающий кубический сплайн $S_{n,\alpha}(x)$ определяется как решение вариационной задачи:

$$\Phi_\alpha(S_{n,\alpha}(x)) = \inf \Phi_\alpha(S(x)), \quad S(x) \in C_{[0,1]}^2,$$

где

$$\Phi_\alpha = \alpha \int_0^1 (S''(x))^2 dx + \sum_{i=1}^n p_i^{-1} ((y - y_m) - S(x_i))^2 \quad (5)$$

и зависит от параметра сглаживания α .

Для выбора параметра сглаживания использовались критерии оптимальности приближения экспериментальной информации, полученный в [10]. Производная $S'_{n,\alpha}$ в этом случае непрерывна, и вычисления тогда сводятся к суммированию интегралов вида:

$$\int_{x_i}^{x_{i+1}} (x - x_i)' (x_i^2 - r^2)^{-1/2} dx, \quad (6)$$

где x_i – координата отклонения $(y - y_m)$, $l = 0, 1, 2$ – число проводимых измерений. Подобная схема не использует квадратурные формулы, которые вносят дополнительную погрешность при обращении уравнения Абеля [11]. Такой алгоритм был реализован в виде пакета подпрограммы на языке Фортран-IV. Полученные интерферограммы фотометрировались на микрофотометре MPV-2 фирмы "Leitz" и обрабатывались на ЭВМ БЭСМ-6. Восстановление модельных функций производится с точностью до 10^{-3} .

Для оценки ошибок проведено исследование распределения показателя преломления стеклянного капилляра, заполненного вазелиновым маслом ($R_0 = 75$ мкм). Полученные данные согласуются с известными с точностью до 10^{-3} , следует, однако, отметить, что расчет аналогичной интерференционной картины для объектов радиусом 5 мкм понизит точность до $\sim 1,5 \times 10^{-2}$.

С целью повышения чувствительности измерений методом реального времени разработано и изготовлено устройство, содержащее фотоумножитель

с аналоговым интегратором на прецизионных емкостях, которое при расположении в плоскости регистрации голографических интерферограмм ведет накопление полезного сигнала по набору синхронизированных с определенной фазой возбуждения импульсов. Исследования профиля показателя преломления нервных волокон в прижизненном состоянии проведено впервые (рис. 7).

На рис. 8 представлены полученные в режиме ритмической стимуляции интерферограммы интернодальных участков нервных волокон и результаты их расшифровки. Восстановленные изображения нервных волокон наблюдались с увеличением до $1800\times$. Было проведено исследование радиального распределения показателя преломления как миелинизированного нервного волокна, так и безмякотного нервного волокна в прижизненном состоянии. Результаты, представленные на рис. 8, получены для разных миелинизированных волокон.

Характер зависимости $n(r)$ интернодального участка миелинизированного нервного волокна аналогичен профилю трубчатых оптических волноводов [12], это позволяет предположить наличие волноводных свойств миелиновой оболочки, а возможно, и самого аксона. Полученные данные могут явиться исходной предпосылкой в выявлении механизма дистанционных межклеточных взаимодействий посредством излучения. В связи с этим следует упомянуть работу [16], в которой показано, что свет проводится по вытянутым клеткам от одних

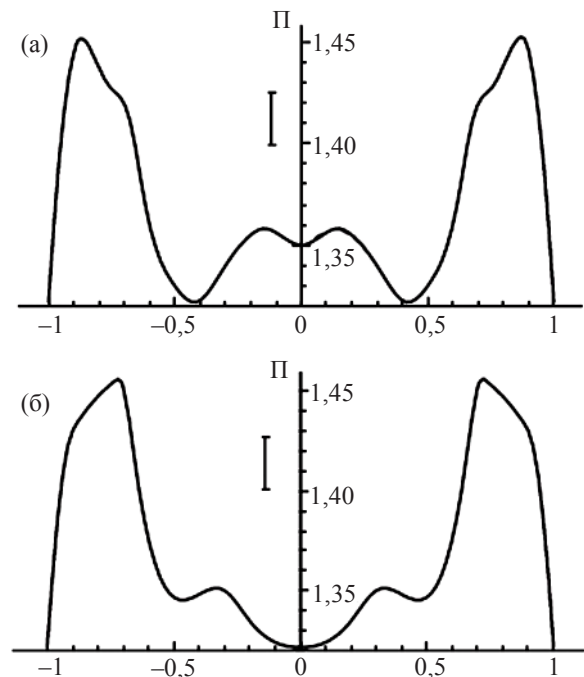


Рис. 7.

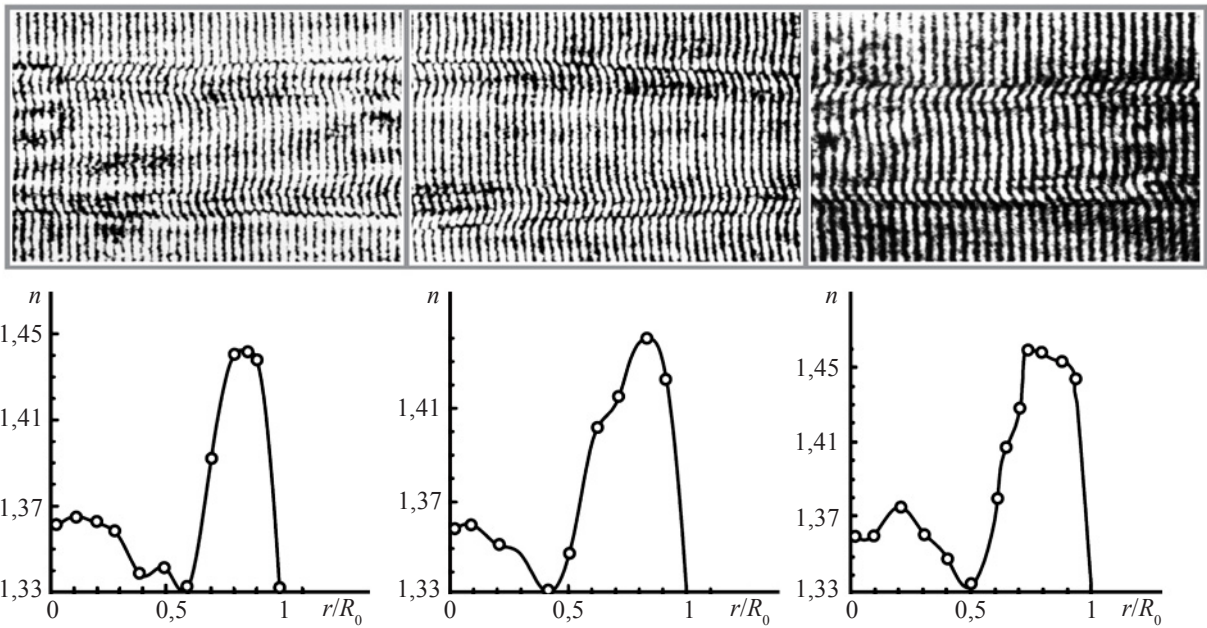


Рис. 8. Интерферограммы и рассчитанные по ним показатели преломления миелинизированных нервных волокон. Стрелкой указаны сечения, для которых производился расчет.

частей растения к другим и передаваемая таким образом информация играет важную роль в развитии и регуляции жизнедеятельности растения. Сравнительно высокий для биологических структур показатель преломления мякотной оболочки нервного волокна ($1,44 \pm 0,01$), полученный экспериментально, согласуется с морфологическими данными о плотной упаковке белково-липидных мембран этой структуры [13]. Как видно из рис. 9, показатель преломления аксоплазмы на оси волокна несколько больше, чем на участках непосредственно под миелиновой оболочкой. Таким образом, методом голографической интерференционной микроскопии проведено исследование оптических свойств миелинизированного нервного волокна. Получены интерферограммы волокон диаметром 10 мкм с пространственным разрешением лучше 1 мкм. Построены профили показателя преломления нервных волокон (средний показатель преломления аксона составляет 1,35, мякотной оболочки – 1,44). Последнее указывает на наличие волноводных свойств миелиновой оболочки и осевого цилиндра (аксона). Установлен также профиль показателя преломления безмякотных нервных волокон. С целью сравнения получаемых результатов исследование проводилось также с помощью метода фокусировки, применяемого для изучения световодов [14]. Объектом исследования служили выросшие в диссоциированной культуре симпатического ганглия отростки нервных волокон [15].

Адаптация метода фокусировки к такому уникальному объекту связана с рядом трудностей: ма-

лые размеры волокон (1–5 мкм), необходимость подбора иммерсии. Иммерсионная жидкость имела показатель преломления, равный показателю преломления на краю волокна. Подбор иммерсии производился сменой физиологических растворов с $n_2 = 1,334–1,380$ в простой камере (рис. 10а), где размещался препарат. Предварительные исследования показали отсутствие существенного поглощения нервного волокна (меньше 6%). Если пока-

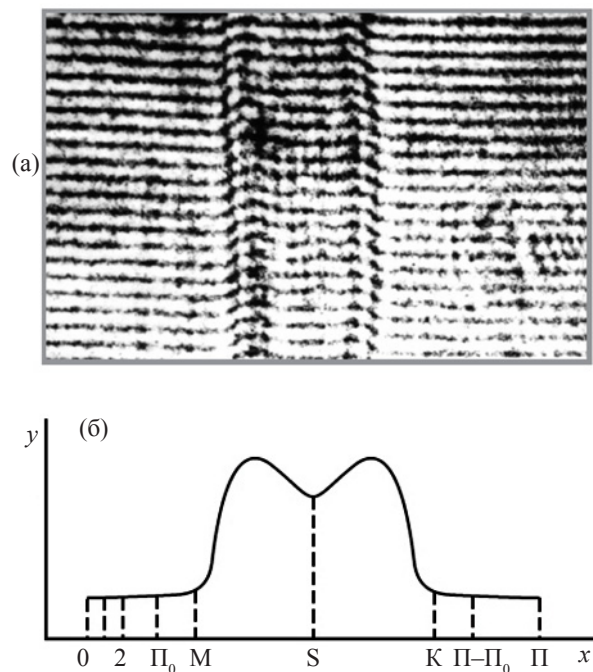


Рис. 9.

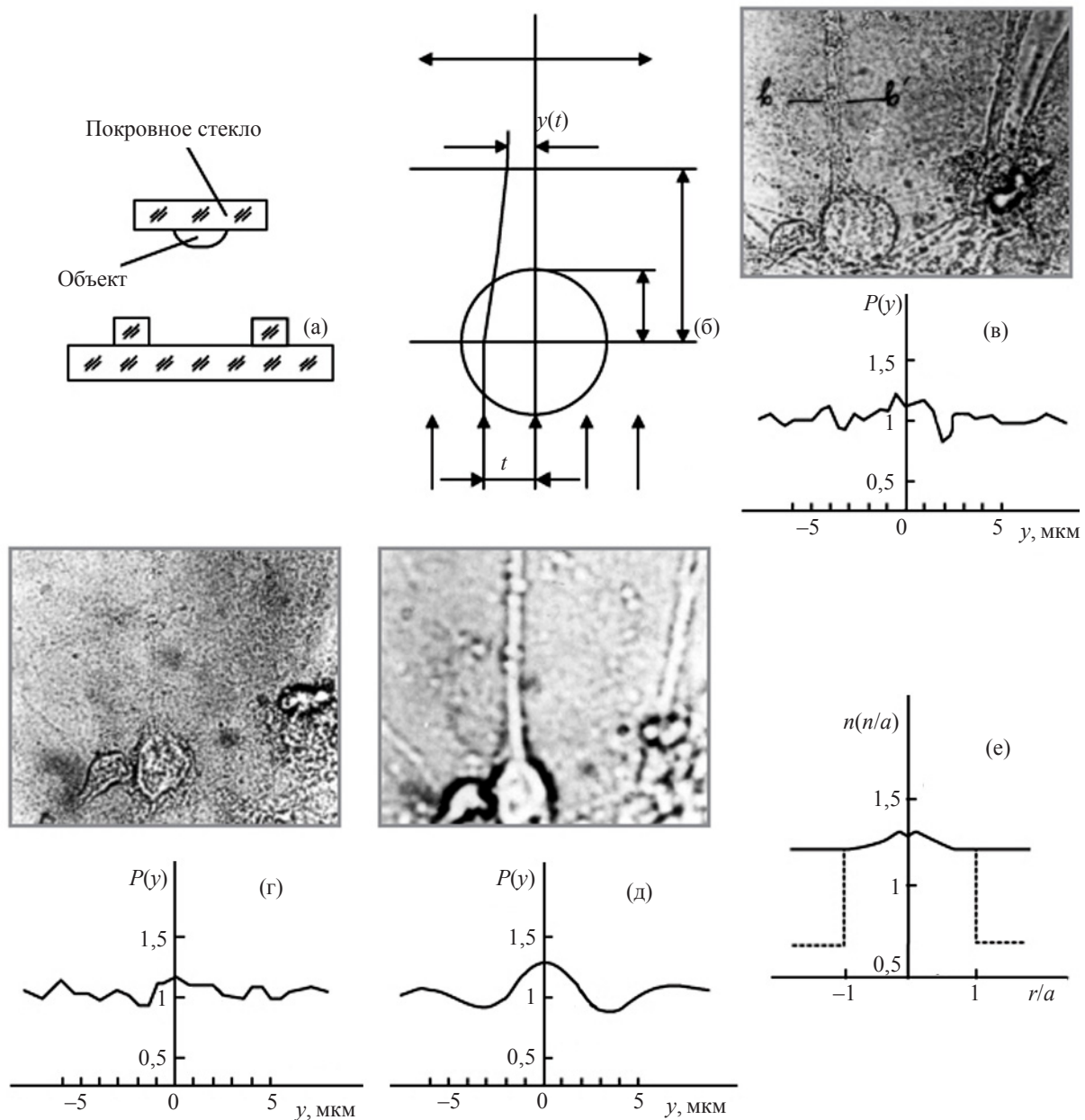


Рис. 10.

затель преломления волокна имеет радиальную зависимость, $n = n(r)$, то оно будет работать, как цилиндрическая линза. Измеряя распределение интенсивности $P(y)$ в плоскости за волокном (рис. 10в), можно рассчитать профиль показателя преломления:

$$n(r) - n_2 = \frac{n_2}{\pi L} \int_0^{\infty} \frac{t - y(t)}{\sqrt{t^2 - r_2^2}} dt. \quad (7)$$

Функция $y(t)$ находится как обратная к функции:

$$t(y) = \int_0^y P(y') dy'. \quad (8)$$

Точность подбора иммерсии составляла 0,005.

На рис. 10в показана фотография клетки в физиологическом растворе с показателем преломления 1,334, а на рис. 10г – в среде с $n = 1,370$, где волокно менее заметно. Наблюдения в плоскости $L = 20$ мкм показали, что отросток нервной клетки (рис. 10д) обладает фокусирующими свойствами. Распределение интенсивности вдоль линии $b-b'$ приведено в нижней части рис. 10д. Соответствующее распределение показателя преломления показано на рис. 10е.

Для оценки преломляющих свойств среды, окружающей волокно, был измерен показатель преломления сыворотки крысы $n = 1,3484$ как возможного аналога межклеточной жидкости. Имея незначительное поглощение и квазиступенчатый показатель преломления, безмякотное нервное волокно,

по-видимому, может быть представлено как волновод, характеризующийся безразмерным параметром

$$V = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \approx 6,3, \quad (9)$$

где n_1 – показатель преломления на оси волокна, n_2 – показатель преломления иммерсии, λ – длина волны используемого излучения. В этой связи живой интерес вызывают опубликованные работы по изучению волноводного механизма распространения света в растительных тканях (Мандолли и др.) [16] и фоторецепторах [17].

В заключение хочу поблагодарить И.В. Мархвиду, А.В. Горошкова, Л.Е. Батай за помощь, оказанную при проведении данных исследований, а также А.С. Рубанова, И.П. Антонова, В.Н. Калюнова за участие в обсуждении полученных результатов.

Литература

1. *Tasaki I., Iwasa K., Upsala I.* // J/Med. Sci. 1980. vol. 85, № 3, p. 211.
2. *Tasaki I., Iwasa K.* // Jap-J. Physiol. 1982. vol. 32, p. 69.
3. *Тасаки И.* // Проведение нервного импульса. М.: 1957.
4. *Танин Л.В., Горошков А.В., Недзьведь Г.К.* В сб.: Периферическая нервная система. Минск; Наука и техника, 1981, выпуск 4, с. 76–88.
5. *Аликевич Л.Е., Горошков А.В., Рубанов А.С., Танин Л.В.* Тезисы третьей Всесоюзной конференции по голографии. Ульяновск, 1978, с. 105–106.
6. *Аликевич Л.Е., Горошков А.В., Рубанов А.С., Танин Л.В.* Весці АН БССР, Сер. біял. навук, 1979, № 6, с. 118–122.
7. *Antonov I.P., Goroshkov A.V., Kalynov V.N., Markhvida I.V., Rubanov A.S., Tanin L.V.* Proceedings of the International Conference on Holographic Data Non-Destructive Testings, W17. Dubrovnik, Yugoslavia, 1982 г., p. 1–6. И.П. Антонов, А.В. Горошков, В.Н. Калюнов, И.В. Мархвида, А.С. Рубанов, Л.В. Танин. Журнал прикладной спектроскопии, 1983 г., том XXXIX, выпуск 1, с. 103–106.
8. *Лакомкин А.И., Мягков И.Ф.* Электрофизиология. Высшая школа, М., 1977.
9. Оптическая голография. Практические применения / Под ред. В.М. Гинзбург, Б.М. Степанова. М.: Сов. радио, 1978, с. 237.
10. *Воскобойников Ю.Е.* В сб. Алгоритмы обработки и средства автоматизации теплофизического эксперимента, Новосибирск, Ин-т теплофизики 1978, с. 154.
11. *Воскобойников Ю.Е.* В сб. Инверсия Абеля и ее обобщения. Новосибирск, Ин-т теплофизики, 1978, с. 208.
12. *Унгер Х.Г.* Планарные и волоконные оптические волноводы. М., 1980, 656 с.
13. *Finea I.B.* Int. Rev. Cyt. 1961, vol. 12, p. 303–309.
14. *Marcuse D.* Appl. Opt., 1979, vol. 18, №1, p 9–14.
15. *Вільнер Б.Я., Лушчыцкая Н.І.* Весці АН БССР, Сер. Біял. 1982, № 3, с. 71–76.
16. *Мандолли Д.Ф., Бриггс У.Р.* // “В мире науки”, 1984, № 10, с. 66–75.
17. *Грибакин Ф.Г.* // Механизмы фоторецепции насекомых. Л., 1981.

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ РЕГИСТРИРУЮЩИЕ СРЕДЫ: ПРИМЕНЕНИЕ В ГОЛОГРАФИИ

В. А. БАРАЧЕВСКИЙ, канд. физ.-мат. наук

Центр фотохимии Российской академии наук, г. Москва

E-mail: barva@photonics.ru

Представлен обзор результатов исследований в области разработки светочувствительных регистрирующих сред, выполненных в 2000–2006 гг. Обращается внимание на успехи разработки фотополимеризующихся сред для архивной и фотоанизатропных органических сред для оперативной 3D голографической оптической памяти. Проанализированы успехи в области создания сред для изготовления голографических оптических элементов. Отмечено, что ранее созданный ассортимент галогенидосеребряных и несеребряных регистрирующих сред в основном удовлетворяет потребности изобразительной голографии.

1. Введение

Основой развития голографии, наряду с совершенствованием лазерной техники и оптических систем формирования голограмм, являются светочувствительные регистрирующие среды. По этой причине академик Ю.Н. Денисюк с самого начала придавал особое значение регистрирующим средам, благодаря чему появились первые отечественные мало рассеивающие свет эмульсионные слои [1], на основе которых впоследствии были разработаны высокоразрешающие галогенидосеребряные фотопластинки ЛОИ-1 и ЛОИ-2 для голографии [2]. В дальнейшем он поддерживал разработку несеребряных голографических сред для регистрации глубоких голограмм, в первую очередь, реоксана [3] и слоев бихромированной желатины, пригодных для записи глубоких голограмм [4].

Данный обзор представляет обзор результатов работ, опубликованных после 2000 г., и является продолжением анализа, выполненного ранее [5] в трех основных направлениях применения светочувствительных регистрирующих сред, а именно, изобразительная голография, фототехнология изготовления голографических оптических элементов (ГОЭ) и информационные фототехнологии.

Во всех трех направлениях применения наибольший интерес представляют фоторефрактивные материалы различного типа [6, 7].

2. Регистрирующие среды для изобразительной голографии

Развитие исследований в этой области голографии определяется ограниченными возможностями применения изобразительной голографии и большим научным заданием, достигнутым в первые десятилетия развития голографии. К настоящему времени создан большой ассортимент светочувстви-

тельных высокоразрешающих голографических материалов, в том числе на основе галогенидов серебра (ГС), бихромированной желатины, фотополимеризующихся композиций [5]. Созданный ассортимент регистрирующих сред этого типа оказался достаточным для удовлетворения потребностей, ограниченных, в основном, копированием музейных ценностей, изготовлением портретов и созданием произведений арт-искусства.

В последние годы проводилось сравнительное исследование свойств ГС сред различного типа, в результате которого получил широкую международную известность фотоматериал отечественного производства ПФГ-1 [8]. По сравнению с известным ГС фотоматериалом Agfa 8E75 он обеспечивает получение голограмм с более высокой дифракционной эффективностью (ДЭ). После процесса отбеливания голограммы ДЭ зарегистрированных голограмм достигает величины ДЭ = 70% [9].

Недавно разработан новый ГС фотоматериал DESA, получаемый с использованием ультрамелких нанокристаллов галогенида серебра (диаметр 15 нм) методом послойного осаждения компонентов [10]. Слой толщиной от 5 до 7,5 мкм обеспечивал регистрацию голограмм с разрешением $R = 8000 \text{ мм}^{-1}$ излучением He-Ne-лазера (632,8 нм). Светочувствительность составляла $S^{-1} = 80\text{--}100 \text{ мкДж/см}^2$.

Галогенидосеребряные фотоматериалы остаются основными регистрирующими средами для цветной изобразительной голографии [11]. В настоящее время наиболее доступной голографической средой является отечественный ГС фотоматериал РПФГ-03с с эмульсионным слоем толщиной 7 мкм, содержащим микрокристаллы размером 12–20 нм. Разрешающая способность составляет $R = 10\,000 \text{ мм}^{-1}$, а светочувствительность – $S^{-1} = (1,0\text{--}1,5) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$ в голубой области, $(1,2\text{--}1,6) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$ в зеленой области и $(0,8\text{--}1,2) \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$ в красной области спектра. Для регистрации цветных голограмм высокого

качества разработана также ГС эмульсия BBVPan [12]. При использовании трех лазеров с длинами волн 442, 532 и 632,8 нм в этой среде можно записывать голограммы с одинаковой ДЭ = 52% на всех длинах волн без существенного спектрального сдвига. Для цветной голографии разработаны слои бихромированной желатины с панхроматической светочувствительностью $S^{-1} = 30$ мДж/см² [13].

Основные направления совершенствования ГС фотоматериалов направлены на оптимизацию их свойств в части повышения величины ДЭ регистрируемых голограмм и снижения уровня шумов. В связи с этим был разработан способ регалогенирования без использования стадии фиксации изображения, обеспечивающий снижение усадки фотоэмульсий [8, 9, 14]. Установлено, что на величину ДЭ влияет концентрация КВг в отбеливающем растворе. Она может достигать величины ДЭ = 87% [14]. Величина ДЭ зависит от чистоты карбоната натрия, используемого в проявителе [15]. В результате исследования механизма образования изображения, регистрируемого в ГС фотоматериале BB 640 при проявлении высококонтрастным проявителем D 8, удалось оптимизировать состав регистрирующей среды [16]. Для этого фотоматериала был отработан и процесс отбеливания [17]. В результате сравнительного исследования ГС фотоматериалов BB 640 и Agfa 8E75 установлено, что первый из них, созданный на основе ультрамелкозернистой эмульсии, позволяет регистрировать голограммы с более высокой ДЭ, низкими параметрами поглощения и светорассеяния.

За счет оптимизации размера AgHal микрокристаллов удалось улучшить характеристики ГС фотоматериалов при записи голограмм импульсным излучением [18]. Для определения нелинейностей голографической регистрации в ГС фотоматериале Agfa-Gevaert 8E75HD используется соотношение амплитуд модуляций высокого порядка и модуляции I порядка [19].

3. Регистрирующие среды для фототехнологии изготовления голографических оптических элементов

В голографии принято делить все ГОЭ на объемные и рельефные.

Для изготовления объемных ГОЭ используются различные светочувствительные регистрирующие среды, в том числе ГС фотоматериалы, слои бихромированной желатины, фотополимеризующиеся композиции и фотоанизотропные материалы.

Для улучшения дизайна и характеристик ГОЭ, изготовленных с использованием ГС фотоматериалов, всесторонне изучался комплекс нелинейно-

оптических свойств, контраст интерференционных полос и разрешающей способности [20].

Разработанные ГС фотоматериалы использованы для изготовления фотонных кристаллов [21], внеосевых сложных линз [22], параболических зеркал, которые являются основным элементом в беспроводных ИК системах коммутации [23].

Продолжаются исследования процессов регистрации голограмм в слоях бихромированной желатины в связи с проблемой их применения для изготовления ГОЭ [24, 25]. Введение в состав бихромированной желатины ванилина позволяет существенно повысить их устойчивость к влажности [24]. Эти среды обеспечивали регистрацию голограмм с ДЭ = 60% и разрешением $R = 1700$ мм⁻¹ излучением Ar-лазера (488 нм). Повышенной устойчивостью к влаге обладают слои бихромированной желатины, модифицированной глицерином [26]. Такие слои к тому же характеризуются высоким фотоиндуцированным изменением показателя преломления. Они использовались для изготовления диффузоров [27].

Наиболее широко используются слои желатины, сенсibilизированные галогенидами серебра [28–30]. Основным преимуществом этих слоев является высокая чувствительность к излучению видимого спектрального диапазона. Это упрощает процесс изготовления высококачественных ГОЭ большого формата. Для получения слоев желатины, сенсibilизированных галогенидами серебра, используются ГС фотоматериалы типа ПФГ-1 и BB 640 [31, 32], с помощью которых были получены пропускающие голограммы с ДЭ = 93% (ПФГ-1) и 90% (BB 640). Слои желатины, сенсibilизированные ГС, оказались наилучшими средами для регистрации голограмм с низкими пространственными частотами, получаемых компьютерным методом [33, 34].

Для получения ГОЭ могут быть использованы также слои бихромированного поливинилового спирта [35].

Особую значимость имеют объемные ГОЭ, для изготовления которых используются толстослойные регистрирующие среды толщиной до 3 мм [36]. Помимо слоев бихромированной желатины к числу таких толстослойных регистрирующих сред относятся светочувствительные полимеры, содержащие фенантренхинон, испытывающий необратимые фотохимические превращения, и допускающие диффузионное усиление голограмм [37–41]. В таких средах осуществляется пришивка продуктов фотохимической реакции фенантренхинона к полимерной матрице и последующая диффузия непрореагировавших молекул с образованием голограмм с высокой ДЭ, достигающей 90%. Вследствие фотообесцвечивания молекул фенантренхинона в про-

цессе регистрации голограмм активирующее излучение проникает в среду на большую глубину. В результате этого голограммы могут регистрироваться в слое толщиной до 10 мм, что обуславливает высокую угловую селективность процессов записи и считывания большого числа голограмм на одном и том же участке светочувствительного слоя. Дальнейшее совершенствование сред этого типа связывается с увеличением подвижности диффундирующих молекул и с исключением медленных составляющих диффузионного процесса, разрушающих голограммы [37]. В связи с этим предлагается заменить полимерную матрицу, а именно полиметилметакрилат (ПММА), на поликарбонат (ПК) [38].

ГОЭ, изготовленные с использованием сред этого типа, могут применяться для фильтрации лазерного излучения [42], в качестве спектральных селекторов [43], оптических фильтров со спектральным уплотнением [44].

Для изготовления объемных ГОЭ часто используются фотополимеризующиеся композиции (ФПК). Для этой цели создан ассортимент жидких ФПК с неполимеризующимися компонентами [45, 46]. Такие среды либо не требуют постэкспозиционной обработки, либо проявление и усиление голограмм достигается оптическим или термическим способом. Толщина среды может меняться от 10 до 1000 мкм. Ассортимент разработанных ФПК обеспечивает регистрацию голограмм излучением лазеров в диапазоне 350–670 нм со светочувствительностью в интервале $S^{-1} = 60\text{--}600$ мДж/см². Величина светочувствительности зависит от концентрации и природы нейтрального компонента. Такие среды использовались для создания диспергирующих ГОЭ, применяемых в резонаторах лазеров с перестраиваемой частотой [47].

Успешному применению ФПК для изготовления ГОЭ препятствует усадка слоев в процессе регистрации голограмм и термическая релаксация в процессе хранения, что приводит к искажению геометрических размеров ГОЭ и, следовательно, их оптических параметров. В связи с этим разрабатываются золь-гелевые среды на основе ФПК, вводимых в поры силикатного стекла [48–50]. Такие среды характеризуются высоким оптическим качеством, обеспечивают получение ГОЭ требуемых размеров. Величина ДЭ голограмм, регистрируемых в таких средах, может достигать 100% [51–53]. Термическая стабильность характеризуется изменением параметров голограмм на 5% через 6 месяцев. Усадку слоя удалось снизить путем введения в состав ФПК тетраметилфторсиликата. В результате удалось получить среды, обеспечивающие регистрацию голограмм с ДЭ = 93% при фотоиндуцированном изменении показателя преломления $\Delta n = 1,10^{-3}$. Свето-

чувствительность составляла $S = 5,10^{-3}$ см²/мДж, а угловая селективность достигала $\Delta\Theta = 0,0967^{\circ}$ [52]. Усадку слоя удалось существенно снизить путем введения в состав ФПК SiO₂- [54, 55] и TiO₂ [56] наночастиц. При использовании пиррометанового красителя в качестве фотосенсибилизатора удалось повысить величину светочувствительности сред этого типа [55].

Снижение усадки слоев ФПК может достигаться применением смешанных составов, обеспечивающих регистрацию голограмм за счет радикальной фотополимеризации алифатического мономера с диакрилоидной солью и 3-кетокumarином и постэкспозиционной катионной фотополимеризации бис-фенола с эпоксидом [57].

ФПК использовались для создания ГОЭ, предназначенных для применения в интерферометрии [58], изготовления призм [59], отражательных голографических дифракционных решеток (ГДР) [60], голографических фильтров со спектральным уплотнением [61].

В последние годы получило развитие новое направление в области применения голографического метода для фототехнологии получения оптических элементов – голографическая фотолитография [62]. Она обеспечивает высокое разрешение на большой площади, что делает ее весьма привлекательной для изготовления плоских дисплеев большого размера [62] и фотонных кристаллов [63–65]. Применение ФПК в голографической литографии отличается простотой, низкой стоимостью и совместимо со стандартной фотолитографической технологией.

Для изготовления Брэгговских фильтров, применяемых в волоконно-оптических линиях связи, использовались полимерные материалы на основе ПММА и фенантренхинона [66].

Объемные ГДР с ДЭ = 9% зарегистрированы в слоях стекол, допускающих фототравление [67], а также в стеклообразных светочувствительных слоях на основе 0,2[Sb(PO₃)₃]-0,85Sb₂O₃ [68].

Наряду с разработкой светочувствительных материалов для изготовления объемных ГОЭ продолжается совершенствование сред для получения рельефных ГОЭ. К таким средам относятся халькогенидные стеклообразные слои [69], в частности, пленки As–S–Se [70–72], As₂S₃ [71, 73]. Установлено, что наиболее стабильные рельефно-фазовые голограммы регистрировались в слоях As₂S₃ после предварительной термической обработки [73]. В пленках As–S–Se можно получать ГДР с периодом 0,15–1,00 [72]. С использованием халькогенидных стекол в качестве фоторезистов были изготовлены высококачественные мастер-голограммы, обеспечивающие изготовление полимерных копий

с пространственной частотой до $\nu = 6000 \text{ мм}^{-1}$ и ДЭ = 40% [74]. Обнаружено, что наибольшей светочувствительностью обладают пленки $\text{As}_{55}\text{Se}_{45}$ и $\text{As}_{60}\text{Se}_{40}$ с нестехиометрическим составом. Процесс регистрации голограмм в таких пленках связывается с фотополимеризацией стеклообразной системы [75].

Экспериментально доказана возможность формирования рельефно-фазовых голограмм в слоях VO_2 за счет лазерной абляции вещества [44].

Слои As–S–Se успешно используются для изготовления мастер-голограмм, обеспечивающих тиснение лейблов различного типа [71].

Для тех же целей применяются органические фоторезисты. Установлено, что в случае слоев на основе карбазолилалкилметакрилатных сополимеров, полиэпоксипропилкарбазола и тиоидометана (фотосенсибилизатор) добавление в состав фоторезиста фотохромного индолинового спиропирана обеспечивает повышение светочувствительности системы на 2,5–3,0 порядка [76]. Ее величина возрастает до $S^{-1} = 1,10^{-3} - 1,10^{-4} \text{ Дж/см}^2$. При этом регистрируются ГДР с ДЭ = 15–20% и пространственной частотой $\nu = 2000 \text{ мм}^{-1}$.

С использованием фоторезистов, содержащих азокрасители, предложен оригинальный способ регистрации поляризационных ГОЭ [77, 78]. Разработаны новые азо-содержащие полимеры, испытывающие фотосшивку. Они также пригодны для создания поляризационных ГДР [79–82].

Поверхностный рельеф, получаемый в слоях фоторезистов, может быть заполнен жидким кристаллом, что позволяет создавать электропереключаемые ГДР [5]. Аналогичные дифракционные переключатели были получены с использованием фотополимеризующихся жидких кристаллов (ЖК) [83]. Глубина рельефа ГДР, полученных в слоях на основе ЖК и ПММА со стирилпиридиниевыми боковыми фрагментами, достигала 15 нм, что составляло 15% от первоначальной толщины слоя [84].

При увеличении концентрации фотосшивающих реагентов в ФПК с введенными ЖК можно регистрировать голограммы с ДЭ = 95% при содержании ЖК 35% [85]. Такие среды были использованы для изготовления ГДР с переключаемой спектральной областью (голубая, зеленая, желтая, красная и ИК) путем простого изменения угла наклона решетки [86].

На основе азо-содержащих ЖК удалось получить ГДР для ввода и вывода излучения в полимерные слои [87]. Эффективность ввода–вывода составляла 1,1% для ТЕ моды лазерного излучения. При облучении УФ светом интенсивность выходящего света резко изменялась вследствие цис-транс фотополимеризации азобензольных фрагментов.

С использованием азобензол-содержащих полиэфиров методом поляризационной голографии были изготовлены ГОЭ (линзы, ГДР), чувствительные к поляризации падающего излучения [88].

4. Регистрирующие среды для информационных технологий

4.1. Среды для архивной оптической памяти

Анализ результатов работ в этом направлении показывает, что основными направлениями разработки светочувствительных регистрирующих сред является создание оптической памяти сверхбольшой емкости для современных баз данных, предназначенных для использования в телекоммуникационных системах связи в космической вычислительной технике [89]. Это обусловлено тем, что магнитная память достигла того уровня, когда без существенного увеличения размеров носителей невозможно увеличить их информационную емкость. Максимальная информационная емкость оптических дисков может достигать 25 Гбайт [90]. В связи с этим в настоящее время ведется интенсивная разработка трехмерной (3D) оптической памяти на основе двухфотонной побитовой и голографической записи информации в объеме носителя.

В отличие от побитовой, голографическая оптическая память не теряет своих свойств при частичной утрате зарегистрированной информации, поскольку голографическая информация распределяется в большой области регистрирующей среды. Кроме того, голографическая оптическая память допускает запись-считывание оптической информации большими массивами. В связи с этим она приобретает все больший практический интерес [91].

Голографическая память может быть архивной и оперативной. Следовательно, ее разработка должна обеспечиваться созданием как необратимых, так и реверсивных светочувствительных регистрирующих сред.

В настоящее время для разработки архивной голографической оптической памяти используются фотополимеризующиеся регистрирующие среды [92–94].

Поскольку в разработке сред этого типа имеется ряд проблем, то значительное число опубликованных работ посвящено теоретическому исследованию процессов, осуществляющихся в процессе фотополимеризации [95–117], в том числе зависимости скорости фотополимеризации от интенсивности активирующего излучения [95], величины ДЭ от экспозиции при совпадении длин волн записи и считывания [96], пространственной частоты регистрируемых голограмм от концентрации мономера и

полимерного связующего [97], стабильности голограмм от степени фотополимеризации [98], а также выбору оптимальных концентраций компонентов ФПК для получения толстых регистрирующих сред [110], записи 3D голограмм [111, 112]. В результате удалось улучшить голографические свойства сред этого типа [118–122], в частности повысить оптическое качество голограмм, увеличить толщину светочувствительного слоя, снизить величину усадки, расширить динамический диапазон и повысить светочувствительность.

Среди ФПК наибольшее внимание уделяется разработке сред на основе поливинилового спирта и акриламидных мономеров [94]. Показано, что использование бис-акриламида улучшает стабильность голограмм вследствие образования микро-сеток [123]. В тонких слоях таких ФПК толщиной 150 мкм можно регистрировать голограммы с ДЭ = 55% при светочувствительности $S^{-1} = 60$ мДж/см² [124]. Для слоев толщиной 330 мкм была определена угловая селективность, равная $\Delta\Theta = 0,09^\circ$ [125]. Установлено, что ее величина зависит от типа световой волны (сферическая или плоская) [126]. Эффективная толщина слоя ФПК определяется интенсивностью записываемого лазерного излучения [127]. Для увеличения времени хранения регистрируемых голограмм в состав ФПК вводят соли меди (CuCl), что позволяет получать стабильные голограммы с ДЭ = 24% без термической и химической фиксации [128]. Улучшению голографических параметров способствует использование в качестве полимерных связующих низкомолекулярного (молекулярный вес 9000) поливинилового спирта [129].

Повышение качества поверхности регистрирующей среды, снижение светорассеяния и уменьшение дисторсии изображения могут быть достигнуты путем применения сополимеров акриламида с N-гидоксиметилакриламидом вместо акриламида [130].

Разработан метод получения толстых слоев толщиной до 1 мм, обеспечивающий получение голограмм с ДЭ = 70% при светочувствительности $S^{-1} = 50$ мДж/см² [131]. Для толстых сред изучены угловая селективность [132], влияние степени фотосшивки на параметры голограмм [133]. В таких средах с успехом можно регистрировать голограммы как непрерывным, так и импульсным лазерным излучением [134]. Однако для эффективной записи импульсных голограмм необходима оптимизация состава ФПК [135]. Анализ угловой и спектральной селективности объемных голограмм показал, что наблюдаемое снижение селективности обусловлено модуляцией показателя преломления в зависимости от толщины слоя из-за неоднородного поглощения света [136].

В тонких слоях акриламидных ФПК (1–5 мкм) могут регистрироваться не объемные, а рельефные голограммы [137].

В качестве фотоинициаторов в ФПК используются различные красители, в частности эозин [134, 138], пирометин [139], Метиленовый Голубой [140], ксантентон [141], эритрозин [142]. В акриламидных ФПК с высокой концентрацией эритрозина голограммы с ДЭ = 50% были зарегистрированы при возбуждении синглет-триплетных переходов излучением He–Ne-лазера (632,8 нм) [143].

В качестве полимерных связующих в ФПК применяются поливинилпирролидон [142] и другие полимеры [94]. В случае ФПК с поливинилпирролидоном голограммы, регистрируемые лазерным излучением с 630 и 647 нм, характеризуются ДЭ = 80% (пропускающие) и 70–75% (отражающие). Степень усадки составляла 3–5% от толщины слоя, в частности 4,3% [144].

Для снижения усадки слоя ФПК вводились в силикатное пористое стекло [145]. Такая среда толщиной 1,1 мм обеспечивала регистрацию голограмм с ДЭ = 60% при светочувствительности $S^{-1} = 139$ мДж/см². Использовались также органически-неорганические нанокомпозитные пленки, допускающих регистрацию голограмм с ДЭ > 95% [146]. Высокая стабильность голограмм была достигнута при введении в состав ФПК наночастиц SiO₂ [147], ZrO₂ [148], CdS [149], Si-MFI [150]. С использованием акриламидных ФПК разработана гибридная органическо-неорганическая золь-гелевая среда толщиной 0,5–1,0 мм, обеспечивающая запись голограмм с угловой селективностью ДИ = 0,1–1,0° при усадке слоя 0,7% [151].

В слоях акриламидных ФПК удалось зарегистрировать 18–30 ГДР на одном и том же участке среды [152]. Показана также возможность регистрации на одном и том же участке слоя голограмм с ортогональной поляризацией [153].

ФПК на основе полимерного связующего – ацетат-бутиратцеллюлозы, а также реакционноспособной смеси этилакрилатных и N-винил карбазольных мономеров оказались непригодными для регистрации стабильных голограмм [154, 155].

В полисульфоновом связующем исследовалось влияние функциональности мономеров на характеристики голограмм [156]. При оптимальном выборе средней функциональности мономеров были получены голограммы с ДЭ > 95%, которые сохранялись более 30 часов. Светочувствительность таких ФПК составляла $S^{-1} = 200$ мДж/см² для записи голограмм в толстых слоях под углом 20° с ДЭ = 98% [157].

Для разработки ФПК с низкой усадкой слоя предлагается использовать метилметакрилатные мономеры с показателем преломления ниже показателя

преломления полимерного связующего (эпоксидной смолы) [158].

Для получения термически стабильных голограмм использовалась совместная радикальная фотополимеризация и катионная термическая полимеризация [159, 160]. Применялись также смешанные ФПК, испытывающие радикальную и катионную фотополимеризацию [161].

В результате проведенных интенсивных исследований созданы образцы ФПК с требуемой [162] низкой усадкой регистрирующей среды [163]. Такие среды толщиной 1 мм позволяют регистрировать голограммы с ДЭ = 76%. Разрешение превышает 6000 мм^{-1} [164]. Усадка слоя составляет 0,1–0,5%. Динамический диапазон обеспечивает регистрацию 1500 перекрывающихся голограмм на одном участке слоя. Время записи голограммы составляет несколько мс. Расчетное время хранения записанной информации – 500 лет при 30 °С. Допустимое число считываний – 10^7 раз. Отношение сигнал/шум – 7 дБ.

Разработанные ФПК позволили создать коммерческое устройство 3D голографической архивной оптической памяти на оптических дисках диаметром 150 мм с информационной емкостью 200 Гбайт [165]. В 2007 г. компанией InPhase Technologies (США) запланирован выпуск первого в информационной индустрии 300 Гбайт голографического диска и привода [166–168]. К концу 2008 г. года планируется выпустить перезаписываемую версию ОД, а также 800 Гбайт диски для однократной записи. Планы компании на 2010 год включают разработку ОД с информационной емкостью 1,6 ТБ и устройства, обеспечивающего выборку данных со скоростью до 80 Мбайт/с.

Начаты работы по дальнейшему увеличению объема архивной голографической оптической памяти с использованием ФПК. Созданы образцы регистрирующей среды, обеспечивающей запись голограмм на одном и том же участке слоя лазерным излучением с двумя частотами (632,8 и 514 нм) [169]. Голограммы записывались с ДЭ = 65% и 35% при восстановлении излучением с указанными длинами волн при светочувствительности $S^{-1} = 30$ и 100 мДж/см^2 , соответственно. Разрешающая способность составляла $R = 1000 \text{ мм}^{-1}$.

Впервые показана возможность двухфотонной регистрации в ФПК голограмм с ДЭ = 3,5% лазерными импульсами длительностью 200 фс (710 нм) [170]. Для записи и считывания голограмм возможно использование лазерного диода (408 нм) [171].

Экспериментально доказана возможность создания многослойных голографических оптических дисков с толщиной слоев 0,6–0,7 мкм диаметром 120 мм с информационной емкостью 100 Гбайт [172].

Такие диски могут использоваться для записи микроголограмм в оптических устройствах памяти с большой числовой апертурой. Последние результаты свидетельствуют о возможности создания многослойных оптических дисков с большей информационной емкостью [173–175]. ФПК позволили разработать также многослойные голографические карточки [176].

Разработаны ФПК для регистрации голограмм ИК (1550 нм) [177] и коротковолновым (405 нм) лазерным излучением [178].

Разработанные голографические ФПК использовались для изготовления трехмерных систем интегральной оптики [179].

Среди регистрирующих сред других типов, обеспечивающих возможность разработки 3D голографической архивной оптической памяти, представляют интерес светочувствительные полимеры на основе ПММА и фенантренхинона [180–182], в том числе с добавками Zn-метакрилата [183].

Для получения толстых светочувствительных голографических сред толщиной 1,2 мм можно использовать метод экструзии термопластического полимера, содержащего светочувствительные компоненты [184]. Запись голограмм с высокой ДЭ обеспечивается большой величиной фотоиндуцированного изменения показателя преломления ($\Delta n = 0,03$). В отличие от регистрирующих сред на основе ФПК усадка слоя незначительна, но величина светочувствительности ниже.

Применение фотохромных соединений, испытывающих эффективное фоторазложение в слоях поликарбоната, позволяет создать голографические регистрирующие среды с фотоуправляемой светочувствительностью [185].

Для создания архивной голографической оптической памяти предлагается использовать также пленки стеклообразных халькогенидов [186–188]. В таких пленках толщиной 65 мкм возможна запись голограмм с ДЭ = 12,5%. Угловая селективность составляет $\Delta\theta = 2^\circ$, а фотоиндуцированное изменение показателя преломления – $\Delta n = 0,0061$ [186]. Угловая селективность может быть существенно улучшена за счет уменьшения периода регистрируемой ГДР при использовании иммерсионного метода [189, 190].

4.2. Среды для оперативной оптической памяти

В разработке голографических регистрирующих сред для оперативной оптической памяти используются как неорганические, так и органические вещества.

Значительные усилия были направлены на исследование свойств электрооптических кристаллов (ЭОК) и полимерных пленок [6, 7]. В последние

годы получен ряд новых результатов, обеспечивающих улучшение характеристик регистрирующих сред этого типа. Для кристаллов LiNbO_3/In обнаружено, что при возбуждении лазерными импульсами наносекундной длительности темновая релаксация фотоиндуцированных центров окраски зависит от концентрации примеси [191]. Светочувствительность таких кристаллов достигает величины $S = 2 \text{ см}^3/\text{Дж}$ [192]. Разработан метод получения высокочувствительных кристаллов LiNbO_3/Cu , обеспечивающих запись голограмм с ДЭ = 30% [193]. Столь же высокая величина ДЭ голограмм получена при использовании кристаллов KNSBN/Ce [194]. Величина светочувствительности ЭОК зависит от стехиометрии и состояния примесей в LiNbO_3 [195]. Наблюдаемое светорассеяние связывается с поляронами [196].

Кристаллы LiNbO_3/Mg допускают двухквантовую запись голограмм при низких значениях интенсивности активирующего излучения ($0,47 \text{ Вт}/\text{см}^2$). Они оказались значительно ниже тех, которые используются при однофотонном возбуждении излучением 780 нм ($5 \text{ Вт}/\text{см}^2$) [197]. При этом светочувствительность составляла $S = 0,05 \text{ см}^2/\text{Дж}$. В случае беспримесных кристаллов LiTaO_3 двухквантовая регистрация голограмм осуществляется при использовании УФ (350 нм) и ИК излучения [198]. Светочувствительность достигала $S = 0,086 \text{ см}^2/\text{Дж}$. Фотоиндуцированное изменение показателя преломления не превышало $\Delta n = 1,10^{-4}$. Зарегистрированные голограммы сохранялись в течение 5 лет.

Показана возможность регистрации голограмм в ЭОК LiNbO_3 фемтосекундными лазерными импульсами [199].

Для применения в качестве сред для оперативной голографической оптической памяти предлагаются кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}/\text{Mg}$ [200], LiNbO_3/Mg , Ce , Cu [201], LiNbO_3/Fe , Mn [202], LiNbO_3/Fe [203].

Реализация высокой информационной емкости ЭОК достигнута при записи голограмм методом ближнего поля [204].

Основываясь на ранее полученных результатах исследования ЭОК, создан образец отражательно-оптического диска на основе слоев LiNbO_3/Fe толщиной $0,5 \text{ мм}$ [205, 206]. Полученные экспериментальные данные исследования информационных свойств такого диска и теоретические вычисления показали, что его информационная емкость может достигать 1 Тбайт.

Основными недостатками ЭОК являются их высокая стоимость, снижение величины ДЭ с увеличением числа регистрируемых голограмм, а также в процессе считывания информации, относительно медленное и недостаточное фотоиндуцированное изменение показателя преломления.

Для регистрации голограмм лазерным излучением ближнего ИК диапазона (1 мкм) разработан полимерный электрооптический материал на основе тетрафениламинодифенила [206]. Голограммы в таком материале записывались излучением с 975 нм на пространственной частоте $\nu = 300 \text{ мм}^{-1}$ в течение 35 мс при наложении внешнего электрического поля $E = 76 \text{ В}/\text{мкм}$. Такие среды представляют интерес для получения ИК изображений и систем оптической коммутации. Использование двумерных хромофоров в фоторефрактивных полимерах с высокой температурой стеклования позволяет регистрировать голограммы лазерным излучением с 1064 , 1300 и 1500 нм [207].

Среди органических реверсивных регистрирующих сред, которые представляют непосредственный практический интерес для создания оперативной 3D голографической оптической памяти, выделяются своими возможностями поляризационно-чувствительные полимерные фотоматериалы на основе фотохромных соединений, прежде всего азокрасителей, испытывающих цис-транс фотоизомеризацию [208]. Такие среды называют фотоанизотропными [209]. В них под действием поляризованного лазерного излучения наводится фотоиндуцированный дихроизм и двулучепреломление вследствие фотоориентации и цис-транс фотоизомеризации молекул фотохромных соединений. В этих процессах участвуют только те молекулы, у которых дипольный момент совпадает с вектором поляризации активирующего излучения. В результате материал переходит из изотропного в анизотропное состояние. Это подтверждено теоретическим рассмотрением [210–213]. В случае полимерных сред на основе бисфенола-А диглицевого эфира с 4-аминоазобензолом, ковалентно связанным с полимерной цепью, установлено, что эффект фотоанизотропии обусловлен, в основном, фотоориентацией молекул азобензольных фрагментов в поляризованном свете лазерного импульсного излучения (10 нс) с 532 нм [214].

Для создания таких фотоанизотропных сред синтезирована серия полиэфиримидных полимеров, содержащих в качестве фрагментов производные 2,4'-дигидроокси-4'-нитроазобензола [215]. Установлено, что на свойства этих материалов влияет структура макромолекул. Получены азополимеры на основе мономеров малонового и кремниевых эфиров, отличающихся высокой светочувствительностью, стабильностью и разрешающей способностью [216]. Толстые слои (500 – 1000 мкм) этого полимера обеспечивали высокую угловую селективность записи, стирания и считывания голографической информации.

Возможна регистрация поляризационных голограмм и в полимерах на основе карбазол-содержащих азокрасителей [217].

Фотоиндуцированная анизотропия особенно эффективна в жидкокристаллических (ЖК) регистрирующих средах, в которых фотохромное соединение вводится в виде компонент или фрагментов полимерных цепей [218–220].

Хиральные фотохромные сополимеры метилметакрилата с сомономерами, содержащими молекулы азокрасителя [221–224], обеспечивают в толстых слоях регистрацию голограмм с ДЭ $\leq 30\%$ [221].

Фотоанизотропные среды на основе нематических ЖК с растворенными в них молекулами антрахинонового красителя Дисперсного Голубого также позволяют регистрировать голограммы с высокой ДЭ = 20% [225]. Для повышения величины ДЭ предложено вводить в состав ЖК полимера мономеры [226].

При использовании хиральных фотохромных ЖК гомо- и сополимеров также зарегистрированы голограммы с ДЭ $\geq 30\%$ [227]. Для регистрации голограмм излучением Ar-лазера (418 нм) разработаны слои на основе ПММА и хиральных азомолекул, полученных из аминокислот [228].

Исследование зависимостей величины ДЭ голограмм от показателя преломления полимера, интенсивности записывающего излучения, природы ЖК и температуры привело к получению образцов материалов с ДЭ = 80,2% [229].

Разработаны полимерные материалы с диспергированными ЖК, чувствительные к излучению в близкой ИК области спектра (830 нм) [230]. В них зарегистрированы голограммы с ДЭ = 95–97%.

Длительное сохранение голограмм, зарегистрированных в фотоанизотропных ЖК средах, может быть существенно увеличено за счет использования определенной конфигурации слоев из поливинилкарбазола и полиимида [231].

Созданы светочувствительные наноструктурированные ЖК материалы, предлагаемые для разработки нового поколения ОД [232].

Высокое качество толстослойных регистрирующих сред, проявляющееся в отсутствии поверхностного рельефа и усадки, было достигнуто путем применения различных азобензол- и мезогенсодержащих блок-сополимеров, введенных в полистирольную матрицу [233, 234]. При этом достигалось длительное хранение голограмм и обеспечивалась регистрация более 200 голограмм на одном и том же участке слоя.

Особое значения для применения фотоанизотропных материалов в голографической оптической памяти имеют результаты исследования влияния кристаллическости азополимеров на стабильность хранения записанной оптической информации [235]. Оказалось, что азополимеры, содержащие 90% кристаллических доменов размером не более 20 нм, обес-

печивают наибольшую светочувствительность и стабильность голограмм при хранении. Повышение кристаллическости азополимеров до 100% приводит к образованию доменов больших размеров, которые рассеивают свет и снижают фотоориентационную чувствительность.

Для аморфных азобензол-содержащих сополимеров получено рекордное значение фотоиндуцированного двулучепреломления $\Delta n = 0,244$ [236].

Недеструктивное считывание записанной оптической информации в фотоанизотропных средах достигается за счет применения линейной и циркулярной анизотропии [237].

Предложен метод повышения яркости изображений, восстанавливаемых с голограмм, зарегистрированных в полимерных пленках, содержащих азокраситель [238].

Светочувствительность фотоанизотропных сред можно увеличить при наложении на образец внешнего электрического поля [239, 240].

С использованием полиэфирных пленок, содержащих азобензол, создан образец оптического диска диаметром 120 мм и толщиной слоя 1–8 мм с информационной емкостью 400 Гбайт [241]. С использованием азо-полимеров, в частности уретан-уреа-сополимеров, показана возможность реализации в одной и той же регистрирующей среде оперативной (в объеме среды) и архивной (на поверхности) оптической памяти [242, 243]. Необратимая запись реализуется на поверхности регистрирующей среды (рельефные голограммы) в результате фотоиндуцированной абляции вещества [244].

Фотоанизотропные полиэфирные пленки с азобензольными боковыми фрагментами были использованы для изготовления голографических банковских карточек [245, 246].

Для разработки фотоанизотропных регистрирующих сред кроме производных азобензола использовались другие фотохромные соединения, в частности спиропираны [247] и спирооксазины [248], испытывающие обратимую фотодиссоциацию –С–О–связи в пирановом гетероцикле и последующую цис-транс изомеризацию. Для тех же целей предлагались индолиновые фульгимиды в ПММА, проявляющие фотоиндуцированную валентную изомеризацию [249].

Как для поляризационной, так и для амплитудно-фазовой регистрации голограмм [250–254] могут использоваться слои на основе бактериородопсина. В этом случае величина ДЭ регистрируемых голограмм достигала 1,8% [253] при чувствительности к излучению с 532 нм $S^{-1} = 1,25$ мДж/см² [250].

Показана возможность применения в качестве реверсивных голографических регистрирующих сред светочувствительных слоев на основе протеина [255].

С использованием слоев на основе генетических мутантов бактериородопсина BR-D96N установлено влияние степени поляризации излучения в процессе записи и считывания голографической информации на яркость восстановленного изображения и отношение сигнал/шум [256, 257]. Показано, что ортогональная циркулярная поляризация обеспечивает повышение отношения сигнал/шум и величины ДЭ. Плотность записи может достигать $2,10^8$ бит/см². Величина ДЭ голограмм и качество восстановленного изображения могут быть улучшены при использовании трехлучевой голографической установки [258].

Реверсивные слои на основе бактериородопсина предлагается применять для фильтрации изображений [259], в системах оптической связи [260], динамической голографии [261], в оптических устройствах измерения скорости частиц [262].

Несмотря на сравнительно низкую светочувствительность разрабатываются полимерные фотохромные голографические среды на основе термически необратимых фотохромных диарилэтинов [263–266] и фульгидов [267]. В случае слоев с фульгидами в ПММА толщиной 10 мкм регистрировались голограммы с ДЭ = 2,26% при светочувствительности $S^{-1} = 1047$ мДж/см² [267]. При этом разрешение составляло $R = 1680^{-1}$ при угле записи 30°. В тех же условиях слои на основе диарилэтена обеспечивали регистрацию голограмм с ДЭ = 1,2% [265].

Показана возможность двухфотонной регистрации голограмм в фульгидсодержащих полимерных пленках [270], а также импульсных голограмм в слоях с азокрасителем [271].

Предпринимаются попытки усовершенствовать фототермопластики для реверсивной регистрации голограмм [272]. Показано, что слои поли(Н-эпоксипропилкарбазола), содержащие ковалентно присоединенные донорные и акцепторные молекулы, обеспечивают высокую голографическую светочувствительность [269].

Продолжается исследование возможности разработки частотно-селективных голографических регистрирующих сред на основе явления фотохимического выжигания спектральных провалов, реализующегося при температуре $T = 4,2$ К [270].

5. Заключение

Анализ результатов исследований, выполненных в 2000–2007 гг. в области разработки светочувствительных регистрирующих сред для голографии, позволяет сделать следующие основные выводы:

– основные усилия были направлены на создание светочувствительных регистрирующих сред для 3D голографической оптической памяти сверхболь-

шой информационной емкости. Наибольшие успехи достигнуты в создании ФПК, характеристики которых позволили создать коммерческие образцы архивной оптической памяти на ОД с информационной емкостью более 200 Гбайт. Практически значимые результаты достигнуты в разработке фотоанизотропных полимерных материалов с фрагментами из азокрасителей. Они позволяют ожидать появление в ближайшем будущем ОД для оперативной голографической оптической памяти сверхбольшей информационной емкости;

– продолжается совершенствование светочувствительных голографических регистрирующих сред для изготовления ГОЭ, особенно объемных. Созданы удовлетворяющие требованиям применения образцы сред на основе желатины, сенсibilизированной галогенидами серебра, и светочувствительных полимеров, допускающих усиление ДЭ голограмм за счет диффузионных процессов;

– созданный ранее ассортимент высоко разрешающих галогенидосеребряных фотоматериалов, слоев сенсibilизированной желатины и сухих фотополимеризующихся пленок обеспечивает ограниченные потребности изобразительной, в том числе цветной, голографии. Разрабатываются направления существенного усовершенствования методов получения высоко разрешающих галогенидосеребряных материалов с использованием нанотехнологий.

Литература

1. Денисюк Ю.Н., Протас И.Р. // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. № 5. С. 722–729.
2. Протас И.Р., Кракау Ю.А., Михайлова В.И. Регистрирующие среды для голографии. Под ред. Н.И. Кириллова и В.А. Барачевского. Л.: Наука, 1975. С. 41–44.
3. Лашков Г.И., Суханов В.И. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 44. № 5. С. 108–114.
4. Денисюк Ю.Н., Ганжерли Н.М., Маурер И.А. // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 83. С. 341–347.
5. Barachevsky V.A. // Proc. SPIE. 2000. V. 4149. P. 205–212.
6. Kippelen B., Peyghambarian N. // Polym. Photonics Appl. II. Adv. Polym. Sci. 2003. V. 161. P. 87–156.
7. Pan J.J., Zhou F.Q., He H. // Opt. Mater. 2003. V. 23. № 1–2. P. 219–227.
8. Neip C., Beronich E., Pascual I., Belendez A. // J. Modern Optics. 2001. V. 48. № 10. P. 1643–1655.
9. Neip C., Pascual I., Belendez A. // J. Modern Optics. 2001. V. 48. № 9. P. 1479–1494.
10. Dunkel L., Eichler J., Schneeweiss C., Ackermann G. // Proc. SPIE. 2005. V. 5742. P. 168–174.
11. Bjelkhagen H.I. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62521U-1–62521U-11.

12. *Ulibarrena M., Carretero L., Madrigal R., Acebal P., Blaya., Fimia A.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5827
13. *Zhu J.H., Zhang Y.X., Dong Y.K., Guo L.R.* // Opt. Commun. 2004. V. 241. № 1–3. P. 17–21.
14. *Neip C., Pascual I., Belendez A.* // Optik. 2001. № 8. P. 349–357.
15. *Banyasz I.* // Opt. Commun. 2001. V. 192. № 1–2. P. 27–35.
16. *Ulibarrena V., Mendez M.J., Dlaya S., Carretero I., Madrigal R.F., Fimia A.* // J. Imag. Sci. Techn. 2003. V. 47. № 1. P. 69–77.
17. *Alvarez M.L., Camacho N., Neipp C., Marquez F., Belendez A., Pascual I.* // Cross-Disc. Appl. Res. Mater. Sci. Techn. Mater. Sci. Forum. 2005. V. 480. P. 543–548.
18. *Рябова Р.В., Ворзобова Н.Д., Кирилова С.Е., Попенко В.И.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 293–296. [*Ryabova R.V., Vorzobova N.D., Kurilova S.E., Popenko V.I.* // High Energy Chem. 2005. V. 39. № 4. P. 250–253].
19. *Banyasz I.* // Opt. Laser Eng. 2006. V. 44. № 9. P. 926–942.
20. *Banyasz I.* // Opt. Commun. 2003. V. 225. № 4–6. P. 269–275.
21. *Wang G.P., Tan C.L., Yi Y.X., Shan H.* // J. Modern Optics. 2003. V. 50. № 14. P. 2155–2161.
22. *Gollados M.V., Arias I., Garsia F., Atencia J., Quintaniela M.* // Appl. Optics. 2003. V. 42. № 5. P. 805–810.
23. *Jivkova S.T., Shurulinkov S., Kavcivhrad M.* // Appl. Optics. 2002. V. 41. № 28. P. 5860–5865.
24. *Pinto-Induanero D., Olivares-Perez A., Mendez-Alvarado A.W., Fuentes-Napia I., Trevino-Palacios C.G.* // Opt. Mater. 2003. V. 22. № 4. P. 397–404.
25. *Smid P., Hiklova H., Keprt J.* // Czechoslovak J. Phys. 2004. V. 54. № 12. P. 1461–1472.
26. *Romero-Arellano V., Solano C.* // Revista Mexicana Fiz. 2006. V. 52. № 2. P. 99–103.
27. *Kim S.I., Choi B.S., Ham Y.N., Park C.Y., Kim J.M.* // Appl. Optics. 2003. V. 42. № 14. P. 2482–2491.
28. *Kim S.I., Choi B.S., Kim J.M., Bjelkhagen H.I., Phillips N.J.* // Appl. Optics. 2002. V. 41. № 8. P. 1522–1533.
29. *Kim J.M., Choi B.S., Kim S.I., Kim J.M., Bjelkhagen H.I., Phillips N.J.* // Appl. Optics. 2001. V. 40. № 5. P. 622–632.
30. *Neip C., Belendez A., Pascual I.* // Opt. Commun. 2000. V. 173. № 1–6. P. 167–177.
31. *Neip C., Belendez A., Pascual I.* // Bol. Soc. Espania Ceri Vidrio. 2000. V. 39. № 4. P. 525–529.
32. *Neip C., Belendez A., Pascual I.* // J. Optics. A. 2003. № 5. P. S183–S188.
33. *Martinez-Ponce G., Solano C.* // Appl. Opt. 2002. V. 41. № 11. P. 2122–2128.
34. *Marquez A., Neipp C., Belendez A., Campos J., Pascual I., Hzuel M.J., Fimia A.* // J. Optics. A. 2003. V. 5. № 5. P. S175–S182.
35. *Bolte M., Israeli Y., Djouani F., Rivaton A., Frezet L., Lessard R.A.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5742. P. 195–204.
36. *Sobolev G.A., Soboleva S.B., Taranova A.N.* // Proc. SPIE. 2003. V. 5005. P. 110–117.
37. *Veniaminov A., Bartsch E., Semenova I., Popov A.* // Proc. SPIE. 2003. V. 5216. P. 156–164.
38. *Semenova I., Popov A., Bartsch E., Veniaminov A.* // Proc. SPIE. 2003. V. 5005. P. 1–7.
39. *Semenova I., Reinhand N.O., Popov A., Veniaminov A.* // Proc. SPIE. 2001. V. 4296. P. 292–299.
40. *Veniaminov A., Bartsch E.* // J. Opt. A. 2002. V. 4. P. 387–392.
41. *Mohilny V.V., Marmysh D.N., Stankevich A.I., Tolstic A.L., Matusевич V., Kowarschik R.* // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520-1–62520-5.
42. *Henrion M., Ludman N., Sobolev G., Soboleva S., Hemmer P.* Holography for the New Millennium. N.Y.: Plenum Press. 2002. P. 251–252.
43. *Popov A., Novikov I., Lapushka K., Zyuzin I., Ponosov Y., Ashcheulov Y., Veniaminov A.* // J. Optics. A. 2000. V. 2. P. 494–499.
44. *Bugayev F.F., Gupta M.C.* // Opt. Lett. 2003. V. 28. № 16. P. 1463–1465.
45. *Smirnova N.N., Sakhno O.V.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4149. P. 106–112.
46. *Karpov G.M., Obukhovskiy V.V., Smirnova N.N., Lemeshko V.V.* // Opt. Commun. 2000. V. 174. № 5–6. P. 391–404.
47. *Tikhonov E.A., Bezrodnyi V.I., Smirnova N.N., Sakhno O.V.* // Quant. Electronics. 2001. V. 31. № 3. P. 227–230.
48. *Ramos G., Alvarez-Henero A., Belengner T., Leavy D., del Monte I.* // Proc. SPIE. 2003. V. 5216. P. 116–126.
49. *Mucano A., Carretero L., Blaya S., Madrigal R.F., Fimia A.* // Appl. Phys. B. 2006. V. 83. № 4. P. 619–622.
50. *Croutxe-Barghorn C., Fenillede M., Carre C., Mager L., Fort A.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5827. P. 179–186.
51. *Murciano A., Blaya S., Carretero L., Madrigal R.F., Fimia A.* // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 15. P. 2317–2319.
52. *Cheben P., Calvo M.L.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. № 11. P. 1490–1492.
53. *del Monte F., Ramos G., Belengner T., Levy D.* // Proc. SPIE. 2002. V. 4802. P. 51–64.
54. *Suzuki N., Tomita Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. V. 42. № 8A. P. L927–L929.
55. *Tomita Y., Nishibiraki H.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 3. P. 410–412.
56. *Suzuki N., Tomita Y., Kojima T.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 4121–4123.
57. *Ohe Y., Kume M., Demachi Y., Taguchi T., Ichimura K.* // Polym. New Techn. 1999. V. 10. № 9. P. 544–553.
58. *Guntaka S.R., Toal V., Martin S.* // Appl. Optics. 2002. V. 41. № 35. P. 7475–7479.

59. Oka K., Yamada A., Komai Y., Watanabe E., Ebizuka N., Teranishi., Kawabata M. // Proc. SPIE. 2003. V. 5005. P. 8–19.
60. O'Neil F.T., Lawrence J.R., Sheridan J.T. // Opt. Eng. 2001. V. 40. № 4. P. 533–539.
61. Sato A., Scepanovic M., Kostuk R.K. // Appl. Optics. 2003. V. 42. №5. P. 778–784.
62. Clube F., Gray S., Struchen D., Tisserand J.-C., Malfoy S., Darbellay Y. // Opt. Eng. 1995. V. 34. № 9. P. 2724–2730.
63. Rumpf R.C., Johnson E.G. // J. Opt. Soc. Am. 2004. V. A21. P. 1703–1713.
64. Rumpf R.C., Johnson E.G. // Proc. SPIE. 2005. V. 5720. P. 18–26.
65. Moon J.H., Ford J., Yang S. // Polym. Adv. Techn. 2006. V. 17. № 2. P. 83–93.
66. Kostuk R., Maeda W., Chen C.-H. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 593904-1–593904-6.
67. Kosters M., Hsieh H.T., Psaltis D., Buse K. // Appl. Optics. 2005. V. 44. № 17. P. 3399–3402.
68. De Vicente F.S., Li M.S., Messaddeq Y. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 348. P. 245–249.
69. Teteris J. // Curr. Opin. Sol. State & Mater. Sci. 2003. V. 7. № 2. P. 127–134.
70. Ozols A., Reinfelde M., Teteris J. // Rad. Effects and Defects Sol. 2002. V. 157. № 6–12. P. 1167–1171.
71. Teteris J., Reinfelde M. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326. P. 494–499.
72. Teteris J., Reinfelde M. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2003. V. 5. № 6. P. 1355–1360.
73. Sainov S., Stoycheva-Topalova R. // Vacuum. 2002. V. 69. № 1–3. P. 365–369.
74. Min'ko V.I., Indutny I.Z., Shepeliavyy P.E., Litvin P.M. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2005. V. 7. № 3. P. 1429–1432.
75. Iovu M.S., Ciorba V.G., Colomeico E.P., Iovu M.A., Nastase A.V., Prisacari A., Popescu M., Shpotyuk O.I. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2005. V. 7. № 5. P. 2333–2339.
76. Бивол В.В., Робу С.В., Присакарь А.М., Мешалкин А.Ю., Вдад Л.А., Караман М.И. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. № 3. С. 216–219. [Bivol V.V., Robu S.V., Prisacari A.M., Meshalkin A.Y., Vlad L.A., Karaman M.I. // High Energy Chem. 2006. V. 40. № 3. P. 178–181].
77. Cloutier S.G., Peyrot D.A., Galstian T.V., Lessard R.A. // J. Optics. A. 2002. V. 4. № 6. P. S228–S234.
78. Kawatsuki N., Hasegawa T., Ono H., Tamoto T. // Adv. Mater. 2003. V. 15. № 12. P. 991–996.
79. Zhou J.L., Shen J., Yang J.J., Ke Y., Wang K.Y., Zhang Q.J. // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 10. P. 1370–1372.
80. Provenzano C., Pagliusi P., Cipparrone G. // Appl. Phys. Lett. 2006. V.89. № 12. Art. № 121105 SEP 18 2006.
81. Raschella R., Marino I.G., Lottici P.P., Bersani D., Gnappi G., Lorenzi A., Montenero A. // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 345. P. 428–432.
82. Какауридзе Г.А., Килосанидзе Б.Н. // Опт. журнал. 2006. Т. 73. № 3. С. 45–51. [Kakauridze G.A., Kilosanidze B.N. // J. Opt. Techn. 2006. V. 73. № 3. P. 188–192].
83. Bowley C., Crawford G.P. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2235–2241.
84. Yamaki S., Nakagawa M., Morino S., Ichimura K. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. № 18. P. 2520–2522.
85. Kim E.H., Kim B.R. // Chem.Phys. Chem.2006. V. 7. № 9. P. 2008–2014.
86. Natarajan L.V., Brown D.P., Wofford J.M., Tondiglia V.P., Sutherland R.L., Liloyd P.F., Bunning T.J. // Polymer. 2006. V. 47. № 12. P. 4411–4420.
87. Bang C.U., Shishido A., Ikeda T., Kurihara Y. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2006. V. 458. P. 149–159.
88. Ramanujam P.S., Dam-Hansen C., Berg R.Y., Hvilsted S., Nikolova L. // Optics and Lasers. 2006. V. 44. № 9. P. 912–925.
89. Барачевский В.А. // Журн. научн. и прикл. фотографии. 2000. Т. 45. № 2. С.82–93.
90. Day D., Gu M., Smallridge A. // Commun. Topics Appl. Phys. 2003. V. 86. P. 1–21.
91. Hesselink L., Orlov S.S., Bashaw M.C. // Proc. IEEE. 2004. V. 92. № 8. P. 1231–1280.
92. Coufal H., Dhar L. // MRS Bulletin. 2006. V. 31. № 4. P. 294–298.
93. Dhar L. // MRS Bulletin. 2006. V. 31. № 4. P. 324–328.
94. Барачевский В.А. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. С. 165–176.
95. Neipp C., Belendez A., Sheridan J.T., Kelly J., O'Neill F., Gallego S., Ortuco M., Pascual I. // Opt. Express. 2003. V. 11. № 16. P. 1876–1886.
96. Blaya S., Carretero L., Madrigal R.F., Fimia A. // Opt. Commun. 2000. V. 173. № 1–6. P. 423–433.
97. Sheridan J.T., Downey M., O'Neil F.T. // J. Opt. Soc. Am.: Pure Appl. Opt. 2001. V. 3. P. 477–488.
98. Gallego S., Neipp C., Ortuno V., Marquez A., Belendez A., Pascual I. // Appl. Optics. 2003. V. 42. № 29. P. 5839–5845.
99. Blaya S., Carretero L., Madrigal R.F., Ulibarrena M., Acebal P., Fimia A. // Appl. Phys. B. 2003. V. 77. № 6–7. P. 639–662.
100. Lawrence J.R., O'Neil F.T., Sheridan J.T. // J. Appl. Phys. 2001. V.90. № 7. P. 3142–3148.
101. Piazzolla S., Jenkins B.K. // J. Modern Optics. 1999. V. 46. № 15. P. 2079–2110.
102. Engin D., Kewitsch A.S., Harry A. // J. Opt. Soc. Am. C. 1999. V. 16. № 8. P. 1213–1219.
103. Wu S.D., Glytsis E.N. // J. Opt. Soc. Am. B. 2003. V. 20. № 6. P. 1177–1188.
104. Kelly J.V., Gleesen M.R., O'Neil F.T., Sheridan J.T., Gallego S., Neipp C. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 625207-1–625207-5.

105. Havranek A., Kyeton M., Hayrankova J. // Polym. Bulletin. 2007. V. 50. № 1. P. 261–269.
106. Sheridan J.T., Kelly J.V., Gleeson M.R., Close C.E., O'Neil F.T. // J. Optics. A. 2006. V. 8. № 3. P. 236–243.
107. Sheridan J.T., O'Neil F.T., Kelly J.V. // J. Opt. Soc. Am. B. 2003. V. 21. № 8. P. 1443–1451.
108. Sheridan J.T., Gleeson M.R., Close C.E., Kelly J.V. // J. Nanosci. Nanotechn. 2007. V. 7. № 1. P. 232–242.
109. Sheridan J.T., Gleeson M.R., Kelly J.V., O'Neil F.T. // Opt. Lett. 2005. V. 30. № 3. P. 230–243.
110. Gallego S., Ortuno M., Neipp C., Marquez A., Belendez A. // Proc. SPIE. 2005. V. 5827. P. 107–117.
111. Gallego S., Ortuno M., Neipp C., Marquez A., Kelly J.V., Sheridan J.T., Belendez A. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520B-1–62520B-5.
112. Ortuno M., Fernandez E., Marquez A., Gallego S., Neipp C., Pascual I. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520U-1–62520U-5.
113. Blaya S., Carretero L., Acebal P., Madrigal R.F., Murciano A., Ulibarrena M., Fimia A. // Proc. SPIE. 2005. V. 5827. P. 128–139.
114. Kelly J.V., Gleeson M.R., Close C.E., O'Neil F.T., Sheridan J.T. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 59390J-1–59390J-10.
115. Close C.E., Gleeson M.R., O'Neil F.T., Kelly J.V., Mooney D., Sheridan J.T. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 59390Q-1–59390Q-12.
116. Kelly J.V., Gleeson M.R., Close C.E., O'Neil F.T., Sheridan J.T., Gallego S., Neipp C. // Proc. SPIE. 2005. V. 5827. P. 95–106.
117. Sheridan J.T., Gleeson M.R., Kelly J.V., O'Neil F.T. // Proc. SPIE. 2005. V. 5827. P. 118–127.
118. Dhar L., Hall A., Katz H.E., Schilling M.L., Schnoes M.G., Schilling F.C. // Opt. Lett. 1999. V. 24. P. 487–489.
119. Wilson W.L., Curtis K., Tackitt M., Hill A., Hale A., Schilling M., Boyd C., Cambell S., Dhar L., Haris A. // Opt. Quant. Electronics. 2000. V. 32. P. 393–399.
120. Dhar L., Schnoes M.G., Katz H.E., Hall A., Schilling M.L., Schilling F. Haris A. In: Holographic Data Storage. Ed. Coufal Y.J. N.Y.: Springer-Verlag. 2000. P. 200–208.
121. Ingwall R.T., Waldman D. In: Holographic Data Storage. Ed. Coufal Y.J. N.Y.: Springer-Verlag. 2000. P. 171–179.
122. Bieringer T. In: Holographic Data Storage. Ed. Coufal Y.J. N.Y.: Springer-Verlag. 2000. P. 209–216.
123. Kyeton M., Havranek A., Fiala P., Richter I. // Polym. Bulletin. 2007. V. 58. № 1. P. 253–259.
124. Yao H., Huang M., Chen Z., Hou L., Gan F. // Proc. SPIE. 2003. V. 5060. P. 199–202.
125. Huang M., Yao H., Chen Z., Hou L., Gan F. // Proc. SPIE. 2003. V. 5060. P. 191–194.
126. Huang M., Yao H., Chen Z., Hou L., Gan F. // Proc. SPIE. 2003. V. 5060. P. 195–198.
127. Gallego S., Ortuno M., Neipp C., Marquez A., Belendez A., Pascual I. // Opt. Express. 2006. V. 14. № 12. P. 5121–5128.
128. John B.M., Joseph R., Sreekumar K., Kartha C.S. // Jpn. J. Appl. Phys. Part I. 2006. V. 45. № 11. P. 8686–8690.
129. Chen L., Zhu J., Li J., Guo X., Xia C. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 59390L-1–59390L-9.
130. Gong Q.-X., Wang S.-L., Huang M.-J., Gan F.-X. // Chin. Phys. 2005. V. 14. № 10. P. 2004–2008.
131. Ortuno M., Gallego S., Garsia S., Neipp C., Marquez A., Belendez A., Pascual I. // Appl. Phys. B. 2003. V. 76. № 8. P. 851–857.
132. Gallego S., Ortuno M., Neipp C., Marquez A., Belendez A., Pascual I. // Opt. Express. 2003. V. 11. № 2. P. 181–190.
133. Neipp C., Gallego S., Ortuno M., Marquez A., Belendez A., Pascual I. // Opt. Commun. 2003. V. 224. № 1–3. P. 27–34.
134. Pascual L., Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Fimia A., Sastre R. // Appl. Optics. 2002. V. 41. № 1. P. 2613–2620.
135. Vasilyev E.V., Shelkovnikov V.V., Pen E.P., Plekhanov A.I. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520E-1–62520E-6.
136. Pen E.P., Rodionov M.Yu., Shelkovnikov V.V. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520D-1–62520D-5.
137. Naydenova L., Pavani K., Mikhailova E.M., Ladmer K., Martin S., Toal V. // Proc. SPIE. 2005. V. 5827. P. 163–172.
138. Sankar D., Palanisami P.K., Manickasundaram S., Kannan P. // Opt. Mater. 2006. V. 28. № 8–9. P. 1101–1107.
139. Blaya S., Acebal P., Carretero L., Fimia A. // Opt. Commun. 2003. V. 338. № 1–3. P. 55–61.
140. John D.M., Ushamani M., Sreekumar K., Joseph R., Kartha C.S. // Appl. Optics. 2007. V. 46. № 3. P. 346–350.
141. Груцай Ю.В., Могильный В.В. // Письма ЖТФ. 2006. Т. 32. № 1. С. 20–21.
142. Shelkovnikov V.V., Pen E.P., Russkikh V.V., Vasilyev E.V., Kovalevsky V.I. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520F-1–62520F-5.
143. Sazonov Yu.A., Shelkovnikov V.V. // Proc. SPIE. 2000. V. 4149. P. 100–195.
144. Criante L., Beev K., Lucchetta D.E., Simon F. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520G-1–62520G-5.
145. Carretero L., Murciano A., Blaya S., Ulibarrena M., Fimia A. // Opt. Express. 2004. V. 12. № 8. P. 1780–1787.
146. Park J., Kim E. // On the Convergence of Bio-Information-, Environmental-, Energy-, Space- and Nano-Technologies. PST 1 and 2. 2005. V. 277–279. P. 1039–1043.
147. Tomita Y., Suzuki N., Furushima K., Endch Y. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 593909-1–593909-9.
148. Suzuki N., Tomita Y. // Opt. Express. 2006. V. 14. № 26. P. 12712–12719.

149. Давиденко Н.А., Гетманчук Ю.П., Заболотный М.А., Заболотная Т.Г., Линец Л.П., Мокринская Е.В., Павлов В.А. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 40. С. 458–465.
150. Naydenova L., Sherif H., Mintova S., Martin S., Toal V. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 625206-1–625206-5.
151. Shelkovnikov V.V., Russkikh V.V., Vasilyev E.V., Kovalevsky V.L., Pen E.P. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520C-1–62520C-5.
152. Sherif H., Naydenova I., Martin C., Toal V. // J. Optics. A. 2005. V. 7. № 5. P. 255–260.
153. Wei H., Cao L., Xu Z., He Q., Jin G. Gu C. // Opt. Express. 2006. V. 14. № 12. P. 5135–5142.
154. Liu G., He Q., Jin H., Wu M., Jin G. // Proc. SPIE. 2002. V. 4930. P. 88–92.
155. Zhou C., Wang D., Tao S. Cheng S. // Proc. SPIE. 2002. V. 4930. P. 443–451.
156. Kim E., Lee H., Kim N.K., Shin C., Gil S. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 59390I-1–59390I-6.
157. Shin C., Kim J., Kim N., Lee H., Kim E. // Proc. SPIE. 2006. V. 5939. P. 59390N-1–59390N-8.
158. Liu G.D., He Q.S., Luo S.J., Wu M.X., Jin G.F., Shi M.Q., Wu F.P. // Chin. Phys. Lett. 2003. V. 20. № 10. P. 1733–1735.
159. Ohe Y., Ito H., Watanabe N., Ichimura K. // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77. № 10. P. 2189–2200.
160. Kawakami Y., Cho Y.H. // Macromol Symposia. 2006. V. 240. P. 130–140.
161. Duarte-Quiroga R.A., Calixto S., Lougnot D.J. // Appl Optics. 2003. V. 42. № 8. P. 1417–1425.
162. Shelby R.M., Waldman D.A., Ingwall. // Opt. Lett. 2000. V. 25. № 10. P. 713–715.
163. Schnoes M., Ihas B., Hill A., Dhar L., Michaels D. // Proc. SPIE. 2003. V. 5005. P. 29–37.
164. Criante L., Beev K., Lucchetta D.E., Simoni T. // Proc. SPIE. 2006. V. 5939. P. 59390C-1–59390C-8.
165. Wilson W., Curtis K., Dhar L. // SPIE's oe Magazine. 2003. P. 23.
166. Wilson W., Anderson K., Curtis K., Dhar L. // Proc. SPIE. 2004. V. 5521. P. 29–37.
167. Curtis K., Anderson K., Fortheingham E., Weaver S., Ihas B., Hill A., Dhar L., Wilson W. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 59390B-1–59390B-8.
168. Huang G.T. // Techn Rev. 2005. September.
169. Mallavia R., Fimia A., Garcia C., Sastre R. // J. Modern Optics. 2001. V. 48. № 6. P. 941–945.
170. Diamond C., Boiko Y., Esener S. // Opt. Express. 2000. V. 6. № 3. P. 64–68.
171. Yorimai H., Tam X. // Proc. SPIE. 2006. V. 6252. P. 62520Z-1–62520Z-5.
172. Shida N., Higuchi T., Suga K. // Jap. J. Appl. Phys. I. 2003. V. 42. № 2B. P. 778–783.
173. McLeod R.R., Dalber A.J., McDonald M.T., Robertson T.L., Slagle T., Sochava S.L., Hesslink L. // Appl. Optics. 2005. V. 44. № 16. P. 3197–3207.
174. Jallapuram R., Naydenova I., Martin S. // Opt. Mater. 2006. V. 28. № 12. P. 1329–1333.
175. Orlic S., Dietz E., Frohmann S., Mueller C., Schoen R., Trefser M., Eichler H.J. // Proc. SPIE. 2004. V. 5521. P. 161–173.
176. Mitasaki T., Senda M. // J. Opt. Soc. Am. A. 2006. V. 23. № 3. P. 659–883.
177. Tay S., Thomas J., Eralp M., Li G.Q., Kippelen B., Marder S.R., Meredith G., Schulzgen A., Peyghambarian N. // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. № 20. P. 4561–4563.
178. McLeod R.R., Sullivan C., Grabowski M., Scott T. // Proc. SPIE. 2004. V. 5521. P. 55–62.
179. Sasao N., Hirao A., Hayase R., Matsumoto K., Kamikawa T., Terai M. // J. Photopolym. Sci. Technol. 2006. V. 19. № 3. P. 431–434.
180. Hsu K.Y., Lin S.H., Hsiao Y.N. // Opt. Eng. 2003. V. 42. № 5. P. 1390–1396.
181. Hsu K.Y., Lin S.H., Hsiao Y.N., Whang W.T. // Opt. Eng. 2003. V. 42. № 5. P. 1390–1396.
182. Hsiao Y.N., Whang W.T., Lin S.H. // Opt. Eng. 2004. V. 43. № 9. P. 1993–2002.
183. Hsiao Y.N., Whang W.T., Lin S.H., Hsu K.Y. // Jpn. J. Appl. Phys. Part I. 2006. V. 45. № 11. P. 8699–8704.
184. Shi X., Lawrence B., Dubois M., Boden E.P., Erben C., Longley K.L., Nielson M.C. // Proc. SPIE. 2005. V. 5939. P. 59390A-1–59390A-10.
185. Erben C., Shi X., Boden E., Longley K.L., Lawrence B., Wu p. // Proc. SPIE. 2007. V. 6282. Paper N 62821A.
186. Gonzalez-Leal J.M., Krecmer P., Prokop J., Elliotts S.R. // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 326–327. P. 416–424.
187. Stronski A., Vlcek M., Skbnar A., Shepeljavi P.E., Rjstyukevich S.A., Wagner T. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 266–269. P. 973–979.
188. Gonzalez-Leal J.M., Alcon R.P., Angel J.A., Minkov D.A., Marquez A. // Appl Opt. 2002. V. 41. P. 7–30.
189. Teteris J., Reinfelde M. // J. Optoelectr. Adv. Mater. 2005. V. 7. № 5. P. 2581–2586.
190. Teteris J., Reinfelde M. // Microsyst. Techn. 2007. V. 13. № 2. p. 197–202.
191. Sunarno S., Tomita Y., Zhang G. // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. № 34. P. 4505–4507.
192. Qiao H.J., Xu J.J., Wu Q., Yu X.Y., Sun Q., Zhang X.Z., Zhang G.Y., Volk T.R. // Opt. Mater. 2003. V. 23. № 1–2. P. 269–272.
193. Kostritskii S.M., Moretti P. // Infrared Hologr. Opt. Commun. 2002. V. 86. P. 59–74.
194. Liang B.L., Wang Z.Q., Cartwright C.M. // Optik. 2003. V. 113. № 12. P. 531–534.

195. *Hesselink L., Orlov S.S.* // *Infrared Hologr. Opt. Commun.* 2002. V. 86. P. 41–57.
196. *Wu Q., Xu J.J., Zhang G.Q., Zhao L.J., Zhang X.Z., Qiao H.J., Sun Q., Lu W.Q., Zhang G.Y., Volk T.R.* // *Opt. Mater.* 2003. V. 23. № 1–2. p. 277–280.
197. *Zhang G.Q., Tomita Y.* // *J. Appl. Phys.* 2003. № 12. P. 9456–9459.
198. *Liu Y.W., Kitamura K., Nakamura M., Furukawa Y., Hatano H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V.82. № 24. P. 4218–4220.
199. *Hsieh H.T., Psaltis D., Beyer o., Maxein D., Von Rorff Schmising C., Buse K., Sturman B.* // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. № 17. P. 2233–2235.
200. *Barbosa E.F., Verzini R., Carvalho J.F.* // *Opt. Commun.* 2006. V.263. № 2. P. 189–196.
201. *Fan Y.X., Li H.T., Zhao L.C.* // *Cryst. Res. Technol.* 2006. V.41. № 8. P. 812–817.
202. *Ren L.Y., Liu L.R., Liu D., Zu J.F., Luan Z.* // *J. Opt. Soc. Am. D.* 2003. V. 20. № 10. P. 2162–2173.
203. *Hyukselici M.H., Ince R., Ince A.T.* // *Opt. Laser Eng.* 2004. V. 42. № 3. P. 277–287.
204. *Kim K.Y., Lee B.* // *Opt. Lett.* 2001. V. 26. № 22. P. 1800–1802.
205. *Matoba O., Yokohama Y., Miura M., Nitta K. Yoshimura T.* // *Appl. Optics.* 2006. V. 45. № 14. P. 3270–3274.
206. *Thomas J., Eralp M., Tay S., Li G., Marder S.R., Meredith G., Schuzgen A., Nordwood R.A., Payghambarian N.* // *Proc. SPIE.* 2004. P. 1–8.
207. *Acebal P., Blaya S., Carretero L.* // *Opt. Express.* 2005. V. 13. № 20. P. 8296–8307.
208. *Delaire J.A., Nakatani K.* // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. P. 1817–1845.
209. *Козенков В.М., Барачевский В.А.* В кн.: *Свойства светочувствительных материалов и их применение в голографии.* Под ред. В.А. Барачевского. К.: Наука. 1987. С. 89–96.
210. *Sajti S., Kerekes A., Lorincz E., Ramanujam P.S.* // *Synthetic Metals.* 2003. V. 138. № 1–2. P. 79–83.
211. *Pawlik G., Mitus A.C., Miniewicz A., Kajzar F.* // *J. Chem. Phys.* 2003. V. 119. № 13. P. 6789–6801.
212. *Varhegyi P., Kerekes A., Sajti S., Ujhelyi F., Koppa P., Szarvas G., Lorincz E.* // *Appl. Phys. D.* 2003. V. 74. № 4. P. 397–402.
213. *Li. C., Bao X.* // *Opt. Tng.* 2000. V. 39. № 2. P. 628–632.
214. *Borshch A., Brodyn M., Lyakhovetsky V., Volkov V., Kutsenko A.* // *Opt. commun.* 2005. V.251. № 4–6. P. 299–305.
215. *Sek D., Grabitc E., Miniewicz A.* // *Polym. J.* 2003. V. 34. № 10. P. 749–756.
216. *Lee M.J., Jung D.H., Han Y.K.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 444. P. 41–50.
217. *Ke X.J., Yan X.Z., Srisani N., Wang M., Yang J.W., Huang X.F., Zhong S.Z.* // *Opt. Commun.* 2003. V. 217. № 1–6. P. 69–74.
218. *Shibaev V., Bobrovsky A. Boiko N.* // *Progr. Polym. Sci.* 2003. V. 28. № 5. P. 729–836.
219. *Shibaev V., Bobrovsky A. Boiko N.* // *J. Photochem. Photobiol.A. Chemistry.* 2003. V. 155. № 1–3. P. 3–19.
220. *Otsuki N., Fujioka N., Kawatsuki N., Ono H.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 458. P. 139–148.
221. *Kozlovsky M.V.* // *Synnytnic metals.* 2002. V. 127. № 1–3. P. 67–70.
222. *Kozlovsky M.V., Lazarev V.V.* // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. № 9. P. 1226–1233.
223. *Dong H.C., Xu Z.D., Fan X.H., Chen X.F., Wan X.H., Zhou Q.F.* // *Acta Polym. Sinica. (I)* 2003. P. 143–146.
224. *Lin S.H., Hsu K.Y., Chen W.-Z., Whang W.T.* // *Opt. Lett.* 2000. V. 25. P. 451–456.
225. *San S.E., Koysal O., Ecevit F.N.* // *Opt. Commun.* 2002. V. 212. № 4–6. P. 405–409.
226. *Zheng Z.G., Ma J., Song J., Liu Y.G., Hu L.E., Xuan L.* // *Acta Phys. Sinica.* 2007. V. 56. № 1. P. 15–24.
227. *Kozlovsky M., Lymarenko R., Wang L.U., Haase W.* // *Proc. SPIE.* 2004. 5521. P. 85–95.
228. *Zhang Y., Lu Z., Deng X., Liu Y., Tan C., Zhao Y., Kong X.* // *Opt. Mater.* 2003. V. 22. P. 187–192.
229. *Zhang B., Liu Y.I., Jia Y., Xu K.S.* // *Acta Phys. Sinica.* 2003. V. 52. № 1. P. 91–95.
230. *Negtegaele P., Galstian T.V.* // *Synthetic Metals.* 2002. V. 127. № 1–3. P. 85–87.
231. *Sutkowski M., Grudiewski T., Zmijan R., Nowinowski-Kruszelnicki E.* // *Opto-Electr. Rev.* 2006. V. 14. № 4. P. 335–337.
232. *Criante L., Lucchetta D.E., Simoni F.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 453. P. 155–163.
233. *Hackel M., Kador L., Frenz C., Schmidt H.-W.* // *Proc. SPIE.* 2004. V. 5521. P. 63–72.
234. *Hackel M., Rfdor L. Kropp D., Frenz C. Schmidt Y.-W.* // *Proc. SPIE.* 2005. V. 5939. P. 593908-1–593908-10.
235. *Yoshizawa H., Minabe J., Kawano K.* // *Proc. SPIE.* 2005. V. 5742. P. 242–249.
236. *Kim J., Fukuda T.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 446. P. 71–80.
237. *Cloutier S.G.* // *J. Phys. D.* 2005. V. 38. № 18. P. 3371–3375.
238. *Yavrian A., Asatryan K., Galstian T., Piche M.* // *Opt. Commun.* 2005. V. 251. № 4–6. P. 286–291.
239. *Grudniewski T., Parka J.* // *Opto-Electr. Rev.* 2003. V. 11. № 3. P. 243–245.
240. *Itoh M., Harada K., Kamemaru S.I., Yatagai T.* // *Jpn. Appl. Phys. Part I.* V. 43. № 7B. P. 4968–4971.

241. *Lozincz E., Koppa P., Ujvari T., Lovasz M., Ujhelyi F., Erdei G., Suto A., Szarvas G.* // Proc. SPIE. 2004. V. 5521. P. 46–54.
242. *Egami C., Kawata Y., Aoshima Y., Alasfar S., Sugihara O., Fujimura H., Okamoto N.* // Jpn. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 1558–1561.
243. *Aoshima Y., Egami C., Sugihari O., Tsuchimori M., Watanabe O., Che Y.L., Fujimura H., Okamoto N.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part I. 2001. V. 40. № 3B. P. 1619–1623.
244. *Schulz B.M., Huber M.R., Bieringer T., Kraush G., Zilker S.J.* // Synthetic Metals. 2001. V. 124. P. 155–157.
245. *Kerekes A., Sajti Sz., Lorincz E., Hvilsted S., Ramamijan P.S.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4149. P. 324–331.
246. *Varhigyi P., Koppa P., Lorincz E., Szarvas G., Richter P.* // Proc. SPIE. 2000. V. 4149. P. 315–323.
247. *Ramos-Garcia R., Delgado-Mfcul R., Iturbe-Castillo D., De Los Santos E.G., Corral F.S.* // Opt. Quant. Electronics. 2003. V. 35. № 6. P. 641–650.
248. *Fu S.C., Liu Y.C., Lu Z.F., Dong L., Hu W.L., Xie M.G.* // Opt. Commun. 2004. V. 242. № 1–3. P. 115–122.
249. *Chen G.F., Wang Y.L., Fan M.G., Yao B.L., Fan M.G., Menke N.M.* // Opt. Mater. 2004. V. 26. № 1. P. 75–77.
250. *Okada–Shudo Y., Jonathan J.M., Roosen G.* // Opt. Eng. 2002. V. 41. № 11. P. 2803–2808.
251. *Ferrari J.A., Garbusi E., Frins E.M.* // Opt. Lett. 2003. V. 28. № 16. P. 1454–1456.
252. *Hampp N.* // Chem. Rev. 2000. V. 100. P. 1755–1776.
253. *Zheng Y., Yao B.L., Wang Y.L.* // Acta Bioch. Sinica. 2003. V. 35. № 6. P. 592–595.
254. *Koek W.D., Barnhart D., Chan V.S.S., Bhattacharya N., Juchem T., Hampp N., Westerweel W., Braat J.J.M.* // Proc. SPIE. 2003. V. 5216. P. 147–155.
255. *El Hafidi I., Grzymala R., Kiefer R., Elouad L., Meyrueis P.* // Opt. Laser Techn. 2005. V. 37. № 6. P. 503–508.
256. *Ren Z.W., Yao B.L., Neimule M., Wang Y.L., Zheng Y., Lei M., Chen G.F.* // Acta Phys. Sinica. 2005. V. 54. № 6. P. 2699–2703.
257. *Yao B.L., Ren Z.W., Menke N., Wang Y.L., Zheng Y., Lei M., Chen G.F., Yampp N.* // Appl. Optics. 2005. V. 44. № 34. P. 7344–7346.
258. *Wang Y.L., Yao B.L., Neimule M., Ren Z.W., Lei M., Ren L.Y.* // Acta Phys. Sinica. 2006. V. 55. № 10. P. 5200–5205.
259. *Chang S., Yuan Q., Grover C.P.* // J. Opt. A. 2002. V. 4. № 6. P. 662–664.
260. *Rablumian A.S., Krile T.F.* // Opt. Eng. 2000. V. 39. № 11. P. 2964–2974.
261. *Korchemskaya E., Burykin N., de Lera A., Alvarez R., Pirutin S., Druzhko A.* // Photochem. Photobiol. 2005. V. 81. № 4. P. 920–923.
262. *Koek W.D., Chan V.S.S., Ooms T.A., Bhattacharya N., Westerweel W., Braat J.J.M.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5742. P. 140–149.
263. *Park J., Cho S., Kim N., Kim J.* // ETRI J. 2003. V. 25. № 4. P. 253–257.
264. *Bahajaj A.A., Asiri A.M.* // Pigm. & Res. Techn. 2005. V. 34. № 5. P. 275–281.
265. *Luo S.I., Chen K.X., Cao L.C., Liu G.D., He Q.S., Jin G.F., Zenn D.X., Chen Y.* // Opt. Express. 2005. V. 13. № 8. P. 3123–3128.
266. *Yang T., Pu S., Shen L., Xu J., Xiao Q., Chen D.* // Proc. SPIE. 2005. V. 5966. P. 266–269.
267. *Chen Y., Wang C.M., Fan M.G., Yao D.L., Menke N.* // Opt. Mater. 2004. V. 26. № 1. P. 75–77.
268. *Belfield K.D., Liu Y., Negres R.A., Fan M., Pan G., Hagan D.J., Hernandez F.E.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 9. P. 3663–3667.
269. *Li D., Yang J., DeMasi R., Ke X., Wang M.R.* // Opt. Commun. 2004. V. 235. P. 275–279.
270. *Давиденко Н.А., Иценко А.А., Костенко Л.И., Кувшинский Н.Г., Кулинич А.В., Меленевский Д.А., Мисюк Д.Д., Павлов В.А., Чуприна Н.Г.* // Химия высоких энергий. 2005. Т. 39. № 4. С. 297–306.
271. *Dubois M., Shi X.L., Erben C., Lawrence B., Boden E., Longley K.* // Jpn. J. Appl. Phys. Part I. 2006. V. 45. № 2B. P. 1239–1245.
272. *Fraigne S., Galaup J.P., Le Gouet J.L., Bousquet B., Canioni L., Joffre M., Likforman J.P.* // J. Opt. Soc. Am. B. 2003. V. 20. № 7. P. 1555–1558.

РАЗВИТИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДОВ ИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*В.В. ШЕЛКОВНИКОВ**, канд. хим. наук; *Е.Ф. ПЕН***, канд. техн. наук; *Е.В. ВАСИЛЬЕВ**, канд. хим. наук; *П.Е. ТВЕРДОХЛЕБ***, доктор техн. наук

* Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

E-mail: vsh@nioch.nsc.ru

** Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск

В обзоре представлены результаты разработок и исследований голографических фотополимерных материалов (ГФПМ) на основе водорастворимых и гибридных органическо-неорганических матриц, синтезированных золь-гель методом, а также материалов с полимеризацией мономера в блоке с хромофором. Исследованы физико-химические процессы голографической записи в ГФПМ при импульсном лазерном воздействии. Для обеспечения эффективной глубоинной записи голограмм предложено использование запрещенных синглет-триплетных электронных переходов, что энергетически выгоднее применения двухфотонного механизма оптической записи информации. Приведены результаты исследований ГФПМ для записи отражательных цветных голограмм. Кратко представлены технологические работы по изготовлению и применению ГФПМ.

Введение

Возможности голографии во многом определяются свойствами используемой регистрирующей среды, в качестве которой долгие годы используются галоидосеребряные фотоэмульсии. В настоящее время все большую популярность приобретают голографические фотополимерные материалы (ГФПМ) [1, 2], обеспечивающие запись в реальном времени объемных фазовых голограмм с дифракционной эффективностью ~100%, высокой спектральной и пространственной селективностью, и имеющие широкий круг применений в изобразительной и защитной голографии, системах оптической памяти, волоконной оптики, дисплеях, при создании голографических оптических элементов, шаблонов фотонных кристаллов.

ГФПМ содержат полимерную матрицу, фотополимеризующиеся мономеры, систему фотоиницирования, пластификаторы, поверхностно-активные вещества и другие компоненты. Модификацией состава ГФПМ можно добиться вариации его свойств и характеристик в широких пределах.

Исследования и разработки в области ГФПМ, выполненные в последние 10 лет, показали, что возможности их развития и применения далеко не исчерпаны. В Сибирском отделении РАН проводятся фундаментальные и технологические исследования голографических материалов силами исследовательских групп двух институтов – НИОХ СО РАН и ИАиЭ СО РАН. Цель данной статьи – обзор работ этих групп по актуальным направлениям развития ГФПМ и методам их исследований.

1. Исследование и модификация свойств модельной фотополимерной композиции

1.1. Основные свойства ГФПМ на основе водорастворимой матрицы ПВС

В связи с расширением использования ГФПМ актуально исследование особенностей физико-химических процессов фотополимеризации в таких материалах. Известны исследования голографической записи на фотополимерных материалах мирового лидера в этой области фирмы DuPont [1], однако истинный состав этих материалов в открытой печати не описан, в связи с чем верификация результатов затруднена. В то же время различными исследовательскими группами развиваются ГФПМ, составы которых открыты [3]. Ясно, что для исследования основ механизма голографической записи в ГФПМ целесообразно использовать открытые материалы. К ним относится разработанный нами материал ГФПМ 633-1 [4] на основе водорастворимых компонентов: поливинилового спирта (ПВС) в качестве полимера матрицы, акриламида в качестве мономера, сенсibilизатора на основе тиазинового или ксантенового красителя и донора-инициатора триэтаноламина (ТЭА). Привлекательность данного материала связана с доступностью всех компонентов ГФПМ и простотой изготовления композиции поливом из водного раствора. Типичная композиция включает на 10 мл раствора: краситель Метиленовый Голубой (МГ) – 1 г, Акриламид (АА) – 300 мг, ТЭА – 0,3 мл, ПВС – 600 мг., растворители этанол-вода в соотношении 1:2 до 10 мл раствора. Метод получения

ГФПМ толщиной до 50–100 мкм состоит в длительном высушивании фотополимерной композиции, нанесенной на стеклянную пластину в строго горизонтальном положении. ГФПМ 633-1 использовался без защитного покрытия.

Данный материал нами исследован путем записи элементарных и Фурье-голограмм изображений страниц цифровой и аналоговой информации [4, 5]. Ниже представлены некоторые результаты этих исследований.

Принято считать, что в основе процесса голографической записи в ГФПМ лежит диффузионный механизм, заключающийся в том, что при записи голограммы концентрация красителя и исходного мономера в максимумах интерференции уменьшается, а концентрация полимера растет. Возникает градиент концентраций, обуславливающий диффузию подвижных молекул красителя и мономера. В результате процессов полимеризации и направленной диффузии образуется объемная фазовая дифракционная решетка (голограмма).

Известно, что дифракционная эффективность (DE) объемной фазовой пропускающей голограммы определяется формулой

$$DE(\Delta n) = \frac{I_D}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \Delta n \cdot d}{\lambda \cdot \cos(\Theta) \cdot n_0} \right)$$

где I_0 , I_D – интенсивности падающего и дифрагировавшего пучков соответственно, Δn – амплитуда модуляция показателя преломления при полимеризации, d – толщина голограммы, 2Θ – угол между записываемыми пучками, λ – длина волны излучения лазера, используемого при записи голограмм.

На рис. 1 представлен типичный вид зависимости DE от времени экспозиции пропускающей голограммы, полученной на ГФПМ 633-1, при $d = 70$ мкм, $\lambda = 633$ нм, $2\Theta = 30^\circ$, суммарной интенсивности записываемых пучков 10 мВт/см². Видно, что вначале имеет место индукционный период ($DE = 0$), обусловленный инерционностью процесса фотополимеризации, затем наблюдается быстрый рост DE до величины порядка 50%, а далее этот рост замедляется и наступает насыщение. Энергия записи, соответствующая максимуму DE, составляет ~ 50 мДж/см². На рис. 2 представлен график типичной характеристики угловой селективности объемной пропускающей голограммы, записанной на ГФПМ 633-1. Сглаженные боковые максимумы и ненулевая интенсивность в минимумах свидетельствуют о неоднородности голографической решетки по ее глубине, обусловленной неравномерным поглощением света при записи голограммы.

Недостатком ГФПМ 633-1 является снижение DE записанных голограмм из-за распада фотополимерной решетки со временем хранения.

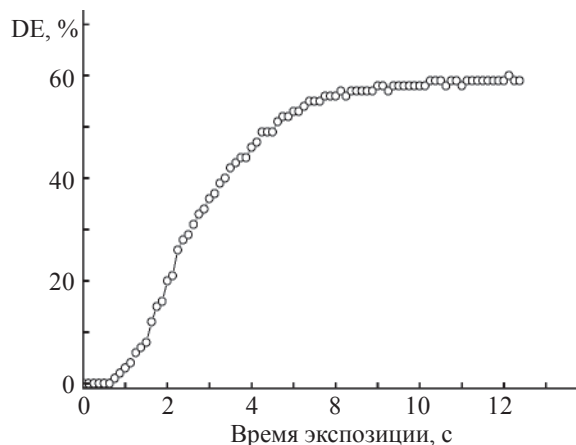


Рис. 1. График зависимости дифракционной эффективности пропускающей голограммы, полученной на ГФПМ (633-1), от времени экспозиции.



Рис. 2. График характеристики угловой селективности объемной пропускающей голограммы, полученной на ГФПМ (633-1).

1.2. Изменение свойств ГФПМ при введении сшивающего мономера

Для стабилизации фотополимерной решетки в композицию ГФПМ 633-1 был введен водорастворимый сшивающий мономер бисакрилоилпиперазин.

На рис. 3 приведены кривые роста DE голограмм в зависимости от его концентрации. Видно, что добавление сшивающего мономера увеличивает чувствительность ГФПМ, измеренную на уровне DE 30%, в 3 раза. Добавление сшивающего мономера ликвидирует быструю релаксацию решетки, но медленная релаксация остается. На рис. 4 показана динамика медленной релаксации в процессе хранения голограммы для двух уровней начальной DE $\sim 90\%$ и $\sim 40\%$. Экспериментальные точки аппроксимированы спадающей экспоненциальной функцией. Характерное время распада для голограмм с DE $\sim 90\%$ составляет 7 дней, а для DE $\sim 40\%$ – 2 дня. В дальнейшем решетка стабилизируется на уровне DE $\sim 10\%$.

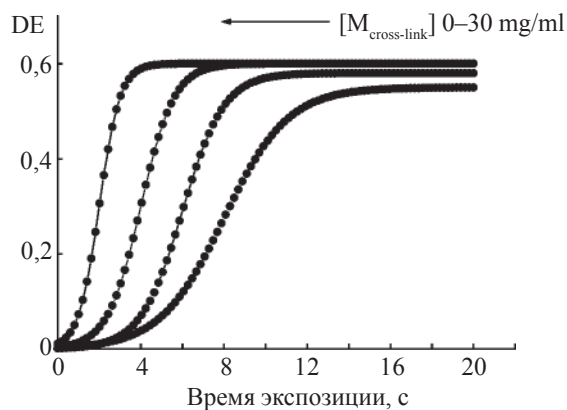


Рис. 3. Графики зависимости DE от концентрации сшивающего компонента.

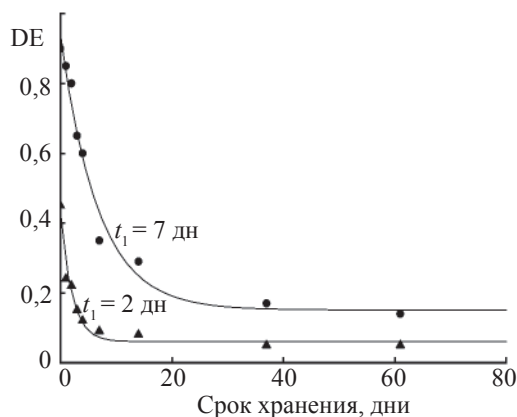


Рис. 4. Графики медленной релаксации DE.

1.3. Эффект оптического усиления в ГФПМ

В ГФПМ 633-1 наблюдается эффект усиления DE голограммы, записанной с малой экспозицией, при последующей пост-экспозиции [6]. В этом случае первичная решетка записывается в течение непродолжительного времени t до начальной DE_0 , затем сигнальный луч закрывается, и облучение продолжается одним опорным лучом вплоть до насыщения $DE_{\text{макс}}$.

На рис. 5 приведен результат такого эксперимента для голограммы с $DE_0 = 2\%$. Из приведенной кривой усиления DE определяется коэффициент усиления $K_{\text{ус}} = DE_{\text{макс}}/DE_0$. Значение $K_{\text{ус}}$ зависит от уровня DE_0 . Зависимость усредненного $K_{\text{ус}}$ приведена на рис. 6.

Оптическое усиление в фотополимерном материале ФПК-488 наблюдали в [7], где данный эффект объясняется взаимодиффузией компонент ФПК-488 и гель-эффектом [8]. Исследуемый нами ГФПМ 633-1 существенно отличается по составу и свойствам от ФПК-488. В частности, процесс усиления в ФПК-488 длится полтора часа, а в ГФПМ 633-1 он проте-

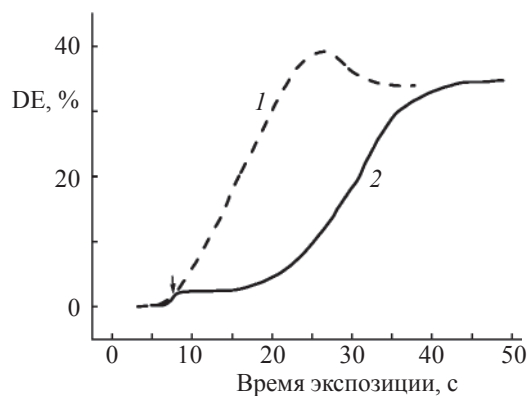


Рис. 5. Иллюстрация усиления DE в ГФПМ 633-1. 1 – запись двумя лучами, 2 – усиление одним лучом. Стрелкой показан момент прекращения записи голограммы.

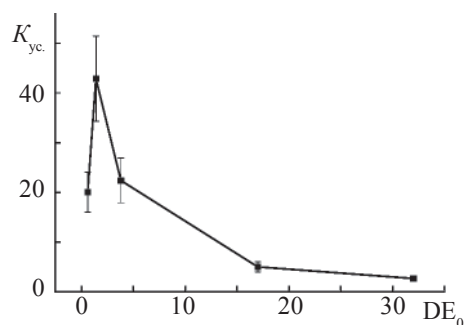


Рис. 6. Значение $K_{\text{ус}}$, усредненного по 5-ти голограммам в каждой точке в зависимости от начального значения DE_0 .

кает за 30–40 сек. Наше объяснение оптического усиления основано на гель-эффекте и состоит в том, что увеличение скорости фотополимеризации в облученных местах материала связано с замедлением реакции обрыва цепи в первоначально полимеризованной среде. Скорость фотополимеризации ГФПМ зависит от соотношения констант роста и обрыва цепи, которое может увеличиваться в ходе фотополимеризации, так как возрастает вязкость среды. При этом уменьшается константа скорости обрыва радикальной цепи, что, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации полимерных радикалов и возрастанию скорости полимеризации.

1.4. Влияние модификации полимера матрицы

Одной из причин медленной деградации голограммы в ГФПМ 633-1 является присутствие жидкого пластифицирующего донорного компонента ТЭА, способствующего диффузионному рассасыванию полимерной дифракционной решетки. Поэтому желательно использовать более вязкий, чем ТЭА, инициатор, имеющий донорные третичные амино-

группы. Для получения такого инициатора нами проведен синтез полимерного донорного компонента путем замещения гидроксильных групп ПВС на тозилльные группы и замещении тозилльных групп на третичные аминогруппы [9]. Общая схема синтеза третичных полимерных аминов (ТПА) приведена ниже.

На основании данных элементного анализа установлено, что конечные полимеры помимо целевых третичных аминогрупп содержали также остаточные гидроксильные и тозилльные группы. Полученный полимер оказался плохо совместим с матрицей ПВС. Поэтому в качестве матрицы был выбран полимер поливинилпирролидон (ПВП). С этой матрицей полученные полимерные соединения ТПА(б–е) имели хорошую совместимость, обеспечили оптическую прозрачность материала с низким шумом рассеяния.

Для изучения свойств ГФПМ в зависимости от природы синтезированного полимера были получены образцы, содержащие ПВП, мономер акрилоилморфолин и различные ТПА. Графики роста ДЕ в ГФПМ с различными ТПА представлены на рис. 7.

Из рис. 7 видно, что наилучшие результаты дает присутствие в ГФПМ полимера ТПА вида (е). Кроме того, в этом случае отсутствует быстрая релаксация решетки и сохранность голограмм увеличивается в два раза.

Наблюдаемая в исследованных ГФПМ медленная релаксация решеток связана со свойством водорастворимых полимеров, используемых в качестве матрицы ПВС и ПВП. Видимо, остаточное ко-

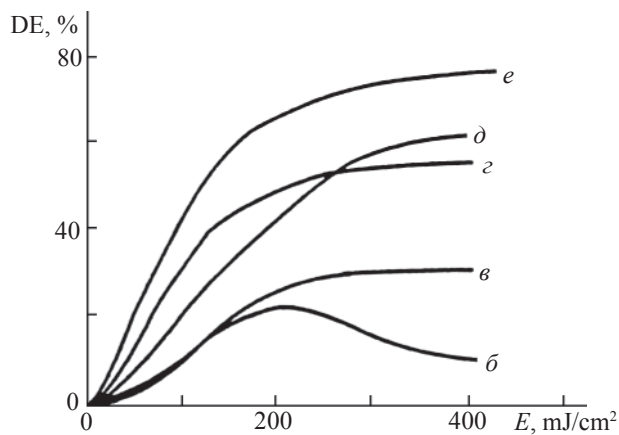


Рис. 7. Графики роста ДЕ в ГФПМ с различными ТПА.

личество воды, присутствующее в матрице после ее высыхания, способствует медленной деградации образующегося полимера. Переход к полимерам на основе органических растворителей позволяет получить голограммы, не деградирующие в течение нескольких лет.

2. Исследование физико-химических процессов в ГФПМ при импульсной записи пропускающих голограмм

Для понимания фундаментальных основ механизма голографической записи в ГФПМ проведены исследования динамики фотоиндуцированного изменения показателя преломления ГФПМ при импульсном воздействии лазерного излучения [10].

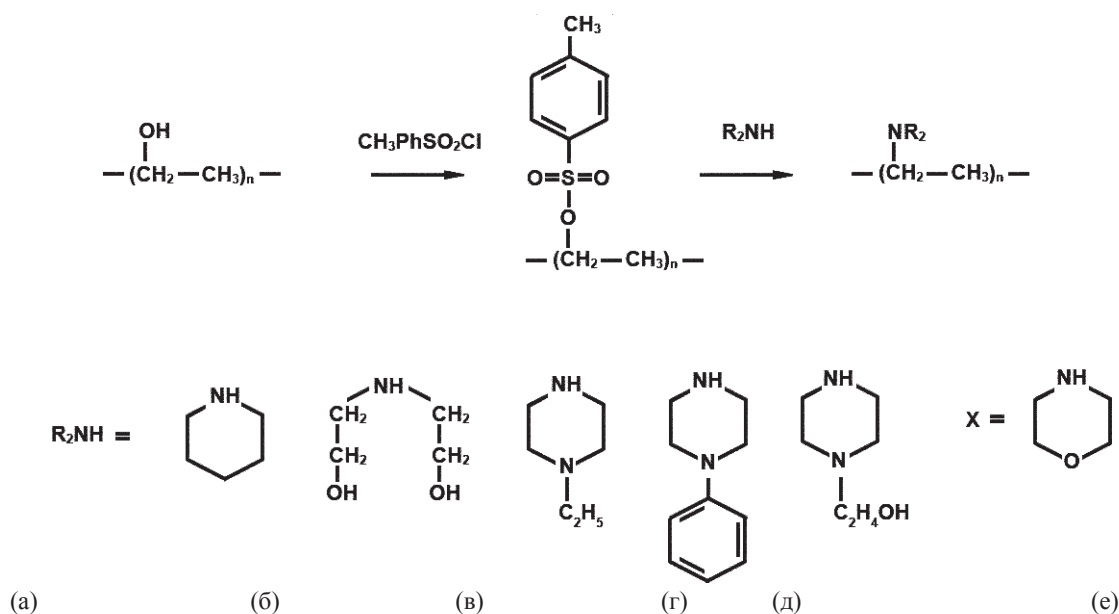


Схема синтеза третичных полимерных аминов (ТПА).

При этом нами использован метод динамических голографических пропускающих решеток DTG (Dynamic Transient Grating) [11]. Метод позволяет исследовать кинетику изменения показателя преломления среды с высокой чувствительностью (Δn до 10^{-4}), большим временным (Δt от 1 мкс до сек) и амплитудным (ΔDE от 10^{-5} до 1) динамическими диапазонами изменения полезного сигнала.

В качестве объекта исследования выбрана композиция следующего состава: краситель Эритрозин – 0,8 мг, акриламид – 200 мг, триэтанолламин – 0,2 мл, поливиниловый спирт – 2,5 мл (12% р-р), растворители: этанол – 0,3 мл, вода – 1,7 мл. Эритрозин имеет высокий выход в триплетное состояние, и его спектр поглощения наиболее близко соответствует длине волны возбуждающего импульсного лазера.

Исследование динамики фотополимеризации проводилось с помощью установки (рис. 8) на базе импульсного твердотельного Nd³⁺:YAG лазера, работавшего в режиме модуляции добротности с внрезонаторным преобразованием частоты во вторую гармонику ($\lambda = 532$ нм, $E_{\text{ср}} = 0,3$ мДж, $t_{\text{имп}} = 0$ нс, $I_{\text{зап}} = 9,6 \times 10^5$ Вт/см²). Постоянная времени аппаратной функции регистрирующей системы составила ~1 мкс.

Установлено, что динамика изменения DE соответствует образованию двух дифракционных решеток с различным кинетическим поведением. Формирование стабильной полимерной решетки наблюдается спустя ~1 мс после лазерного импульса и заканчивается в зависимости от конкретного образца за 0,1–1 с, а при малых временах (до ~1 мс) наблюдается рост ($\tau_{\text{роста}} = 0,8$ мкс) и падение DE промежуточной решетки ($\tau_{\text{распада}} = 2,7$ мкс). Фотополимерная решетка сохраняется в течение длительного времени (месяцы). Характерная зависимость DE промежуточной решетки от времени показана на рис. 9, где на вставке представлена зависимость DE промежуточной решетки при большем временном разрешении.

По нашему мнению, процессом, приводящим к образованию промежуточной решетки, является реакция возбужденного красителя с инициатором с образованием ион-радикальных пар между триплетно-возбужденным Эритрозином и ТЭА (схема 1, [12]).

Далее такая радикальная пара распадается с образованием двух лейкоформ красителя Эритрозина и с выходом свободных радикалов в реакционный объем. Распад промежуточной решетки описывается моноэкспоненциальной зависимостью и соответствует распаду радикальных пар с постоянной времени жизни 2,7 мкс.

На основании модели импульсной голографической записи, разработанной на базе уравнений свободной радикальной полимеризации, аппроксими-

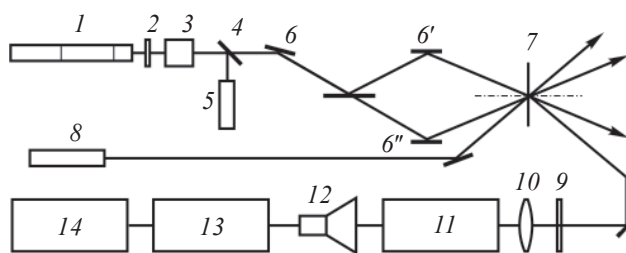


Рис. 8. Схема установки импульсной записи пропускающих голографических решеток в ГФПМ. Записывающий Nd:YAG-лазер (1); инфракрасный фильтр (2); затвор (3); стеклянная пластина (4); фотометр ФПМ-02 (5); полупрозрачное зеркало (6); зеркала (6', 6''); обрзец ГФПМ (7); зондирующий He-Ne-лазер (8); не-селективный фильтр (9); линза (10); спектрограф СТЭ-1 (11); фотоэлектронный умножитель (12); цифровой осциллограф (13); компьютер (14).

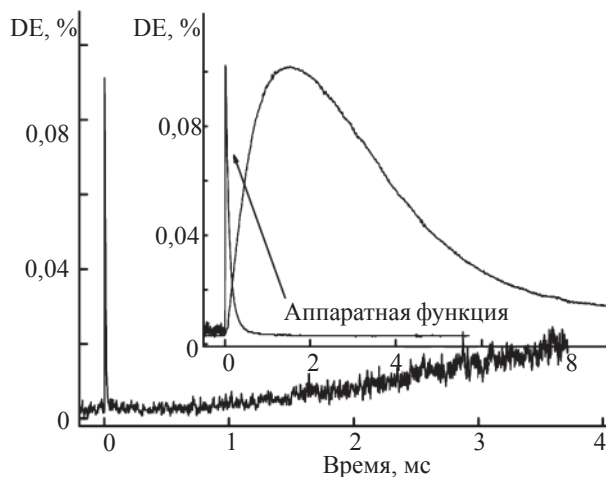


Рис. 9. Кривые роста и распада DE промежуточной решетки при различном временном разрешении (угол записи $\Theta = 18^\circ$).

рованы экспериментальные кривые кинетики дифракционной решетки и найдены константы скоростей реакций полимеризации ($k_p = 3,7 \times 10^4$ М⁻¹с⁻¹) и обрыва цепи ($k_t = 4,7 \times 10^7$ М⁻¹с⁻¹) для исследуемого ГФПМ. Также установлено, что за времена формирования голограмм (до 1 с) влияния диффузии мономера на расстояние большее полупериода решетки (280 нм) не проявляется.

При записи голографических решеток с различными периодами в вязкой среде триэтанолламина наблюдался их диффузионно-зависимый распад. Найден коэффициент диффузии олигомерных молекул акриламида 10^{-9} см²/с и их средний размер – 25–35 звеньев.

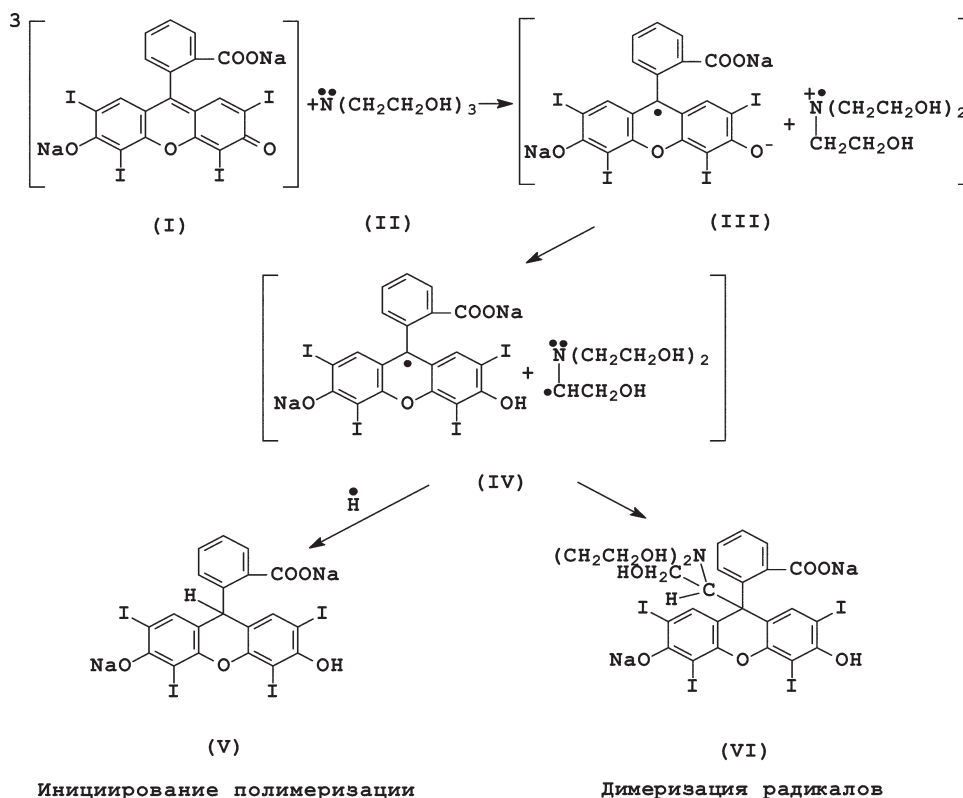


Схема 1. Схема образования ион-радикального (III), а затем радикального комплекса (IV) при реакции триплетно-возбужденного Эритрозина (I) с триэтаноламином (II), а также распад радикальных пар (IV) с образованием двух лейкоформ Эритрозина (V и VI).

3. Получение и исследование толстых фотополимерных слоев

Основная тенденция развития оптической памяти сверхбольшой емкости состоит в переходе к объемным средам. При этом главные требования заключаются в обеспечении толщины материала ~1 мм и ее усадки не более 0,1%. Это можно обеспечить при полимеризации мономера в блоке с добавлением светочувствительного хромофора. Примером такого подхода является материал на основе фенантренхинона (ФХ) в полиметилметакрилате (ПММА) [13]. В этом случае фотомодификация полимера, заключается в фотопришивке ФХ к ПММА. Последующее нагревание образца приводит к диффузионному перераспределению оставшегося несвязанного хромофора из незасвеченных областей голографической решетки в засвеченные и за счет этого к термическому усилению ее дифракционной эффективности.

Рассмотрим другую ситуацию, в которой хромофор изначально пришит к полимеру ПММА, а при фотомодификации разрывает с ним связь и диффундирует в блок ПММА [14]. В этом случае также можно ожидать термического усиления первоначально записанной голограммы за счет термического перераспределения несвязанного с полимером хромофора.

3.1. Голографические характеристики материала на основе алкиламинонафто- и антрахинонов, пришитых к полимерной матрице

В качестве хромофоров нами выбран ряд алкиламино-1,4-нафтохинонов, имеющих во втором положении диалкил- или алкилариламиногруппу и под действием света вступающих в реакцию внутримолекулярного фотовосстановления с образованием нестабильных нафт[2,1-d]-2,3-дигидрооксазолов, которые при разложении дают продукты дезалкилирования исходных хинонов. Реакция дезалкилирования обеспечивает отрыв нафтохинонового хромофора от матрицы в случае его начальной пришивки через алкильную группу, связанную с амином. В отличие от 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов, 1,4-нафтохиноны, имеющие в положении 2 гетероциклическую аминогруппу, при фотолизе образуют продукты дегидрирования VIII и не могут оторваться от матрицы, будучи пришитыми к ней через алкиламиногруппу. Обе ситуации изображены на схеме 2.

С целью создания регистрирующей среды на основе 2-диалкиламино-1,4-нафтохинонов был проведен синтез ряда хромофоров (I, II, III) для сополимеризации в блоке с метилметакрилатом (ММА). Показано, что

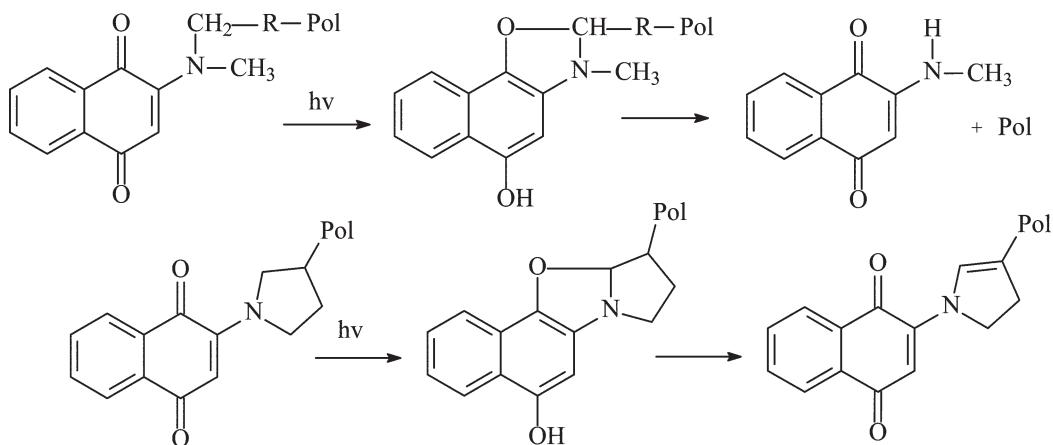


Схема 2.

I. 2-пиперазино-1,4-нафтохинон не сополимеризуется с ММА, так как не содержит полимеризующейся группы.

II. 2-пиперазиноакрилат-1,4-нафтохинона сополимеризуется с ММА и не отщепляется от ПММА в результате фотохимической реакции, а образует неопределенное соединение.

III. 2-метилгексилендиаминакрилат-1,4-нафтохинона сополимеризуется с ММА и отщепляется от ПММА в результате фотохимической реакции.

Образцы материала в виде дисков толщиной 0,5–1 мм получали путем полимеризации при 90 °С в блоке ММА с добавкой хромофора. Эксперименты по записи пропускающих голограмм в попутных пучках в фотоактивном сополимере на основе алкиламинонафтохинонов проводили с помощью Ag^+ -лазера ($\lambda = 514$ нм) с интенсивностью 20 мВт/см². Для зондирования использовали He–Ne-лазер с длиной волны 633 нм.

Для усиления ДЭ после экспонирования образцы нагревали при 75 °С в течение 3–11 дней. В процессе нагрева отщепленный от матрицы нафтохиноновый хромофор мог свободно диффундировать.

На рис. 10 приведены фотографии образцов материалов типов II и III с записанными голограммами. Видны области записи голограмм с различной экспозицией. Образец сополимера III обесцвечивался в результате записи, что свидетельствует об образовании продукта отщепления исходного диалкиламино-1,4-нафтохинона, в то время как образец сополимера II в области экспонирования окрашивался в темно-синий цвет, это указывает на образование неопределенного производного пиперазино-1,4-нафтохинона.

При нагревании образца с сополимером типа III происходит значительный рост Δn с усилением начальной ДЕ в 7–10 раз. На рис. 11 представлены зна-

чения ДЕ для трех типов образцов до и после термического усиления в течение 3 суток в зависимости от концентрации хромофора.

Как видно из рисунка, в случае образцов типа II и III, в которых хромофоры химически связаны с полимером, происходит термическое усиление ДЕ. В образце, содержащем не связанный с полимером 2-алкиламино-1,4-нафтохиноновый хромофор I, происходит термический спад ДЕ начальной голографической решетки. Коэффициент усиления для образцов типа II и III при их нагревании в течение 3 суток составлял ~10. При дополнительном нагревании в течение 11 суток для образца типа II он оставался прежним или немного уменьшался для некоторых голограмм, а в случае образца типа III дополнительно увеличивался в отдельных случаях до значения 50–100.

При повышении концентрации хромофора до 4% для достижения максимального усиления ДЕ происходит ухудшение угловой селективности записанных голограмм за счет уменьшения эффективной толщины записи голограммы в 2–3 раза. Поскольку повышение концентрации хромофора приводит к увеличению ДЕ голограммы, то важно сохранить высокую

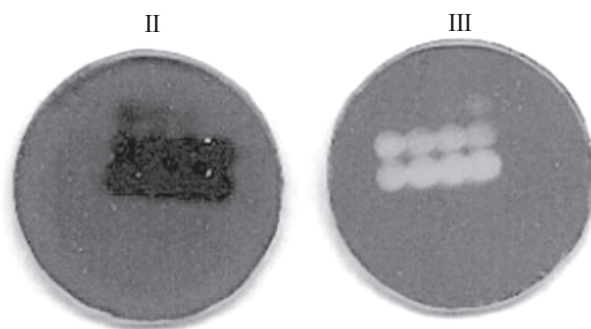


Рис. 10. Фотографии образцов материалов типов II и III.

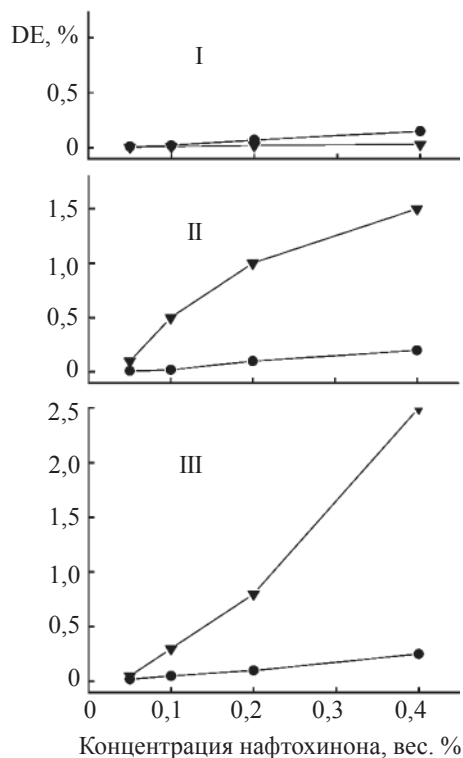


Рис. 11. Зависимость дифракционной эффективности голограмм, записанных в алкиламинонафтохинон-метакрилатном сополимере от концентрации хромофора до (черные кружки) и после (черные треугольники) термического усиления в течение 3 суток.

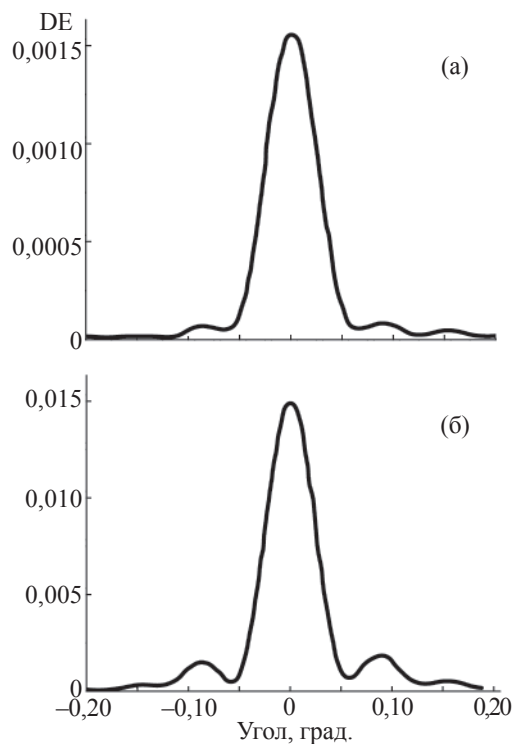


Рис. 12. Характеристики угловой селективности голограммы с сополимером MMA-алкиламино-1,4-антрахинон при 1% хромофора IV до (а) и после (б) термического усиления в течение суток.

концентрацию хромофора и в то же время обеспечить малое поглощение на длине волны записи. Это возможно при использовании хромофоров, обладающих вышеописанным типом фотохимической реакции, но имеющих меньшее поглощение на длине волны записи. В связи с этим был синтезирован антрахиноновый хромофор типа IV, имеющий меньшее поглощение на длине волны записи.

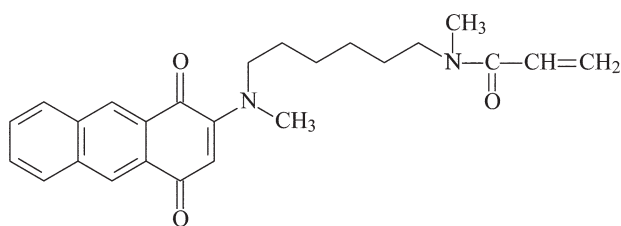
Голографический материал на основе сополимера хромофора IV и MMA получали аналогично способу, описанному выше. В образце толщиной 1 мм была проведена запись пропускающих голограмм с использованием излучения Nd-YAG-лазера с диодной накачкой с длиной волны 532 нм.

На рис. 12 приведены характеристики угловой селективности записанной голограммы до (а) и после

(б) термического усиления при 70° в течение суток образца сополимера MMA-алкиламино-1,4-антрахинон, содержащего 1% хромофора IV. Как видно из рисунка, кривая угловой селективности образца до и после термического усиления имеет четкие боковые лепестки, и значение угловой селективности 0,08° соответствует толщине голограммы 1 мм. Причем начальная максимальная DE = 0,15% на порядок выше, чем для голограмм, записанных на образцах, содержащих алкиламино-1,4-нафтохинон III. Термическое усиление голограммы составляет 10 раз и приводит к увеличению дифракционной эффективности до 1,5%.

3.2. Получение и исследование толстослойных ГФПМ с гибридными матрицами, синтезированными золь-гель методом

В предыдущем разделе рассмотрен подход получения толстослойного материала с малой усадкой при сополимеризации фотоактивного хромофора в блоке с ПММА. К сожалению, в этом случае снижается чувствительность материала, так как не используется эффективный процесс фотополимеризации. Решение проблемы снижения усадки материала без отказа от фотоинициированной свободно-радикальной полимеризации является актуаль-



Хромофор типа IV.

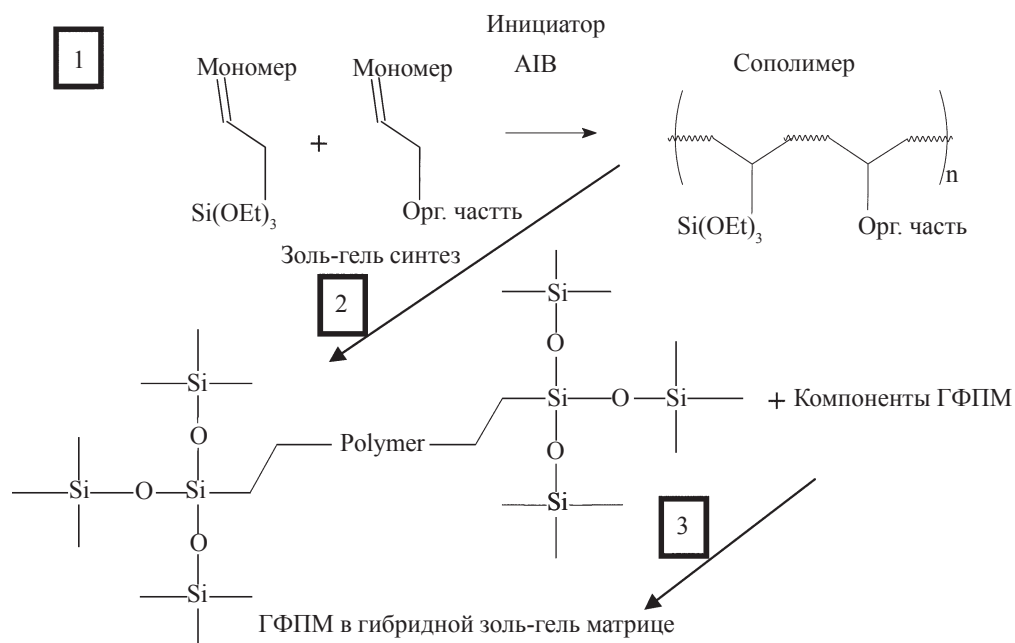


Схема получения ГФПМ с гибридной матрицей.

ной задачей. Исходя из этого нами получены и исследованы ГФПМ с гибридными органическо-неорганическими матрицами [15], которые образуются при гидролизе предшественника золь-гель синтеза тетраэтоксисилана Si(OEt)₄ (ТЭОС) и конденсации продуктов его гидролиза. связей в кремний-оксидных кластерах, которые слипаются в наночастицы.

При этом стабилизация золь-гель матрицы от разрушения решена путем синтеза гибридного органическо-неорганического сополимера. В целом подход к получению ГФПМ с гибридными матрицами включает: 1) синтез органическо-неорганического сополимера, 2) проведение реакции сополимера с пред-золь ТЭВС в условиях золь-гель синтеза и образование конденсирующегося -SiO- золя с полимерными блоками, 3) введение в вязкую массу компонентов ГФПМ и формирование твердого блока ГФПМ в гибридной золь-гель матрице (см. схему).

3.3. Схема получения ГФПМ с гибридной матрицей

Для изготовления гибридного материала был синтезирован сополимер N-винилпирролидона (ВП) и винилтриэтоксисилана (ТЭВС) при эквимолярном соотношении исходных мономеров ВП-ТЭВС. При получении неорганической золь компоненты фотослоя готовили композицию в следующем объемном соотношении: ТЭОС:EtOH:H₂O:HCl – 1:1:0,25:0,025. Ее приливали к раствору сополимера ВП-ТЭВС в этаноле. После выдерживания композиции до начала загустения она поливалась на стеклянную подложку для формирования толстой (0,5–1 мм) твердой золь-гель пленки. Устойчивость полученной пленки к растрескиванию зависела от соотношения пред-золь:сополимер ВП-ТЭВС. На рис. 13 приведены снимки образцов пленок после их отверждения и

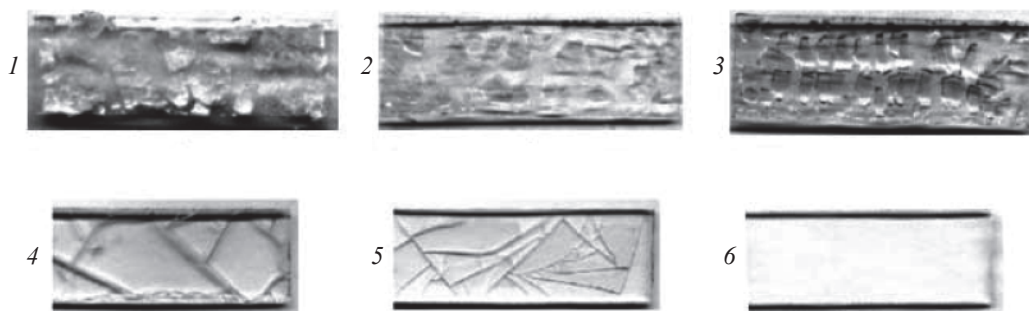


Рис. 13. Снимки сканированных образцов толстых гибридных золь-гель пленок при объемном соотношении пред-золь ТЭОС:сополимер ВП-ТЭВС 1) 1:0 2) 1:0.1, 3) 1:0.5, 4) 1:1, 5) 1:2, 6) 1:3.

выдержки в течение суток при различном соотношении пред-золь:сополимер ВП-ТЭВС.

Видно, что пленка не разрушается при соотношении пред-золь:сополимер ВП-ТЭВС 1:3–1:4. Полученную гибридную композицию вместе с фотополимерными компонентами поливали на стеклянную пластинку и выдерживали в закрытом боксе в течение суток для отверждения. В результате были получены образцы гибридного органически-неорганического ГФПМ в виде пленки толщиной от 0,4 до 1,0 мм.

Далее эти образцы были испытаны путем записи объемных пропускающих и отражательных голограмм. Результаты измерений характеристики угловой селективности пропускающей голограммы (ширина контура $\pm 0,17^\circ$ при толщине голограммы 450 мкм) свидетельствуют о том, что структура решетки фактически однородна по всей глубине, а усадка толщины регистрирующего слоя незначительна ($\sim 0,7\%$).

4. Запись голограмм с использованием запрещенных электронных переходов

Существенной проблемой для обеспечения эффективной записи голограмм по глубине регистрирующего слоя является неравномерное поглощение света. Известным решением данной проблемы является использование двухфотонного механизма оптической записи информации [16]. Однако в силу чрезвычайно малого коэффициента поглощения для достижения дифракционной эффективности $\sim 50\%$ в этом случае необходима интенсивность записываемого излучения порядка 10^9 Вт/см², что возможно лишь при использовании высокоэнергетичных импульсных лазеров.

Нами предложен альтернативный вариант решения исследуемой проблемы, заключающийся в использовании для записи голограмм запрещенных синглет-триплетных электронных переходов [17].

4.1. Теоретические предпосылки

Известно, что в органических молекулах при возбуждении из основного состояния, помимо разрешенных по мультиплетности синглет-синглетных ($S_1 \leftarrow S_0$) переходов, присутствуют запрещенные синглет-триплетные ($T_1 \leftarrow S_0$) переходы (рис. 14).

Заселение триплетного состояния органической молекулы происходит в результате интеркомбинационной конверсии синглетного возбужденного состояния молекулы. Обычно вероятность выхода в триплетное состояние для органических возбужденных молекул много меньше единицы. Введение в молекулу красителя тяжелого атома увеличивает

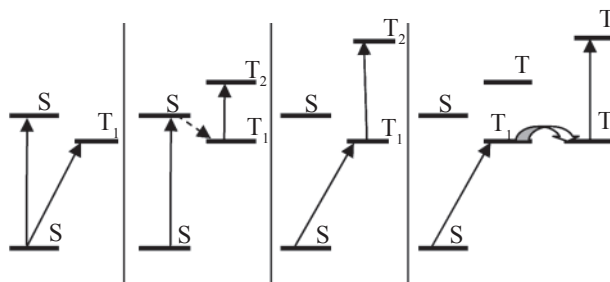


Рис. 14. Схемы электронных переходов.

вероятность его S_1-T_1 конверсии и фотохимическую активность. В частности, для ксантовых красителей, например, Флуоресцеина, введение четырех атомов йода приводит к образованию красителя Эритрозина, в котором полностью тушится флуоресценция, а вероятность S_1-T_1 конверсии повышается с 0,035 до 1 [18]. Соответственно, для Эритрозина вероятность $T_1 \leftarrow S_0$ поглощения по сравнению с незамещенными ксантовыми красителями должна повышаться в 100–1000 раз, поскольку она пропорциональна квадрату фактора спин-орбитальной связи электрона (ξ^2), находящегося вблизи тяжелого атома (например, $\xi_I^2/\xi_F^2 = 346$ для галогеннафталинов). Разрешенный синглетный $\pi-\pi^*$ переход Эритрозина в матрице ПВА находится в видимой области с максимумом поглощения при 550 нм. Фосфоресценция Эритрозина в полимерной матрице ПВА наблюдается при 700 нм. Учитывая Стоксов сдвиг спектра фосфоресценции, можно полагать, что для этого красителя спектр $T_1 \leftarrow S_0$ поглощения перекрывает линии излучения He-Ne (633 нм) и Kr+ (647 нм) лазеров.

Сопоставим значения интенсивности записываемого излучения при возбуждении в области основного поглощения красителя I_{0S} и при возбуждении в области запрещенного перехода I_{0T} для достижения одинаковой скорости фотопревращения хромофора (dC/dt) на начальной стадии фотохимической реакции. При малых значениях начальной оптической плотности получим следующее выражение для соотношения между интенсивностями I_{0T} и I_{0S} при одинаковой скорости фотореакции:

$$I_{0T} = I_{0S} \cdot \frac{\varepsilon_{SS} \cdot C_{0S}}{\varepsilon_{ST} \cdot C_{0T}},$$

где ε_{SS} и ε_{ST} – соответственно коэффициенты экстинкции для разрешенных и запрещенных переходов, C_{0S} и C_{0T} – начальные концентрации хромофора для вариантов записи голограммы на разрешенном и запрещенном переходе, соответственно.

Предположим, что можно повысить концентрацию хромофора на порядок при записи на $T_1 \leftarrow S_0$ переходе, по сравнению с обычной записью, и со-

отношение $\varepsilon_{SS}/\varepsilon_{ST}$ примем равным 10^5 , что является реально достижимой величиной при высоких значениях ε_{ST} . В этом случае получим значение I_{0T} равное $10^4 I_{0S}$. Например, если при записи голограммы фотополимерном материале чувствительностью $10\text{--}100$ мДж/см² в полосе поглощения красителя-сенсibilизатора требуется интенсивность записывающих пучков лазерного излучения порядка $1\text{--}10$ мВт/см², то при записи в полосе запрещенного перехода этого же красителя потребуется интенсивность $10\text{--}100$ Вт/см² для достижения одинакового времени записи. Отметим, что это значение интенсивности на семь порядков ниже, чем необходимо для записи путем двухфотонного поглощения.

Другая особенность голографической записи на $T_1 \leftarrow S_0$ переходах может проявляться в ее двухквантовом характере. В этом случае должна наблюдаться квадратичная зависимость скорости фотохимической реакции красителя от интенсивности записывающего излучения.

4.2. Экспериментальные результаты записи голограмм

Запись голограмм осуществлялась излучением He-Ne и Kr+ (647 нм) лазеров при различной интенсивности. Концентрация Эритрозина в тестовых образцах красителя в 7–8 раз превышала концентрацию красителя при записи голограммы в полосе его поглощения и была близка к порогу кристаллизации. Измерение DE во время записи голограммы проводилось с помощью зондирующего излучения Ar+ лазера с длиной волны 457 нм, на которой Эритрозин имеет слабое поглощение. Под действием излучения He-Ne-лазера интенсивностью 12 мВт/см² в течение 1 минуты в образце ГФПМ толщиной ~ 100 мкм формируется голограмма с DE $\sim 50\%$. Также была проведена запись серии шестнадцати наложенных голограмм с угловым интервалом опорного пучка между каждой из них $3,0^\circ$.

Результаты этих экспериментов показывают принципиальную возможность записи голограмм при высоких концентрациях красителя-сенсibilизатора на запрещенном триплет-синглетном переходе с использованием обычного маломощного непрерывного He-Ne-лазера. При действии излучения более мощного Kr+-лазера различной интенсивности показано, что скорость роста DE линейно зависит от интенсивности падающего излучения. При 200 мВт/см² время записи голограммы без учета индукционного периода составляет порядка 7 сек. При действии на образец ГФПМ излучением Kr+-лазера с интенсивностью ~ 50 Вт/см² запись голограммы с учетом индукционного периода происходила за 1–2 сек, что совпадает со скоростью записи

в полосе поглощения красителя излучением Ar+-лазера с интенсивностью 10 мВт/см².

Линейная зависимость максимальной скорости записи голограммы от интенсивности, наблюдаемая в сенсibilизированном фотополимерном материале при синглет-триплетном возбуждении красителя, означает наличие двухступенчатого характера возбуждения и участие в фотореакции следующего высоко-возбужденного триплетного состояния красителя.

Установлено также, что при понижении интенсивности излучения He-Ne-лазера от 12 мВт/см² до $0,2$ мВт/см² порога записи не наблюдается.

5. Исследования селективности неоднородных голограмм в ГФПМ

Экспериментальные данные характеристик угловой селективности (УС) объемных пропускающих голограмм важны как для практического применения, так и для более полного понимания механизма голографической записи в ГФПМ [19]. Нами получены и проанализированы типичные характеристики УС голограмм, изготовленных на ГФПМ различного состава с толщиной слоя от 100 мкм до 500 мкм. Запись голограмм проводилась с помощью He-Ne-лазера по симметричной схеме, угол схождения между записывающими пучками составлял 20° в воздухе. В ряде экспериментов для проверки влияния усадки толщины регистрирующего слоя записывались голограммы с наклонными решетками, в этом случае схема падения записывающих пучков была несимметричной. Интенсивность света в плоскости записи составляла 20 мВт/см², а время экспозиции варьировалось от 10 до 100 сек. Измерения УС проводились на компьютеризированном стенде [20] с прецизионным вращающимся столиком. Вначале были проведены исследования угловой селективности одиночных объемных голограмм. На рис. 15 представлены результаты срав-

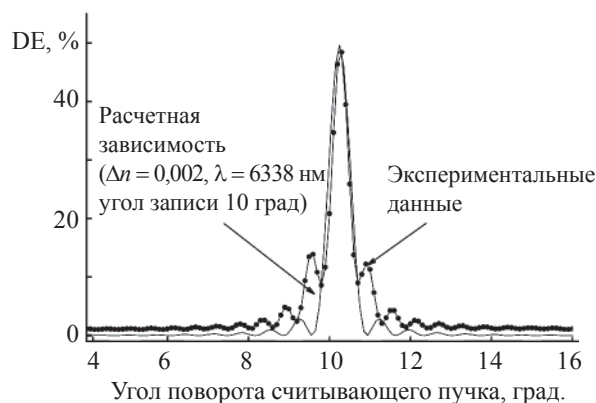


Рис. 15. Экспериментальная и теоретическая характеристики угловой селективности объемной голограммы, записанной на ГФПМ.

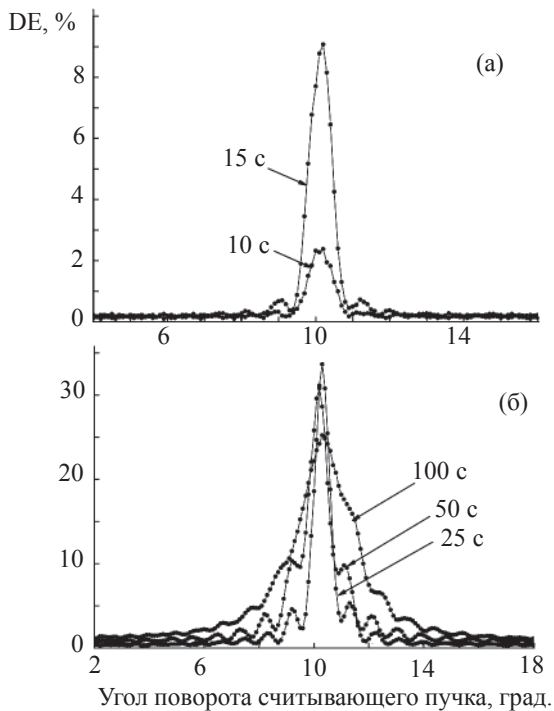


Рис. 16. а – характеристики угловой селективности при малых значениях дифракционной эффективности; б – характеристики угловой селективности при больших значениях времени экспозиции и дифракционной эффективности.

нения экспериментальной и теоретической характеристик угловой селективности.

Видно, что ширина контура характеристики на полувысоте от максимального значения DE примерно одинакова для теоретического и экспериментального случаев, но картина совершенно иная в окрестности первого минимума. В отличие от теории, интенсивность дифрагированного пучка не спадает до нуля. Учитывая данные результаты, было проведено более детальное исследование зависимости вида характеристики УС от условий записи голограмм и типа ГФПМ. На рис. 16а и 16б приведены типичные экспериментальные характеристики УС голограмм с ненаклонной решеткой, полученных на ГФПМ типа [15, 17] с толщиной слоя 180 мкм.

Видно, что при малых значениях экспозиции (10 сек – 15 сек) DE менее 10%, характеристика угловой селективности имеет вид, близкий к теоретическому. С ростом экспозиции DE вначале увеличивается до 35%, а вид характеристики угловой селективности резко меняется: минимумы интенсивности исчезают (т.е. селективные свойства ухудшаются), вторичные максимумы значительно возрастают, контур характеристики уширяется, в ряде случаев наблюдается ее асимметрия. При дальнейшем увеличении экспозиции (~100 сек) рост максимального значения DE прекращается, периоди-

ческий вид характеристики теряется, ее контур сильно уширяется. Значение угла Брэгга остается практически неизменным.

На рис. 17 изображено поведение характеристики УС для голограммы с наклонной решеткой (углы падения предметного и опорного пучков в воздухе равны 0° и 20°). Кривая (1) соответствует экспозиции 30 сек, а кривая (2) – 50 сек. Принципиальное отличие от голограмм с ненаклонной решеткой состоит в том, что происходит изменение угла Брэгга (увеличение с $20,5^\circ$ до 21°).

На рис. 18 представлен пример экспериментальной характеристики УС, имеющей уширенный и сглаженный вид. Данная характеристика получена на малоусадочном ГФПМ с толщиной регистрирующего слоя 420 мкм [15]. Значительное различие экспериментальных и теоретических характеристик угловой селективности следует искать в механизме формирования объемных голограмм в конкретном фотополимерном материале. Для более полного

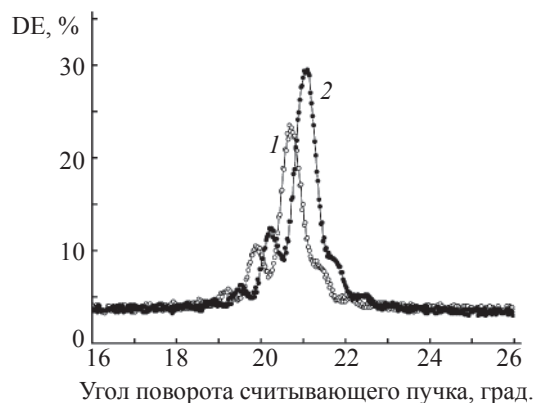


Рис. 17. Увеличение угла Брэгга с ростом экспозиции для наклонной решетки.

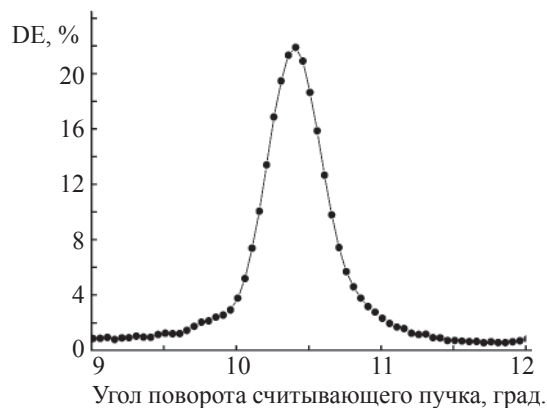


Рис. 18. Сглаженная и уширенная характеристика угловой селективности.

объяснения экспериментальных данных необходимы модели объемных неоднородных голограмм, учитывающие одновременное влияние неравномерного поглощения света, изменения среднего значения и модуляции показателя преломления по глубине голограммы, искривления интерференционных полос, а также усадки толщины регистрирующего слоя на вид характеристики УС.

Представим толстую неоднородную голограмму как совокупность слоев, каждый из которых является объемной голограммой с однородными характеристиками. Каждому слою сопоставим матрицу перехода, связывающую амплитуды и фазы предметной и опорной волн на входе и выходе слоя. Запишем матрицу перехода для j -го слоя

$$M = \begin{bmatrix} \left(\cos \phi + i \frac{\xi \sin \phi}{\phi} \right) e^{-i\xi} & -i \left(\frac{C_S}{C_R} \right)^{1/2} \frac{v \sin \phi}{\phi} e^{-i\xi} \\ -i \left(\frac{C_R}{C_S} \right)^{1/2} \frac{v \sin \phi}{\phi} e^{-i\xi} & \left(\cos \phi - i \frac{\xi \sin \phi}{\phi} \right) e^{-i\xi} \end{bmatrix}$$

$$\phi = (\xi^2 + v^2)^{1/2}, \quad v = \frac{kT}{(C_R C_S)^{1/2}}, \quad \xi = \frac{T}{2} \frac{\vartheta}{C_S},$$

$$\vartheta = \Delta\theta \cdot K \sin(\theta_K - \theta_0) - \frac{\Delta\lambda \cdot K^2}{4\pi \cdot \bar{n}}, \quad |\vec{K}| = \frac{2\pi}{d},$$

$$\beta = \frac{2\pi\epsilon_0^{1/2}}{\lambda_a}, \quad k = \frac{1}{4} \left(\frac{2\pi\epsilon_1}{\lambda_a \epsilon_0^{1/2}} - i \frac{\mu \cdot c\sigma_1}{\epsilon_0^{1/2}} \right),$$

θ_K – угол вектора решетки, θ_0 – угол Брэгга, T – толщина голограммы, K – вектор решетки, λ_a – длина волны в воздухе, ϵ_1 и σ_1 – амплитуды пространственной модуляции, ϵ_0 – средняя величина диэлектрической проницаемости, c – скорость света в вакууме, μ – магнитная проницаемость, d – расстояние между интерференционными полосами.

Для нахождения матрицы перехода голограммы в целом перемножим матрицы перехода каждого слоя.

$$\begin{bmatrix} R_{j+1} \\ S_{j+1} \end{bmatrix} = M_j \begin{bmatrix} R_j \\ S_j \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} R_{out} \\ S_{out} \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^N M_j \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}.$$

На основе предложенного нами подхода показано, что увеличение угла Брэгга для наклонных голограмм обусловлено, главным образом, поперечной усадкой толщины регистрирующего слоя, в то время как уширение контура характеристики УС в основном вызвано уменьшением величины модуляции показателя преломления по глубине голограммы, а подъем боковых крыльев этой характеристики зависит от вида и степени искривления интерференционных плоскостей.

6. Исследование ГФПМ

для записи отражательных голограмм

Разработка ГФПМ для записи отражательных голограмм имеет свои особенности по сравнению с пропускающими голограммами. Поскольку большая область применений таких голограмм связана с получением цветных изображений, то спектральная чувствительность ГФПМ должна соответствовать основным лазерным линиям RGB (red–green–blue) области: 476–514 нм (Ar⁺-лазер), 532 (Nd-YAG-лазер), 633 нм (He–Ne-лазер), 647 нм (Kr⁺-лазер). Рассмотрим подходы для выбора фотоиницирующей системы, обеспечивающей необходимую спектральную чувствительность.

6.1. Выбор фотоиницирующей системы

Для фотоиницирования полимеризации применяются одно-, двух- и трехкомпонентные системы [21]. В однокомпонентной системе типа I фотоактивированному радикальному распаду подвергается сам хромофор. Например, это фотофрагментация в производных бензоиновых эфирах, кеталах, ацетофенонах, ацилфосфиноксидах. Указанные соединения подвергаются разрыву α C–C связи при фотохимической активации хромофора, приводя к образованию свободных радикалов. Инициаторы, относящиеся к системе типа I, имеют хороший квантовый выход разрыва связи в УФ диапазоне спектра. Однако они практически не чувствительны к свету видимого спектрального диапазона, а их спектральная сенсбилизация путем введения в композицию красителя не эффективна.

Более привлекательной для создания RGB голографического материала выглядит система иницирования типа II, основанная на реакции переноса электрона от донора к акцептору в возбужденном состоянии. Как правило, в такой системе краситель-сенсбилизатор является акцептором электронов, который реагирует с донором электрона или атома водорода в возбужденном состоянии. В качестве красителей сенсбилизаторов используют Бенгальскую Розу, Эозин, Эритрозин, Акрифлавин, Тионин и Метиленовый Голубой. В качестве донора электронов используют третичные амины, такие как: N-метилдиэтанолламин, триэтиламин или триэтанолламин. Также применяют ароматические амины, например N-фенилглицин. Хотя амины являются наиболее общепринятыми донорами электронов, существует и ряд других инициаторов: толуолсульфат натрия, амиды (N,N-диметилацетамид), эфиры (4,4-диметоксибифенил), ферроцены, другие металлоцены (N,N-диметилмочевина) [21]. Последовательный или одновременный перенос электро-

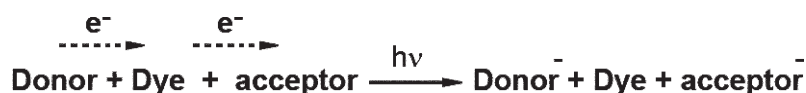


Схема 3. Трехкомпонентная система инициирования типа III.

на и протона от донора на краситель приводит к фотовосстановлению красителя и образованию радикала донора.

Привлекательной для разработки RGB ГФПМ выглядит трехкомпонентная система инициирования типа III, состоящая из хромофора-сенситизатора, акцептора и донора электрона. Краситель может выступать как первичным электронным донором, так и акцептором.

В качестве доноров выступают третичные амины, гетероциклические тиолы. В качестве вторичного акцептора применяются соли сульфония, иодония [21]. Роль третьего компонента – вторичного акцептора – еще не до конца ясна, однако их введение в иницирующую систему существенно увеличивает выход свободных радикалов. В ряде работ вместо солей йодония применяли соединения, содержащие бром (2,2,2-трибromoацетофенон), и ареновые комплексы железа [21]. Ряд хромофоров-сенситизаторов довольно обширен и включает в себя: кетонные хромофоры (бензил, бензофенон, камфорхинон), ксантены, тиоксантены, ксантоны, тиоксантоны, кумарины, кетокумарины, тиазины и мероцианины. Выбор красителя определяется выбором длины волны возбуждающего излучения.

Система фотоиницирования типа III выбрана нами для разработки RGB голографического материала. Поскольку в качестве вторичного акцептора используется катионное органическое соединение, то для развития такой системы был проведен синтез как катионных соединений, так и ряда анионных красителей оксонольного типа. Полученные красители являлись сенситизаторами ГФПМ, содержащими триаду фотоиницирующей системы акцептор–краситель–донор. В качестве акцепторов использовали соли иодония и сульфония, в качестве доноров, гетероциклические амины и тиолы. Выбранная фотоиницирующая система обеспечивала возможность записи голограмм в широком спектральном диапазоне с последующим обесцвечиванием красителя.

6.2. Получение экспериментальных образцов ГФПМ

С целью получения экспериментальных образцов ГФПМ проведены подбор состава композиции и диапазонов изменения концентраций основных

компонентов, которые растворялись в бинарном органическом растворителе хлороформ–ацетон (1:1), и после выдерживания в течение нескольких часов проводился полив композиции на стеклянную подложку [22]. При испарении растворителя композиция высыхает на воздухе, образуя прозрачную полимерную пленку. Результаты измерения спектрального отклика голограмм с различной толщиной показали, что изменение толщины слоя от 20 до 40 мкм приводит к заметному росту DE голограммы, при последующем увеличении толщины рост DE отражающей голограммы незначителен, поэтому в дальнейшем поддерживалась толщина слоя ~35 мкм.

6.3. Динамика спектральных характеристик отражательных голограмм

Для наблюдения за стадиями образования отражательной голограммы нами разработан метод измерения спектральных характеристик отражательных фотополимерных голограмм синхронно с процессом их записи [20, 23]. На рис. 19 показана схема экспериментальной установки. Здесь изображены фотополимерный материал – ФПМ, предметный – S и опорный – R записывающие пучки, а также зондирующий пучок белого света от галогеновой лампы и компьютеризированный спектрофотометр.

Спектрофотометр обеспечивает запись серии спектров пропускания исследуемой голограммы в течение протяженного промежутка времени (от еди-

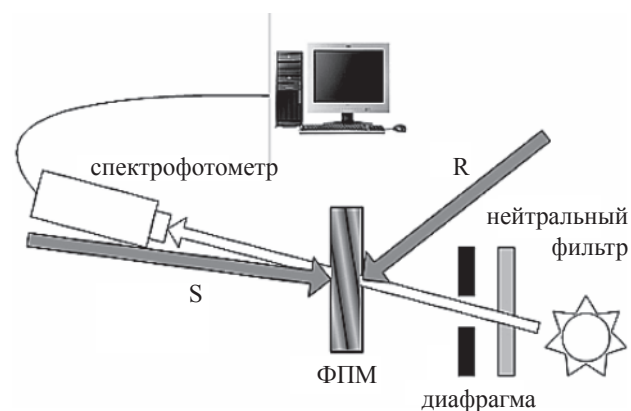


Рис. 19. Схема установки измерения спектральных характеристик отражательных фотополимерных голограмм.

ниц секунд до нескольких минут) с интервалом 25 мс. Компьютерная обработка полученных спектров позволяет проследить динамику как спектра в целом, так и выделенной линии.

6.4. Особенности формирования отражательных голограмм в ГФПМ

Формирование отражательной голограммы в ГФПМ происходит в результате трех последовательных процессов: 1) экспонирования когерентным излучением в оптической системе записи отражательной голограммы, 2) пост-экспонирования ГФПМ некогерентным светом, 3) нагрева голограммы. Для пост-экспонирования могут быть использованы УФ или галогенные лампы. Нагрев ГФПМ проводится обычно в сушильном шкафу или в СВЧ печи при температуре 100–110 °С в течение 10 мин. Результат действия каждого процесса на спектральные характеристики голограммы в ГФПМ приведен на рис. 20а, 20б.

При когерентной экспозиции на фоне спектров поглощения красителей возникает узкий пик поглощения, означающий появление отражательной голограммы (рис. 20а). После обесцвечивания галогенной лампой в течение 10 с поглощение красите-

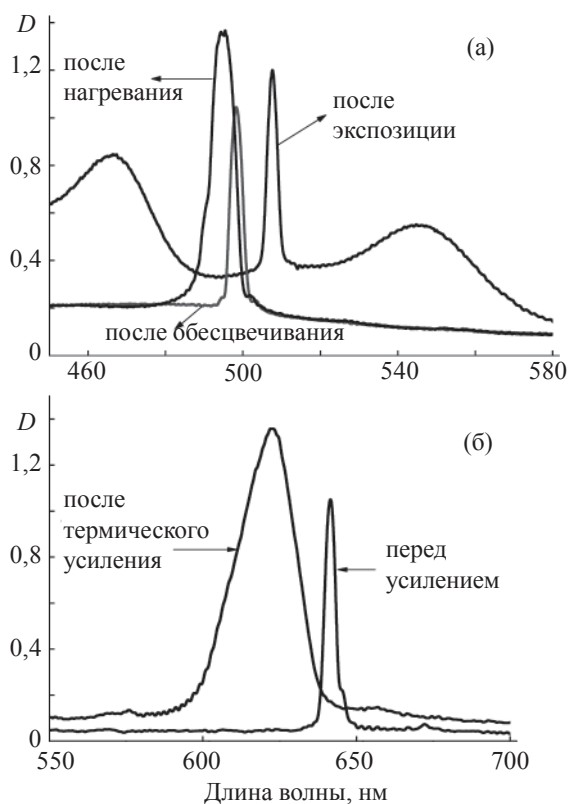


Рис. 20. Эволюция спектральных характеристик голограмм при их записи и пост-обработке

лей полностью исчезает и в видимой спектральной области остается только пик поглощения отражающей голограммы. В результате нагрева голограммы коэффициент отражения увеличивается, а спектральный диапазон отражения расширяется. На каждой из стадий происходит гипсохромный сдвиг максимума пика отражения вследствие усадки материала: при первичном экспонировании с 514 до 507 нм, при обесцвечивании галогенной лампой до 500 нм и после нагрева до 495 нм. В целом усадка материала в результате пост-обработки составляет 4%.

На рис. 20б представлены спектральные отклики отражательной голограммы, записанной Kr^+ лазером (647 нм), до и после термического усиления.

6.5. Получение и свойства цветного ГФПМ

Для получения RGB материала нами разработан состав, включающий несколько красителей в одном слое фотополимера. Были получены следующие варианты ГФПМ: зеленый–красный (RG), синий–зеленый (GB), синий–зеленый–красный (RGB). Результат одновременной записи RG голограмм представлен на рис. 21. На рис. 22 дополнительно показаны спектральные отклики первичных голограмм

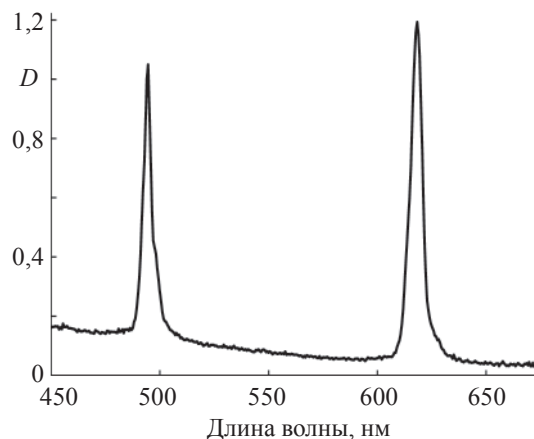


Рис. 21. Отклик RG голограммы.

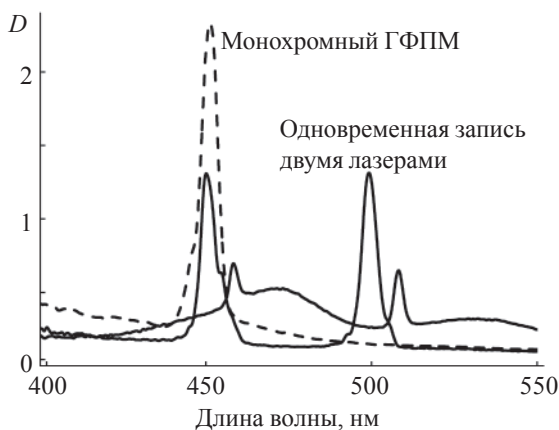


Рис. 22. Отклик GB голограммы.

Таблица

Область чувствительности, нм	Энергия записи для DE _{max} , мДж/см ²	DE _{max} , %
633–647	40–50	70–80
514–532	15–20	70–80
476–532	30–40 для 476 нм 40–50 для 514 нм	70–80 70–80
514–532, 633–647	30–40 для 514 нм 40–50 для 647 нм	70–80 60–70

на фоне остаточного поглощения красителей-сенсibilизаторов и отклик голограммы с монохромным ГФПМ, сенсibilизированным к синей области спектра.

Из рисунка видно, что DE этой голограммы в два раза больше, чем для голограммы, записанной в GB материале. Объяснение этому факту состоит в том, что в цветном материале мономер расходуетя одновременно на запись двух решеток с понижением степени полимеризации для каждой из них. Характеристики разработанных цветных ГФПМ сведены в таблицу.

Результаты экспериментов подтвердили работоспособность созданных нами RGB фотополимерных материалов, защищенных патентом РФ [24].

6.6. Метод определения величины физической усадки в ГФПМ

Дифракционная эффективность и спектральные характеристики объемных отражательных голограмм существенно зависят от усадки толщины T материала и изменения показателя преломления, возникающих при записи голограмм и их постобработке. Эта проблема исследована, в частности, в [25], где методика измерений усадки предполагает запись множества отражательных голограмм при разных углах записи. Нами предложен более простой метод, основанный на записи лишь одной отражательной голограммы и измерении ее характеристик с помощью двух лазеров с близкими длинами волн [26].

На рис. 23 показана схема записи объемной отражательной голографической решетки двумя встречными пучками. В этом случае период отражающих плоскостей решетки L равен $L = \lambda/2n\cos\theta_0$ и эти плоскости наклонены к поверхности пленки под углом ψ . В свою очередь,

$$\theta_0 = \frac{1}{2}(\sin^{-1}((\sin\theta_R)/n) + \sin^{-1}((\sin\theta_S)/n)),$$

$$\psi = \frac{1}{2}(\sin^{-1}((\sin\theta_R)/n) - \sin^{-1}((\sin\theta_S)/n)),$$

где λ – длина волны света в воздухе, n – показатель преломления материала, а θ_R , θ_S – углы падения опорного R и предметного S пучков в воздухе.

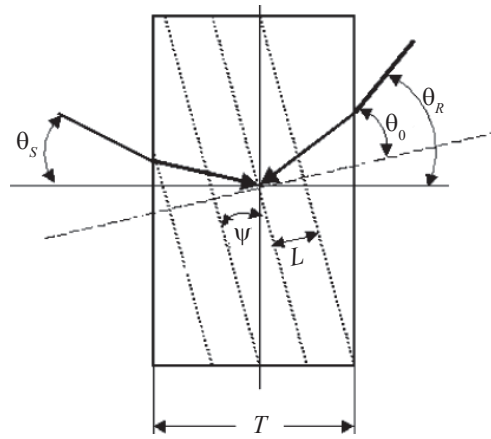


Рис. 23. Схема записи объемной отражательной голограммы двумя встречными пучками.

После записи и постобработки параметры голограммы станут n_1 , T_1 , L_1 , ψ_1 . При этом углы ψ_1 , ψ могут быть выражены через величину физической усадки S_p как $S_p = (T - T_1)/T = 1 - (\tan(\Psi_1))/(\tan(\Psi))$.

Если период плоскостей стал L_1 , а длина волны считывающего пучка по-прежнему λ , то условие Брэгга будет выполняться для угла θ_1 такого, что

$$L_1 = \lambda/2n_1\cos\theta_1,$$

$$\theta_1 = \frac{1}{2}(\sin^{-1}((\sin\theta_{1R})/n_1) + \sin^{-1}((\sin\theta_{1S})/n_1)),$$

где θ_{1R} , θ_{1S} – углы падения считывающего R и восстановленного S пучков в воздухе, соответствующие данному условию Брэгга.

При освещении этой голограммы источником белого света под углом θ_w наибольшее отражение будет наблюдаться на длине волны λ_x такой, что

$$L_1 = \frac{\lambda_x}{2n_1\cos\theta(\sin^{-1}(\sin\theta_w/n_1) - \psi_1)},$$

где

$$\psi_1 = \frac{1}{2}(\sin^{-1}((\sin\theta_{1R})/n_1) - \sin^{-1}((\sin\theta_{1S})/n_1)).$$

Отличие λ_x от λ есть спектральный сдвиг восстановленной волны из-за усадки и изменения среднего значения показателя преломления. Из формул видно, что даже зная θ_{1R} , θ_{1S} , для оценки λ_x надо предварительно определить величину n_1 . С этой целью воспользуемся при восстановлении данной голограммы другим лазером с известной длиной волны λ_2 , близкой к λ . В этом случае условия Брэгга выполняются, если

$$L_1 = \lambda_2/2n_1\cos\theta_2,$$

$$\theta_2 = \frac{1}{2}(\sin^{-1}((\sin\theta_{2R})/n_1) + \sin^{-1}((\sin\theta_{2S})/n_1)),$$

а θ_{2R} , θ_{2S} – углы падения считывающего R и восстановленного S пучков в воздухе для длины волны λ_2 .

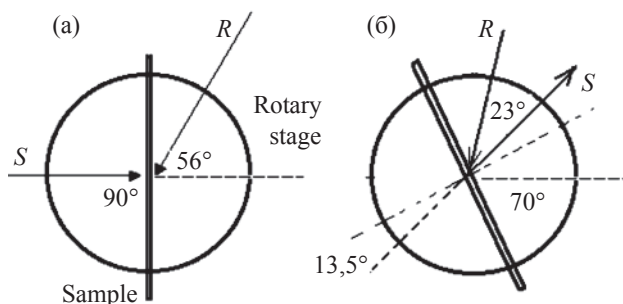


Рис. 24. Схемы записи (а) и восстановления (б) объемной отражательной голограммы.

Получив экспериментальным путем значения θ_{1R} , θ_{1S} , θ_{2R} , θ_{2S} и вычислив θ_1 и θ_2 , из (9) и (6) можно определить n_1 и λ_x .

Данный метод проверен экспериментально. На рис. 24а показана схема записи отражательных голограмм. Угол падения предметного и опорного пучков θ_1 составлял соответственно 0° и 56° в воздухе.

После записи голограмма подвергалась постобработке, затем помещалась на вращающийся столик в исходное положение, и на нее направлялся восстанавливающий пучок под углом 56° . В этом случае интенсивность восстановленного предметного пучка была незначительной, поскольку из-за усадки условия Брэгга нарушались. Далее вращением столика подбирался угол падения считывающего пучка, при котором эти условия восстанавливались, и интенсивность дифракции достигала максимальной величины (рис. 24б). Видно, что столик повернут против часовой стрелки на 20° , угол падения считывающего пучка $36,5^\circ$, восстановленного предметного – $13,5^\circ$, угол между этими пучками 23° . Предметный пучок повернулся относительно исходного положения на $33,5^\circ$.

Затем эта же голограмма восстанавливалась излучением полупроводникового лазера с $\lambda_2 = 635$ нм. Максимум ДЕ наблюдался при $\theta_{2R} = 32^\circ$ и $\theta_{2S} = 15^\circ$. Тогда при $\lambda = 633$ нм, $\theta_{1R} = 36,5^\circ$, $\theta_{1S} = 13,5^\circ$ вычисления дают $n_1 = 1,515$. Теперь можно определить λ_x при освещении этой голограммы пучком белого света, падающим по нормали к поверхности голограммы. Расчеты показали, что ожидаемое значение $\lambda_x = 613,5$ нм.

Затем было проведено измерение спектрального отклика исследуемой голограммы на спектрофотометре. Зондирующий пучок падал по нормали к поверхности голограммы. Разница расчетных и экспериментальных данных составила $\sim 2,5$ нм.

Полученные данные позволили оценить величину физической усадки толщины регистрирующего слоя S_p ($\sim 5,6\%$), а также увеличение среднего значения показателя преломления в результате фото-

полимеризации ($\sim 0,02$), которое частично компенсирует сдвиг спектрального отклика отражательной голограммы в коротковолновую область [27].

Таким образом, предложен и исследован метод оценки вклада физической усадки и изменения среднего значения показателя преломления фотополимерного материала в искажения спектральных характеристик объемных отражательных голограмм, отличающийся простотой реализации.

7. Технология изготовления ГФПМ

Экспериментальные образцы ГФПМ изготавливались в условиях лаборатории (при поливе на стеклянные подложки) и на промышленном оборудовании ООО “Компания Славич” при получении материала на пленочной основе. Для изготовления ГФПМ на стеклянных подложках сконструирован специальный столик с юстировкой горизонтальной плоскости с помощью микровинтов (рис. 25).

Стеклопластина помещалась на поливочный столик и юстировалась относительно горизонтальной плоскости. Раствор композиции поливался на пластину до равномерного растекания по поверхности, далее пластина закрывалась кожухом для насыщения объема парами растворителя. После сушки в течение суток толщина регистрирующего слоя составляла 20–40 мкм в зависимости от объема исходной композиции. Высушенный ГФПМ покрывался защитной лавсановой пленкой.

ГФПМ на пленочной основе изготавливался методом нанесения раствора фотополимерной композиции на лавсановую пленку толщиной 100 мкм и шириной 105 мм на промышленном оборудовании предприятия ООО “Компания Славич” [2]. Схема нанесения композиции на пленку показана на (рис. 26). Подложка с узла размотки (1) подавалась со скоростью 3 м/мин в зону нанесения (2), где происходило нанесение фотополимерной композиции

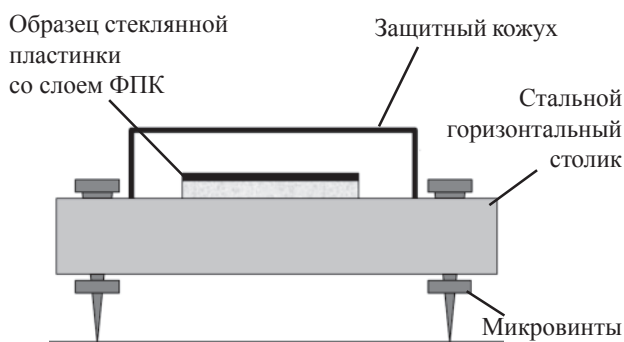


Рис. 25. Схема оборудования для изготовления ГФПМ на стеклянных подложках.

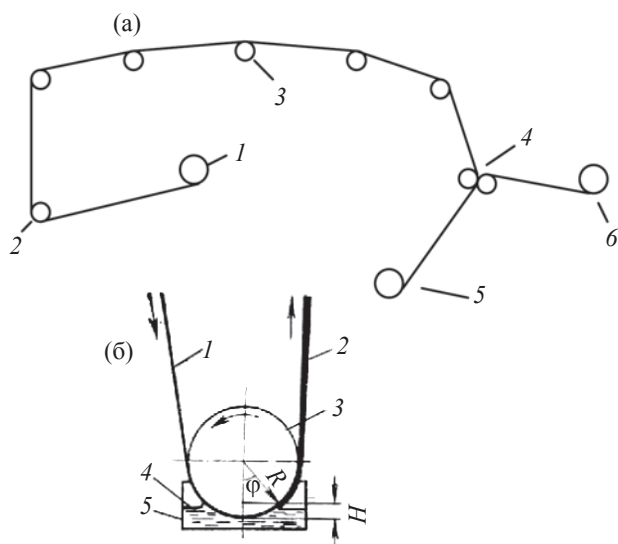


Рис. 26. а – схема устройства изготовления пленочного ГФПМ: 1 – узел размотки; 2 – зона нанесения фотополимерной композиции; 3 – камера сушки; 4 – узел прикатки защитного слоя; 5 – зона смотки фотополимерного материала; 6 – узел размотки защитной пленки. б – нанесение композиции на пленку. 1 – рулонная пленочная основа; 2 – пленка с фотополимером; 3 – поливной валик; 4 – фотополимерная композиция; 5 – кювета.

методом купающего валика (см. дополнительный рисунок), после этого фотополимерная пленка направляется в камеру сушки (3), где удаляется растворитель при температуре 55–60°, и зону (4) нанесения защитной лавсановой пленки толщиной от 25 до 100 мкм.

Конечная стадия заключалась в намотке готового фотополимерного материала на сердечник (5). Толщина регистрирующего слоя после сушки составляла 15–20 мкм.

8. Примеры применения ГФПМ

Примеры использования ГФПМ в изобразительной голографии, дисплеях, при создании голографических оптических элементов хорошо известны [1]. В связи с этим в данном обзоре представлены примеры лишь некоторых новых актуальных применений этих материалов.

8.1. Голографические фотонные кристаллы

ГФПМ с гибридными матрицами использованы нами при изготовлении голографических 1D–3D фотонных кристаллов (ФК) [28, 29]. Данная технология позволяет получать бездефектные шаблоны ФК больших размеров и с заданной пространственной и зонной фотонной структурой.

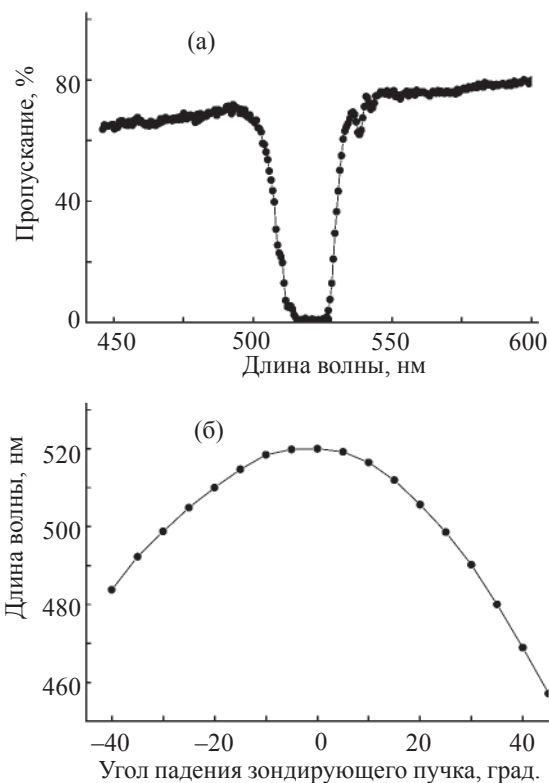


Рис. 27. Спектр пропускания ФК, (а) – центральная стоп-зона; (б) – угловая зависимость стоп-зоны.

На рис. 27а показан спектр центральной стоп-зоны одномерных ФК в виде объемных фазовых отражательных голограмм диаметром 1 см и толщиной 50–100 мкм. Хорошо видны границы зоны, ширина которой составляет ~20 нм, а пропускание составляет менее 1%. Центр зоны (~520 нм) смещен относительно расчетного положения в коротковолновую область на 9 нм из-за усадки толщины регистрирующего слоя. На рис. 27б представлена зависимость положения центра стоп-зоны от угла падения зондирующего пучка белого света. Несимметрия полученной характеристики обусловлена тем, что в этом ФК отражающие плоскости голограммы наклонены к ее поверхности. Отметим, что даже при углах падения зондирующего пучка $\pm 40^\circ$ ширина и глубина зоны уменьшаются лишь на ~2 нм и на 1% соответственно. Таким образом, полученная стоп-зона является широкополосной и показывает, что полученную нами отражательную голограмму можно рассматривать как одномерный ФК.

8.2. Цифровые защитные голограммы

В настоящее время ГФПМ используются при изготовлении цифровых защитных голограмм (ЦЗГ), пришедших на смену хорошо известным радужным голограммам. ЦЗГ обеспечивают не только визуальный контроль, но и компьютерное считывание, что

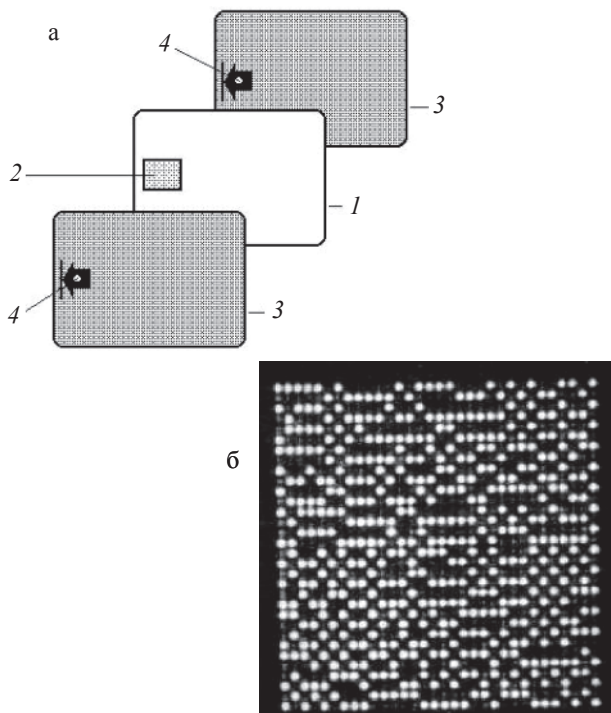


Рис. 28. Функциональные зоны голографической карточки (пояснение в тексте).

придает им функции идентификационных документов, персональных баз данных, медицинских карт и т.п. Часто они имеют формат кредитной карточки (рис. 28а), одна из областей которой содержит Фурье-голограмму изображения цифрового кода (п. 2), п. 3 – защитное покрытие, п. 4 – зона считывания.

Защита от подделки обеспечивается уникальностью технологии и ограниченным доступом к новым

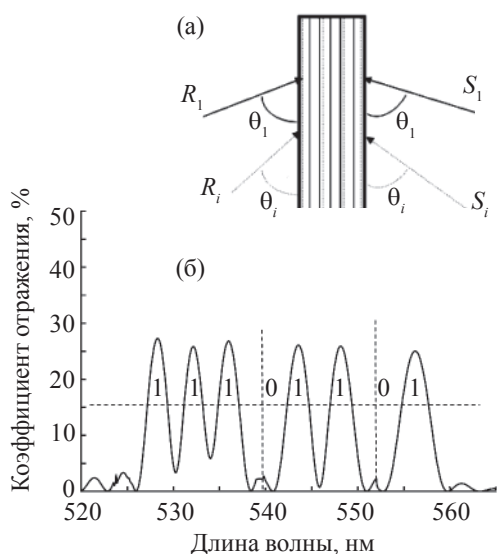


Рис. 29. Наложенные отражательные голограммы (а) и их спектральный отклик (б).

материалам. Нами создан экспериментальный образец устройства записи/считывания таких карточек на ГФПМ. На рис. 28б показано восстановленное изображение страницы данных (код пользователя) из фотополимерной пропускающей Фурье-голограммы. Дифракционная эффективность голограммы – 15%, средний контраст изображений информационных элементов “1” и “0” – не хуже 10:1.

Нами предложен и экспериментально реализован другой способ записи цифровых данных в защитных голограммах, основанный на использовании спектрального отклика совокупности объемных отражательных голограмм.

Согласно этому способу, с помощью ГФПМ формируют N наложенных объемных отражательных голограмм (N – количество разрядов двоичного кода изделия), причем угол пересечения предметного S и опорного R пучков (рис. 29а) задают по определенному закону в соответствии с кодом изделия [30]. Полученную совокупность голограмм восстанавливают пучком белого света; отраженный (или прошедший) свет направляют в цифровой спектроанализатор, данные из которого посылают в декодирующее устройство, и получают кодовую информацию (рис. 29б).

Заключение

На примере ГФПМ на основе водорастворимой матрицы показана зависимость свойств материала от модификации его состава. Исследования физико-химических процессов голографической записи в ГФПМ при импульсном воздействии лазерного излучения выявили, что в этом случае динамика изменения дифракционной эффективности соответствует образованию двух решеток с различным кинетическим поведением. Представлены результаты исследований различных способов получения толстослойных ГФПМ: путем полимеризации мономера в блоке с добавлением светочувствительного хромофора, причем хромофор изначально пришит к полимеру, а при фотомодификации разрывает с ним связь и диффундирует в блок; а также за счет использования гибридных органическо-неорганических матриц, синтезированных золь-гель методом. Для обеспечения эффективной записи голограмм по глубине регистрирующего слоя исследована возможность использования запрещенных синглет-триплетных электронных переходов, что энергетически выгоднее применения двухфотонного механизма оптической записи информации. Приведены данные исследований по созданию ГФПМ для записи отражательных цветных голограмм и измерениям их спектральных характеристик. Основное внимание уделено подбору фотоиницирующей

системы для многоцветной записи. Кратко описана технология получения ГФПМ в лабораторных условиях и на промышленном оборудовании. Приведены примеры применения ГФПМ при изготовлении защитных голограмм и шаблонов фотонных кристаллов.

Литература

1. *William J. Gambogi, Andrew M. Weber and T. John Trout* Advances and Applications of DuPont Holographic Photopolymers // Proc SPIE, 1993, 2043, 2–13.
2. *Шелковников В.В., Герасимова Т.Н., Лоскутов В.А. и др.* Голографические фотополимерные материалы // “Наука производству”, 2004, № 5, с. 2–6.
3. *Lawrence J.R., O’Neill F.T. and Sheridan J.T.* Photopolymer holographic recording material // Optik, 2001, 112, 449–463.
4. *Герасимова Т.Н., Константинова А.В., Пен Е.Ф., Синюков А.М., Шелковников В.В.* Исследование голографических характеристик при записи объемных фазовых голограмм в фотополимерном материале // Автометрия, 1993, № 4, с. 23–30.
5. *Вьюхина Н.Н., Гибин И.Н., Домбровский В.А. и др.* A review of aspects relating to the improvement of holographic memory technology // Optics and Laser Technology, 1996, vol. 28, no. 4, pp. 269–276.
6. *Pen E.F., Sinyukov A.M., Shelkovnikov V.V. et al.* Optical amplification in the photopolymer material // Proc. SPIE, 1993, vol. 1806, pp. 140–150.
7. *Гольназаров Э.С., Смирнова Т.Н., Тихонов Е.А.* Постполимеризационное самоусиление голограмм, записанных на фотополимерном композите // ЖТФ, 1991, т. 61, № 1, с. 111–117.
8. *Гладышев Г.П., Попов В.А.* Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, М., Наука, 1974; Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации, М., Наука, 1966.
9. *Konstantinova A.V., Pen E.F., Sinyukov A.M., Shelkovnikov V.V. et al.* New Holographic Photopolymer Materials with Improved Shelf-Life Based on the Tertiary-Polymer-Amines // SPIE Milestone, vol. 114 “Photopolymers: Physics, Chemistry and Applications”, 1995, pp. 152–157.
10. *Шелковников В.В., Васильев Е.В., Герасимова Т.Н., Пен Е.Ф., Плеханов А.И.* Динамика импульсной записи голографических дифракционных решеток в фотополимерном материале // Оптика и спектроскопия, 2005, т. 99, № 5, с. 838–847.
11. *Ukai A., Hirota N., Terazima M.* // Chem. Phys. Lett., 2000, v. 319, p. 427.
12. *Hassoon S., Neckers D.C.* Electron Transfer Photoreduction of 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone with Tetra-butylammonium Triphenylborate and N,N-Dimethyl-2,6-diisogropyraniline // J. Phys. Chem., 1995, v. 99, pp. 9416–9424.
13. *Veniaminov A.V., Goncharov V.F., Popov A.P.* Hologram amplification due to diffusion destruction of opposite phase structures // Opt. Spectr., 1991, 70, p. 864–869.
14. *Steckman G.J., Shelkovnikov V., Berezhnaya V., Gerasimova T., Solomatine Yu. and Psaltis D.* // Optics Letters, 2000, 25, № 9, pp. 607–609.
15. *Шелковников В.В., Русских В.В., Васильев Е.В., Ковалевский В.И., Пен Е.Ф.* Фотополимерный материал на основе органическо-неорганической золь-гель матрицы для голографии // Журнал прикладной спектроскопии, 2005, т. 72, № 4, с. 551–557.
16. *Parthenopoulos D.A., Rentzepis P.M.* Three-dimensional optical storage memory // Science, 245, pp. 843–845, 1989.
17. *Шелковников В.В., Пен Е.Ф., Ковалевский В.И., Васильев Е.В., Русских В.В., Герасимова Т.Н.* Голографическая запись на запрещенных синглет-триплетных электронных переходах // Оптика и Спектроскопия, 2004, т. 97, № 6, с. 1034–1042.
18. *Lessing H.E., Von Jena A., Reichert M.* // Chem. Phys. Lett., 1976, v. 42, n. 2, pp. 218–222.
19. *Пен Е.Ф., Родионов М.Ю., Шелковников В.В.* Влияние неоднородности объемных голограмм в фотополимерных материалах на их селективные свойства // Оптический журнал, 2006, т. 73, № 7, с. 60–64.
20. *Бабин С.А., Васильев Е.В., Ковалевский В.И., Пен Е.Ф., Плеханов А.И., Шелковников В.В.* Методы и устройства тестирования голографических фотополимерных материалов // Автометрия, 2003, № 2, с. 57–70.
21. *Padon K.S., Scranton A.B.* Recent advance in three component photoinitiator systems // Recent Res. Devel. Polymer Science, 1999, v. 3, pp. 369–385.
22. *Sazonov Yu. A., Shelkovnikov V.V., Pen E.F., Gerasimova T.N.* Photopolymer material for recording reflection holograms by He-Ne and Kr⁺ lasers // Proc. SPIE, 2000, 4149, pp. 100–105.
23. *Шелковников В.В., Герасимова Т.Н., Пен Е.Ф., Константинова А.В., Сазонов Ю.А., Лоскутов В.А., Бережная В.Н., Синюков А.М.* Фотополимерная композиция для записи голограмм. Патент РФ № 2222038.
24. *Pen E.F., Shelkovnikov V.V., Goulanian E.H., Kostrov N.A., Labusov V.A.* The method for the research of the dynamics of the spectral characteristics of the reflection holograms in photopolymer materials. Proc of SPIE, vol. 4900, 2002, pp. 957–961.
25. *Sylvia H. Stevenson, and Kirk W. Steijn* “A method for characterization of film thickness and refractive index in volume holographic materials” // Proc. SPIE, 1995, 2405, pp. 88–97.
26. *Pavel Trochtchanovitch, Nikolai Kostrov, Emine Goulanian, A. Faouzi Zerrouk, Evgeny Pen and Vladimir Shelkovnikov.* Method of characterization of effective shrinkage in reflection holograms // Optical Engineering, 2004. V. 43, p. 1160–1168.
27. *Пен Е.Ф., Родионов М.Ю., Шелковников В.В.* Моделирование спектральных характеристик отража-

- тельных голограмм в фотополимерных материалах // Известия вузов. Сер. Физика. 2001, 44, № 10, с. 60–65.
28. *V. Kimberg, F. Gel'mukhanov, H. Agren, E. Pen, A. Plekhanov, I. Kuchin, M. Rodionov, V. Shelkovnikov.* Angular properties of band structure of 1D holographic photonic crystal // *Journal of Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2004, № 6, p. 991–996.
29. *Шелковников В.В., Русских В.В., Васильев Е.В., Пен Е.Ф., Ковалевский В.И., Кучин И.А.* Получение и свойства голографического фотополимерного материала в гибридной золь-гель матрице // *Оптический журнал*, 2006, т. 73, № 7, с. 65–69.
30. *Е.Ф. Пен, В.В. Шелковников.* Способ маркировки изделий с помощью голограмм (варианты). Патент РФ № 2290694.

РАЗРАБОТКИ ГОИ В ОБЛАСТИ ОБЪЕМНЫХ РЕГИСТРИРУЮЩИХ СРЕД ДЛЯ ГОЛОГРАФИИ

*В. И. СУХАНОВ**; *А. В. ВЕНИАМИНОВ***; *А. И. РЫСКИН***; *Н. В. НИКОНОВ***

* ВНЦ ГОИ им. С.И. Вавилова

** СПбГУ ИТМО

Статья представляет собой обзор наиболее оригинальных и существенных результатов, полученных в ГОИ им. С.И. Вавилова при разработке регистрирующих сред для записи глубоких трехмерных голограмм. Приведены данные о свойствах полимерной среды Реоксан, полимерных светочувствительных материалов с диффузионным усилением, гетерогенных регистрирующих сред на основе пористого стекла, голографических материалов на основе кристаллов фторида кальция, легированных примесями щелочных металлов, а также фототерморефрактивных стекол. Обсуждаются механизмы формирования голограмм в этих регистрирующих средах.

Введение

Явление отображения оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения, открытое Ю.Н. Денисюком [1–3], явилось основой развития нового направления физической оптики – голографии с записью в трехмерных средах. Уникальные свойства трехмерных голограмм открывают широкие перспективы их практического использования в научных исследованиях и оптическом приборостроении. При этом особый интерес представляют так называемые глубокие трехмерные голограммы, толщина которых измеряется миллиметрами или, по крайней мере, десятками долями миллиметра.

Одной из основных проблем трехмерной голографии является обеспечение исследований в этой области регистрирующими материалами. Требования, предъявляемые к таким материалам, достаточно специфичны: они должны обладать чрезвычайно высокой разрешающей способностью ($> 6000 \text{ мм}^{-1}$), большой физической толщиной светочувствительного слоя ($10^2\text{--}10^4 \text{ мкм}$), относительно высокой прозрачностью на рабочей длине волны ($> 0,5$) при не слишком низкой энергетической чувствительности (1 Дж/см^2), обеспечивать длительное хранение и неdestructивное считывание голограмм, обладать достаточно высокими физико-механическими свойствами. При этом наибольший интерес представляют среды с фотоиндуцированным изменением показателя преломления, пригодные для записи высокоэффективных фазовых голограмм.

Исследования в области голографии с глубокой записью в трехмерных средах первоначально проводились с использованием таких материалов, как фотохромные стекла, электрооптические кристаллы, фотохромные и фотоструктурируемые полимерные композиции. Всем перечисленным светочув-

ствительным средам в той или иной степени свойственны следующие недостатки: ограниченный спектральный диапазон чувствительности, изменение дифракционной эффективности в процессе темнового хранения и считывания, недостаточно высокая воспроизводимость параметров. Природа фотофизических и фотохимических процессов, используемых для регистрации голограмм, как правило, исключает возможность проведения постэкспозиционной обработки. Отсутствие последней существенно затрудняет или делает практически невозможным фиксирование голограмм.

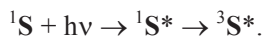
В результате исследований, проводившихся в ГОИ им. С.И. Вавилова, были созданы толстослойные светочувствительные среды для голографии, свободные от перечисленных недостатков.

Полимерный материал реоксан

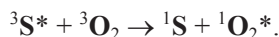
Реоксан является, по-видимому, первым толстослойным регистрирующим материалом, целенаправленно разработанным для записи глубоких трехмерных голограмм. Он был создан в ГОИ в конце 1970-х годов [4, 5] в результате плодотворного сотрудничества представителей двух научных школ, созданных академиками Ю.Н. Денисюком и А.Н. Терениным. Название материала образовано из слов: регистрирующая окисляющаяся среда с антраценом. Он состоит из прозрачной полимерной матрицы (обычно полиметилметакрилата, ПММА) с молекулярно диспергированным в ней замещенным антраценом и красителем-сенсibilизатором (как правило, порфириновым).

Светочувствительность реоксана обусловлена сенсibilизированным фотоокислением замещенного антрацена с участием молекулярного кислорода в синглетном состоянии. При этом имеют место следующие фотофизические процессы [6]:

1. Поглощение красителем S фотона переводит его из основного (синглетного) состояния в синглетное возбужденное и затем в триплетное возбужденное состояния:

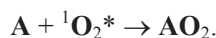


2. Триплетное состояние красителя тушится вследствие безызлучательного переноса энергии на кислород, находящийся в основном состоянии



При этом происходит генерация возбужденного синглетного кислорода, а молекула красителя дезактивируется и вновь готова принять участие в следующем акте сенсibilизации.

3. Синглетный кислород окисляет антрацен A до транс-аннулярной перекиси:



Сопутствующие этим фототрансформациям изменения спектров поглощения материала в ближней УФ области спектра (рис. 1) приводят к появлению фоторефракции во всем видимом диапазоне длин волн. Благодаря использованию сенсibilизированных процессов запись может происходить на длине волны, удаленной от спектральной области поглощения антрацена и продукта его окисления; таким образом обеспечивается чисто фазовый характер голограммы на длине волны записи.

За время жизни $\tau_{1\Delta}$ синглетный кислород вследствие диффузии может переместиться от молекулы сенсibilизатора, передавшей ему энергию возбуждения на расстояние R , определяемое значением его коэффициента диффузии D в полимерной матрице:

$$R = (6D\tau_{1\Delta})^{1/2} \sim 40 \text{ нм}.$$

Предельно достижимая разрешающая способность материала, соответствующая полученной оценке величины R , достигает величины $25\ 000 \text{ мм}^{-1}$.

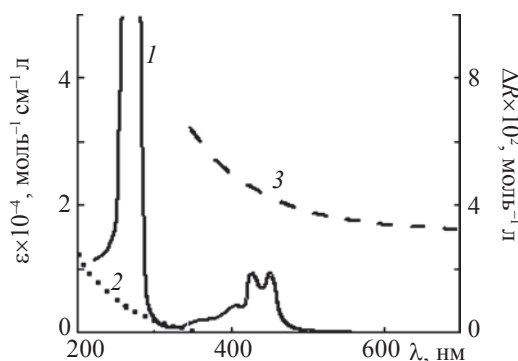


Рис. 1. Спектры поглощения антрацена (1) и его фотооксида (2) и фоторефракции ΔR (3).

Необходимым условием эффективного протекания сенсibilизированной реакции фотоокисления является наличие в объеме материала кислорода в достаточно высоких концентрациях. Поэтому перед экспонированием кислород внедряется в материал путем его выдерживания в автоклаве при избыточном давлении газа. Поскольку светочувствительное вещество и его фотооксид не разрушаются под действием света и в бескислородной атмосфере не подвержены взаимной конверсии, после удаления свободного кислорода из полимерной матрицы вследствие естественной диффузии записанная голограмма допускает недеструктивное считывание на любой длине волны видимого диапазона спектра.

Заметим, что для активации молекулярного кислорода требуется энергия порядка 7882 см^{-1} . Генерация синглетного кислорода происходит за счет тушения триплетных состояний красителей кислородом в основном состоянии. При этом высота триплетного состояния красителя должна быть выше 7882 см^{-1} . Типичная величина синглет-триплетного расщепления у красителей $\Delta(S^* - T)$ составляет величину порядка $3 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Поэтому реакция окисления с участием синглетного кислорода позволяет реализовать спектральную сенсibilизацию во всем диапазоне частот видимого спектра вплоть до 900 нм. Были разработаны варианты реоксана с различными красителями-сенсibilизаторами, сенсibilизированные к различным областям спектра [7]:

1. для записи голограмм излучением Ag^+ лазера в сине-зеленой области спектра;
2. с широкополосной “панхроматической” сенсibilизацией (до 700 нм);
3. оптимизированный к излучению криптонового лазера с длиной волны 752 нм;
4. чувствительный к излучению ближней ИК области (700–800 нм).

Достижимые значения дифракционной эффективности при считывании голограмм на длине волны записи ограничены поглощением сенсibilизатора. С целью повышения дифракционной эффективности голограмм был разработан реоксан с “фотоотбеливаемым” красителем [8]. В качестве такого сенсibilизатора было предложено использовать фенантренхинон (ФХ). В присутствии кислорода такой краситель эффективно поглощает свет и служит сенсibilизатором окисления антрацена, однако при засветке в бескислородной атмосфере сам подвержен фототрансформациям с образованием продукта с малым поглощением в видимой области. Таким образом обеспечивается эффективное поглощение актиничного излучения и достаточно высокая чувствительность материала в процессе записи и его высокая прозрачность после оконча-

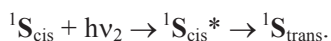
ния процесса дегазации и дополнительной равномерной засветки. В результате детального исследования этой модификации реоксана было обнаружено, что фотоотбеливание молекул ФХ сопровождается отрывом водорода и присоединением их к полимерной цепи. Это полезное свойство ФХ в дальнейшем было использовано для создания новой регистрирующей среды для объемной голографии с диффузионным усилением.

Фотоиндуцированное изменение показателя преломления реоксана происходит непосредственно в процессе экспонирования. Это, с одной стороны, позволяет осуществлять контроль динамики формирования голограмм непосредственно при экспонировании материала, но с другой – приводит к взаимодействию формирующих голограмму световых пучков с возникшей фазовой структурой. Такое взаимодействие в ряде случаев приводит к искажению структуры голограммы, ограничению достижимых значений дифракционной эффективности и усилению шумов [9]. Названные динамические эффекты особенно нежелательны при регистрации голограмм волновых полей со сложной пространственной структурой. Поэтому были предприняты исследования по разработке светочувствительной среды, свободной от указанного недостатка. В результате был создан оригинальный вариант реоксана с физическим проявлением [10], в котором на этапе записи появляется только слабая амплитудная решетка, которая в результате последующей равномерной некогерентной засветки материала трансформируется в сильную фазовую. В этом материале используется фотохромный краситель (тиоиндигоид), из двух стереоизомеров которого только один (*транс*) способен сенсibilизировать фотоокисление антрацена за счет триплет-триплетного переноса энергии, а другой (*цис*-) таким свойством не обладает. Последовательность операций, осуществляемых в процессе записи голограмм на этом материале, такова:

1. равномерная засветка материала в отсутствие кислорода, при которой осуществляется перевод красителя из *транс*- в *цис*-форму:



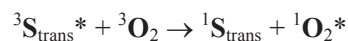
2. запись скрытого изображения голограммы в виде амплитудной решетки (*цис-транс*-фотоизомеризация) с образованием в пучностях интерференционной картины *транс*-изомера красителя, являющегося сенсibilизатором фотоокисления антрацена:



3. насыщение образца кислородом

4. фотопроявление при равномерной засветке: окисление антрацена, сенсibilизированное *транс*-

изомером красителя, приводящее к возникновению фазовой решетки:



В реоксане со стабильным сенсibilизатором каждый поглощенный квант может привести к окислению не более одной молекулы антрацена. При записи “скрытого изображения” в реоксане с изомеризующимся красителем квант, поглощенный во время экспонирования, также вызывает не более одной молекулярной трансформации (изомеризации), но полученный в результате *транс*-изомер может многократно сенсibilизировать окисление антрацена, поглощая фотоны во время фотопроявления (*транс-цис*-изомеризация в присутствии кислорода подавлена). Благодаря этому светочувствительность реоксана с фотохромным красителем на порядок выше светочувствительности обычного реоксана.

Реоксан характеризуется высокими эксплуатационными параметрами, обеспечивающими эффективную запись как пропускающих, так и отражательных голограмм. Наряду с очевидными достоинствами этому материалу присущи определенные недостатки:

1. Насыщение реоксана кислородом перед экспонированием и дегазация образца после окончания процесса записи при значительной толщине образца сопряжены с большими затратами времени. Так, при толщине образца 1 мм каждый из этих этапов занимает 8–15 суток, при двухмиллиметровой толщине образца для осуществления каждой из операций потребуется более месяца, а для пятимиллиметрового образца временные затраты становятся несоразмерно большими и достигают полугода.

2. Неравномерное распределение кислорода в объеме образца может привести к появлению неравномерных по глубине деформаций и искажениям структуры голограммы, приводящим к падению максимально достижимых значений дифракционной эффективности [11]. Такие эффекты наиболее заметны при записи отражательных голограмм и могут проявляться либо при исходном неравномерном распределении кислорода по глубине образца, либо во время дегазации материала при начальном равномерном распределении (рис. 2).

3. Конечная подвижность молекул антрацена и его *транс*-аннулярной перекиси [12] (коэффициент диффузии $3 \times 10^{-23} \text{ м}^2/\text{с} = 3 \times 10^{-5} \text{ нм}^2/\text{с}$ при 20 °С) приводит к их диффузионному перемешиванию и, следовательно, к падению амплитуды простран-

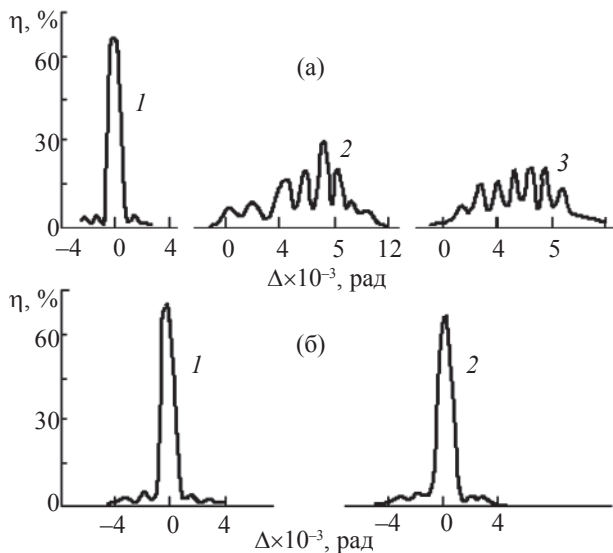


Рис. 2. Угловая селективность отражательных голограмм на образцах реоксана, пропитанных кислородом при давлении 100 атм (а) и 10 атм (б). а – 1 – непосредственно после записи, 2 и 3 – спустя 24 и 48 часов соответственно; б – 1 – непосредственно после записи, 2 – спустя 100 часов.

ственной модуляции показателя преломления голограммы, тем более быстрому, чем выше коэффициент диффузии D и меньше пространственный период зарегистрированной интерференционной картины. Кроме того, голограмма деградирует вследствие темновых химических процессов, приводящих к уменьшению амплитуды модуляции показателя преломления в объеме голограммы [13]. При этом скорость деградации голограммы зависит от температуры. Так, эффективность голографической решетки с пространственной частотой 3000 мм^{-1} уменьшается с 80% до 60% за 1,5–2 года при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ или за 1–2 недели при $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Полимерный материал с диффузионным усилением

Исследования диффузии компонент регистрирующей среды в стеклообразных полимерах [12] и поиск путей подавления их подвижности [14] в конечном итоге привели к созданию полимерного регистрирующего материала, основанного на полезном использовании диффузионных процессов для постэкспозиционного усиления голограмм [15]. Сущность происходящих при записи голограмм процессов состоит в следующем. Структура голограммы, сформированная в результате светового воздействия, может быть представлена в виде суперпозиции двух голограмм. Одна из них образована пространственной модуляцией концентрации исходного рабочего вещества \mathbf{M} , а другая – противофазной

модуляцией концентрации образовавшегося фотопродукта \mathbf{P} . При этом пространственная модуляция показателя преломления голограммы обусловлена в основном различием поляризуемостей \mathbf{M} и \mathbf{P} , а противофазный характер распределения концентрации \mathbf{M} и \mathbf{P} приводит к ослаблению результирующей решетки.

Диффузия \mathbf{M} и \mathbf{P} по окончании процесса записи приводит к выравниванию пространственного распределения концентрации каждого из них, то есть к ослаблению каждой парциальной решетки. Однако, если коэффициенты диффузии $D_{\mathbf{M}}$ и $D_{\mathbf{P}}$ существенно различны, то скорость деградации одной из парциальных решеток значительно превышает скорость деградации другой, что на определенном этапе приводит к усилению результирующей голограммы (рис. 3). Наиболее благоприятна для реализации усиления ситуация, когда имеет место химическое присоединение, например \mathbf{P} , к полимерным цепям стеклообразной полимерной матрицы. В этом случае структура, образованная иммобилизованным компонентом, стабильна в отношении диффузионной деградации, а дополнительная структура, образованная вторым компонентом (например, \mathbf{M}), деградирует со скоростью, квадратично зависящей от пространственной частоты и линейно от коэффициента диффузии.

Как показали результаты исследований [15], подобная ситуация имеет место при упоминавшемся ранее фотообесцвечивании растворенного в стеклообразном полимере фенантренхинона (ФХ), используемого в реоксане в качестве отбеливаемого сенсibilизатора. Поглотив квант, молекула ФХ переходит в возбужденные синглетное и затем триплетное состояние:

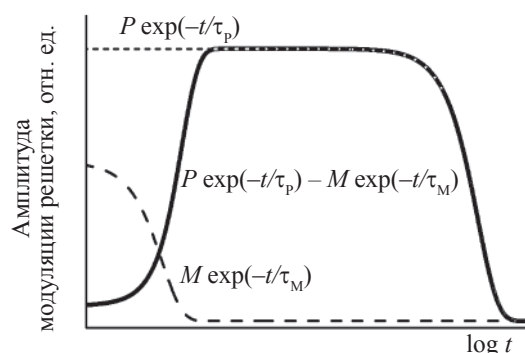


Рис. 3. Изменение во времени амплитуд модуляции противофазных решеток, образованных молекулами исходного рабочего вещества \mathbf{M} (1) и его фотопродукта \mathbf{P} (2) с временами жизни $\tau_{\mathbf{M}}$ и $\tau_{\mathbf{P}}$ соответственно, а также амплитуды результирующей решетки (3).

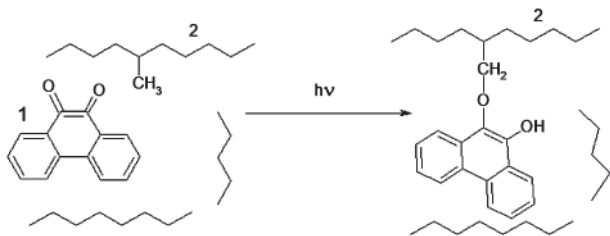
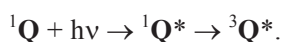


Рис. 4. Фотоприсоединение ФХ (1) к макромолекуле (2) стеклообразной полимерной матрицы.



В отсутствие кислорода триплетный ФХ вступает во взаимодействие с молекулами окружения (в полимерном стекле – с макромолекулами), отрывая от них (с наибольшей вероятностью – от метильных групп) атом водорода с образованием радикальной пары – макрорадикала и семихинонового радикала. Далее радикалы (возможно, и принадлежащие к разным парам) рекомбинируют, и образуется химическая связь фенантроновой группы с полимером (рис. 4): ${}^3\text{Q}^* + \text{RH} \rightarrow \text{HQ}^{\bullet} + \text{R}^{\bullet} \rightarrow \text{HQR}$.

Решетка, образованная из фенантроновых групп, химически связанных с полимером и практически утративших подвижность, остается во времени практически неизменной, а противофазная ей периодическая структура из молекул ФХ не подвергшихся фототрансформации постепенно исчезает из-за диффузионного выравнивания концентрации этих молекул по объему образца. По окончании этого процесса достигается равномерное пространственное распределение исходных молекул ФХ, которые не вносят вклада в модуляцию показателя преломления голограммы. Если теперь подвергнуть голограмму равномерной некогерентной актиничной засветке, то эти молекулы ФХ присоединятся к молекулам полимерной матрицы, среда утратит светочувствительность и голограмма фиксируется.

Следует отметить, что непосредственно в процессе записи создается относительно слабая решетка, поскольку различие оптических параметров ФХ и его фотопродукта невелико. Поэтому динамические эффекты записи, типичные для фоторефрактивных сред и обусловленные взаимодействием формирующих голограмму световых пучков со структурой голограммы, оказываются существенно подавленными.

Диффузионное разрушение одной из двух периодических структур приводит к усилению фазовой модуляции зарегистрированной решетки примерно на порядок и к соответственному изменению ее дифракционной эффективности. Так, если сразу после записи дифракционная эффективность составляет 3%, по окончании диффузионного усиления (про-

явления) она может приближаться к теоретическому максимуму в 100% как для пропускающих, так и для отражательных решеток.

Связь результирующей решетки с полимером гарантирует ее высокую стабильность, а время жизни голограмм, полученных с использованием диффузионного проявления, ограничено лишь движением полимерных цепей, являющимся чрезвычайно медленным процессом. Поэтому стабильность таких голограмм на порядки превосходит стабильность голограмм, записанных в реоксане (рис. 5). Оценки диффузионного времени жизни голограмм в материале с диффузионным проявлением, представленные на рис. 5, получены путем экстраполяции результатов измерений релаксации отражательных голограмм с пространственным периодом 160 нм при высоких температурах. При этом время жизни голограммы определяется как промежуток времени, в течение которого амплитуда модуляции решетки падает в e раз. В результате этих исследований было установлено также, что если в качестве стеклообразной матрицы регистрирующей среды выбран относительно термостойкий поликарбонат (ПК), то время жизни голограмм становится существенно выше, чем в случае традиционно используемого для этих целей ПММА.

Наряду с рекордно высокой стабильностью зарегистрированных голограмм несомненным достоинством материала с диффузионным усилением является отсутствие необходимости в его сатурации кислородом перед экспонированием. Это снимает ограничение на максимальную толщину слоя и устраняет причину неравномерных деформаций голограммы в постэкспозиционный период. Реализованный в ГОИ механизм проявления голограмм за счет

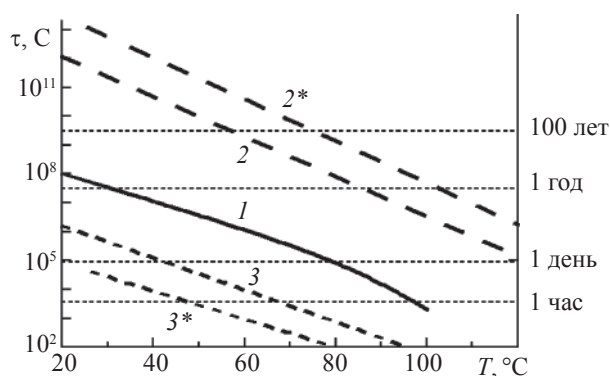


Рис. 5. Температурные зависимости времени жизни τ отражательных голограмм (кривые 1, 2 и 2*) и времени их проявления (кривые 3, 3*) для различных материалов: 1 – реоксан; 2, 3 – ФХ-ПММА; 2*, 3* – ФХ-ПК.

диффузии молекул в стеклообразном полимере был использован рядом авторов при создании новых голографических материалов [16–19], а сам материал с ФХ применен в разработке голограммных элементов и голографической памяти [20–26].

Следует иметь в виду, что диффузионное усиление связано с большими временными затратами, притом тем большими, чем больше пространственный период голографической решетки. Диффузия в полимерном стекле происходит медленно, и при температуре 20 °С проявление голограммы может растянуться на месяцы. Умеренное повышение температуры до 50–60 °С приводит к сокращению времени проявления до более приемлемого уровня – нескольких часов или дней в зависимости от пространственной частоты решетки. Достаточно неожиданным результатом явилось то, что замена ПММА на более жесткий ПК не замедляет а, напротив, ускоряет проявление при прочих равных условиях примерно на порядок [27]. При использовании ПК в качестве полимерной матрицы дополнительный выигрыш в скорости проявления дает его проведение при более высокой температуре (рис. 5).

Материал с диффузионным проявлением превосходит реоксан в отношении стабильности зарегистрированных голограмм, а также достижимых толщин светочувствительного материала. Однако в случае необходимости записи голограмм в длинноволновом диапазоне видимого спектра или в ближнем ИК диапазоне реоксан оказывается вне конкуренции.

Гетерогенные регистрирующие среды на основе пористого стекла

При разработке объемных регистрирующих сред для голографии естественно стремление к максимальному повышению их физико-механических свойств и повышению термической устойчивости. При этом представляется крайне желательным обеспечить высокую проницаемость среды для низкомолекулярных реагентов, что дает возможность осуществления разнообразной постэкспозиционной обработки голограмм с целью их усиления, фиксирования и апостериорного изменения параметров [28].

Одновременно для обеспечения долговременной стабильности параметров зарегистрированных голограмм необходимо исключить процессы материального переноса рабочего вещества светочувствительного материала или продуктов его фототрансформаций.

Перечисленные противоречивые требования были удовлетворены в результате разработки в ГОИ им. С.И. Вавилова микрогетерогенных светочувствительных материалов с капиллярной структурой [29, 30].

Сущность предложенного подхода состоит в следующем. На стенках жесткого губчатого каркаса, пронизанного системой сообщающихся между собой сквозных пор, формируется жестко связанная с ним твердофазная оболочка светочувствительной композиции, что предотвращает возможность деструкции зарегистрированных голограмм вследствие диффузионных процессов. При этом центральные области внутренних полостей каркаса остаются незаполненными и образуют сеть сквозных капилляров, обеспечивающих доступ реагентов в глубь материала при постэкспозиционной обработке голограмм. При “мокрой” обработке проникновение растворов реагентов облегчается из-за наличия капиллярного давления, которое при диаметре капилляра 20 нм достигает величины 10–35 атм. В результате появляется возможность не только многократно усилить скрытое изображение, но и устранить необходимое на стадии записи поглощение светочувствительной фазы, т. е. без ущерба для уровня светочувствительности среды реализовать получение чисто фазовой голограммы с дифракционной эффективностью, приближающейся к теоретическому пределу.

Губчатый каркас гетерогенной системы должен быть выполнен из материала, прозрачного в рабочем диапазоне длин волн, обладать достаточной механической прочностью и относительно большим свободным объемом внутренних полостей. При этом для уменьшения светорассеяния характерный размер пор каркаса должен быть меньше длины волны актиничного излучения. Указанным требованиям в полной мере удовлетворяют пористые силикатные стекла [31]. Губчатый каркас пористых высококремнеземных стекол обладает свободным объемом внутренних сообщающихся полостей порядка 0,15–0,35 см³/г, удельная поверхность которых составляет 300–100 м²/г, а малый радиус пор (30–10 нм) обеспечивает относительно низкий уровень светорассеяния. Иммобилизация твердофазной оболочки светочувствительного вещества на стенках пор облегчается высокой поверхностной концентрацией силанольных групп (порядка 10¹⁸ м⁻²) на стенках каркаса. Это облегчает эффективную хемосорбцию светочувствительных композиций и открывает возможность их более прочного химического присоединения к поверхности пор.

Заметим, что микрогетерогенные регистрирующие среды на основе пористого стекла являются практически безупрочными. В самом деле, светочувствительная фаза в этом случае жестко связана с каркасом, а характерный размер полостей, в которых она распределена, существенно меньше длины волны света. Поэтому ее деформации в процессе обработки носят сугубо локальный характер и не искажают структуру голограммы в целом.

Проведенные в ГОИ исследования выявили возможность внедрения во внутренний объем пористого стекла широкого спектра светочувствительных композиций как на основе органических, так и неорганических соединений, в частности, хромированных коллоидов, субмелкодисперсных галогенидосеребряных эмульсий, фоторезистов и др. [30, 32]. Это открывает широкие возможности варьирования параметров синтезируемых гетерогенных композитов.

Теоретический анализ эффективных оптических постоянных микрогетерогенной системы показал [33, 34], что запись фазовых голограмм с высокой дифракционной эффективностью может быть реализована в таких системах с использованием различных механизмов. Непосредственно в процессе экспонирования вследствие фототрансформации молекул светочувствительного субстрата может происходить изменение их поляризуемости или молекулярного объема, приводящее к появлению пространственной модуляции показателя преломления оболочек на внутренних стенках пористого каркаса, а следовательно, и эффективного показателя преломления композита в целом. Эти локальные изменения показателя преломления могут быть значительно усилены при постэкспозиционной обработке путем химической модификации продуктов фототрансформации светочувствительного вещества или изменения локальной концентрации этих продуктов в объеме пор путем селективного раство-

рения экспонированных (или неэкспонированных) оболочек на внутренних стенках пористого каркаса.

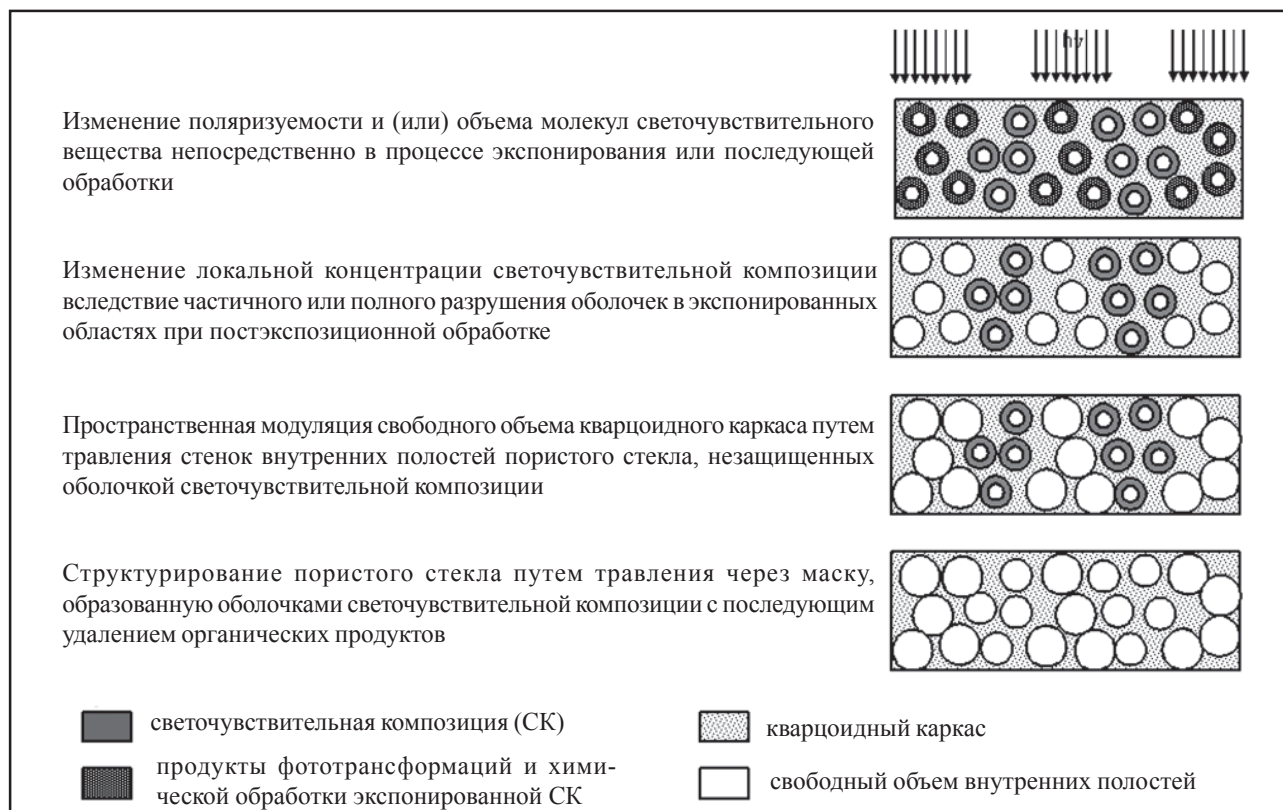
В последнем случае часть внутренних полостей пористого каркаса по-прежнему покрыта оболочками, в то время как защита других пор оказывается в значительной мере ослабленной из-за частичного или полного разрушения покрывавших их оболочек.

Поэтому открывается возможность селективного травления стенок внутренних полостей пористого стекла незащищенных оболочками светочувствительного субстрата, которое приводит к появлению пространственной модуляции свободного объема кварцеидного каркаса и, следовательно, к пространственным вариациям показателя преломления композита в целом. По окончании этого процесса органические продукты могут быть удалены из объема пористого стекла путем отжига (таблица 1).

Результирующая голограмма представляет собой структурированное пористое стекло. Она является чрезвычайно термически устойчивой и выдерживает нагрев до 500 °С без изменения дифракционной эффективности.

Выявленные возможности были подтверждены экспериментально. При этом экспозиции, необходимые для получения голограмм с эффективностью 100%, варьируются в пределах 10^{-2} –1 Дж/см² в зависимости от типа светочувствительного субстрата и метода постэкспозиционной обработки, максимально достигнутая амплитуда модуляции показа-

Таблица 1. Модель формирования голограмм в гетерогенных светочувствительных композитах



теля преломления достигает 10^{-1} , а толщина голограммы может изменяться в диапазоне $10\text{--}10^3$ мкм.

Примечательной особенностью голограмм, зарегистрированных в микрогетерогенных композитах, является возможность апостериорного изменения их параметров путем соответствующего выбора показателя преломления наполнителя, вводимого в свободный объем внутренних полостей [34]. Это открывает возможность создания голограмм с управляемым внешним воздействием (электрическим полем, световым воздействием) характеристиками, вплоть до осуществления режима “включение – выключение” решетки.

Отметим, что голограммы с капиллярной структурой не подвержены деструкции при темновом хранении и считывании, отличаются влагостойкостью и малым термическим коэффициентом расширения. Следует, однако, иметь в виду, что наличие развитой капиллярной сети в объеме пористого стекла приводит к сорбции органических веществ из окружающей среды, приводящей к появлению окраски образца. Поэтому голограммы в пористом стекле должны быть пропитаны наполнителем. При этом работа с жидкими наполнителями неудобна в практическом отношении, а заполнение внутренних полостей стеклообразным полимером является трудоемким и достаточно длительным процессом. Кроме того, значительно превосходя полимерные материалы по своим физико-механическим свойствам, пористые стекла уступают в этом отношении традиционным оптическим материалам. Пористое стекло также не выдерживает конкуренции с оптическими стеклами по оптической однородности и по воспроизводимости оптических параметров от образца к образцу.

Фототерморефрактивные стекла

Практическая реализация некоторых практических приложений глубоких трехмерных голограмм, таких, как высокоточные голограммные оптические элементы и устройства записи и хранения информации с большой плотностью записи, предъявляет повышенные требования к оптической однородности регистрирующей среды и ее механической жесткости. Поэтому неоднократно предпринимались попытки разработки регистрирующих сред на основе силикатных стекол.

По-видимому, первой регистрирующей средой на основе силикатного стекла, которую было предложено использовать для записи глубоких голограмм, является фотохромное стекло (ФХС). Как известно, под действием коротковолнового излучения (300–500 нм) в спектре поглощения ФХС появляется дополнительная полоса поглощения – про-

исходит активация стекла. Действие длинноволнового излучения (530–630 нм) вызывает исчезновение этой добавочной полосы – стекло обесцвечивается. Поэтому запись голограмм в ФХС можно осуществлять либо с помощью аргонового лазера (488 нм), используя процесс активации, либо в красной области спектра, производя оптическое обесцвечивание стекла.

В любом случае при записи голограмм в ФХС изменяется коэффициент поглощения, и поэтому такие голограммы характеризуются низкими значениями дифракционной эффективности [35, 36]. Кроме того, поскольку при реконструкции голограмма освещается излучением, производящим либо активацию, либо обесцвечивание ФХС, то в процессе восстановления неизбежно происходит уменьшение контраста зарегистрированной интерференционной картины и, следовательно, падение дифракционной эффективности голограммы.

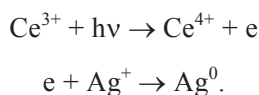
В 1977 г. компанией Corning были разработаны фоточувствительные силикатные стекла, получившие название полихромных (polychromatic glass) [37, 38] – ПХС. В России эти стекла появились в середине 1980-х годов и стали известны под названием “мультихромные стекла” – МХС [35, 36]. В этих стеклах в результате многократного УФ облучения и последующих термообработок образуются микрокристаллы сильно вытянутой конусообразной формы, покрытые металлическим серебром. Такие протяженные металлические микрообразования достаточно стабильны и в принципе способны обеспечить запись и долговременную эксплуатацию голограмм без какой-либо деструкции. Однако такие частицы характеризуются наличием широких полос поглощения и заметным светорассеянием, что ограничивает возможность использования ПХС и МХС для записи объемных голограмм с высокой дифракционной эффективностью и пространственной частотой.

В конце 1980-х годов в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова на основе ПХС разработан новый класс фоточувствительных силикатных стекол [39–43], обеспечивающих запись объемных фазовых голограмм и названных авторами фототерморефрактивными (ФТР) стеклами. С середины 1990-х годов такие стекла стали активно использоваться за рубежом [44, 45]. Эти материалы отличаются тем, что в облученной УФ излучением области при последующем нагревании происходит изменение показателя преломления, которое наблюдается в широком спектральном диапазоне, охватывающем всю видимую область спектра.

В состав ФТР стекла помимо стеклообразователя SiO_2 и модификаторов Na_2O , Al_2O_3 и ZnO входят фоточувствительные добавки, являющиеся донора-

ми (Ce^{3+}) и акцепторов (Ag^+) электронов, а также ионы F^- , участвующие в образовании кристаллической фазы. Изменение показателя преломления в ФТР стекле происходит вследствие фото-термо-индуцированной кристаллизации стекла, которая заключается в следующем (рис. 6).

Под действием УФ излучения He–Cd-лазера с длиной волны 325 нм, близкой к полосе поглощения Ce^{3+} ($\lambda = 312$ нм), происходит фотоионизация Ce^{3+} с образованием свободных электронов и их захват на ловушках Ag^+ (рис. 6а):



Последующая термообработка приводит к агрегации атомарного серебра Ag^0 и образованию коллоидных частиц серебра – Ag^0_n (рис. 6б). При температурах, близких к температуре стеклования ($T_g = 490$ °С) и выше, на этих зародышах происходит рост микрокристаллов NaF (рис. 6в). Доза УФ облучения определяет концентрацию коллоидных частиц серебра и, соответственно, концентрацию микрокристаллов, а температура и время термической обработки (термопроявление) определяют размер микрокристаллов и объемную долю кристаллической фазы.

В облученной области показатель преломления (n_o) определяется двумя факторами (рис. 7): 1) пока-

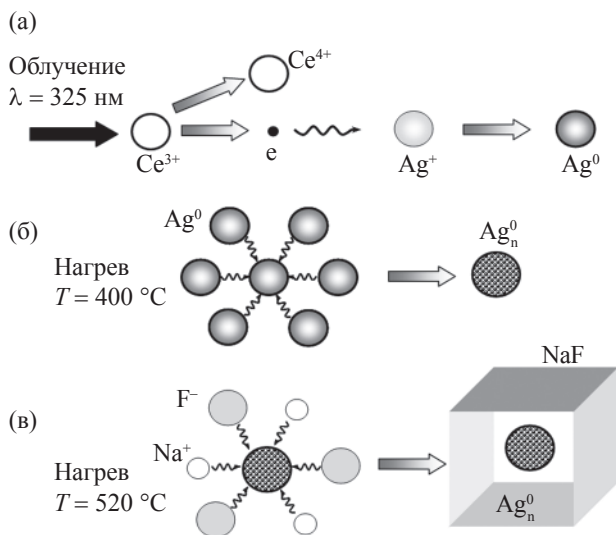


Рис. 6. Фото-термо-индуцированная кристаллизация стекла: а) фотоионизация церия УФ излучением с образованием свободных электронов, захват электронов ионами серебра и образование атомарного серебра; б) образование коллоидного серебра при нагревании облученного стекла (400 °С); в) рост микрокристаллов NaF на коллоидных центрах при 520 °С.

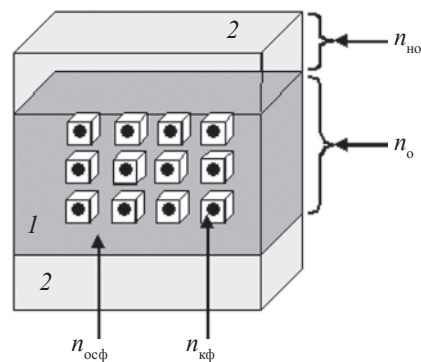


Рис. 7. Модель ФТР стекла с облученной (1) и необлученной (2) областями. $n_{нo}$ – показатель преломления необлученной области стекла после термообработки; n_o – показатель преломления облученной области стекла после термообработки; $n_{кф}$ – показатель преломления кристаллической фазы; $n_{оcф}$ – показатель преломления “остаточной” стеклообразной фазы.

зателем преломления кристаллической фазы (в данном случае для NaF $n_{кф} = 1,32$) и ее объемной долей, 2) показателем преломления “остаточной” стеклофазы ($n_{оcф} \approx 1,49$), из которой фтор и натрий перешли в кристаллическую фазу.

Заметим, что показатель преломления в облученной области меньше, чем в необлученной, а в необлученной области показатель преломления $n_{нo}$ после термообработки практически не изменяется по сравнению с исходным стеклом ($n_{нo} = 1,4919$ для $\lambda = 644$ нм) [37]. Разница в показателях преломления ($\Delta n = n_o - n_{нo}$) облученной и необлученной области стекла зависит от дозы облучения, температуры и времени термопроявления и достигает для ФТР стекла значений $\Delta n = 5 \times 10^{-5}$. Учитывая, что толщина стекла может достигать 10–20 мм, такая амплитуда модуляции показателя преломления вполне достаточна для записи объемных брэгговских решеток с дифракционной эффективностью до 95%. При этом обеспечивается практически неограниченный срок эксплуатации голограммы при темновом хранении и считывании из-за высокой стабильности образовавшихся в объеме голограммы микрокристаллов NaF.

Исследования ФТР стекла и процессов формирования в нем объемных фазовых голограмм [39–49] выявили ряд других полезных особенностей этого материала. Так, ФТР стекла в исходном состоянии имеют широкое окно прозрачности $\lambda = 300$ – 3000 нм. После облучения УФ лазером и термообработки в нем появляются незначительные наведенные потери (рис. 8) в видимом диапазоне спектра, обусловленные рассеянием на микрокристаллической фазе и наличием широкой полосы по-

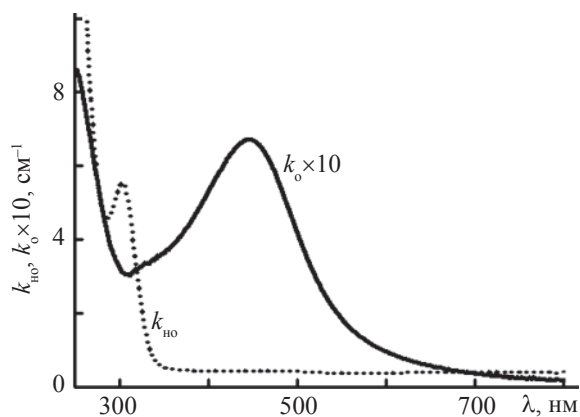


Рис. 8. Спектры поглощения ФТР стекла: до экспонирования (k_{no}) и после облучения в полосу поглощения Se^{3+} ($\lambda = 325$ нм) и последующей термообработки при 520 °С.

глощения коллоидного серебра с максимумом в районе 450 нм.

Голограммы, зарегистрированные в ФТР стекле, обладают высокой химической устойчивостью и механической прочностью и в этом отношении практически не отличаются от коммерческого оптического стекла К8. Кроме того, они выдерживают воздействие мощного непрерывного и импульсного лазерного излучения. Пороги оптического пробоя голограммы на ФТР стекле близки к порогам пробоя коммерческого оптического стекла ВК7 (1 кДж/см² при импульсном облучении на $\lambda = 1,06$ мкм). Оптические и спектральные характеристики голограммы остаются неизменными при многократном нагреве голограммы до высоких температур (500 °С).

Существенным достоинством ФТР стекла как материала для записи голограмм является его высокая однородность (флуктуации показателя преломления в объеме порядка 10^{-5}) и воспроизводимость характеристик при синтезе самого стекла. ФТР стекло подобно оптическому стеклу К8 допускает применение традиционных методов механической обработки – шлифование и полирование, а также разнообразные технологии формования (например, молирование и создание асферических поверхностей). Изготовление ФТР стекла можно осуществлять как в лабораторных (до 600 г), так и в промышленных (до 300 кг) условиях с использованием простой и нетоксичной технологии. При этом химические реактивы, потребные для синтеза стекла, являются коммерчески доступными и недорогими.

Отмеченные особенности открывают возможность применения ФТР стекла для изготовления высокоточных голографических элементов [46, 48, 49], например сверхузкополосных спектральных фильтров с шириной полосы $0,1$ нм, пространствен-

ных фильтров с угловым разрешением $0,5$ мрад, внутрирезонаторных брэгговских фильтров и зеркал в высокоэнергетичных лазерных системах, брэгговских фильтров для стабилизации излучения полупроводниковых лазеров [50].

Наряду с очевидными достоинствами ФТР стеклам присущи следующие недостатки:

- спектр fotocувствительности стекол, ограниченный УФ диапазоном (280 – 350 нм). При облучении исходного ФТР стекла УФ излучением наблюдаются рассеяние и люминесценция. Эти эффекты снижают контраст регистрируемой интерференционной картины;

- значительные наведенные потери в облученных областях стекла, достигающие $0,5$ – 1 см⁻¹, обусловленных формированием кристаллической фазы;

- небольшой динамический диапазон изменения показателя преломления ($\Delta n = 5 \times 10^{-4}$). Увеличение температуры или времени термопроявления не приводит к дальнейшему росту Δn , поскольку происходит спонтанная кристаллизация стекла в необлученной области и, соответственно, снижение контраста зарегистрированной голограммы.

Следует отметить некоторые необычные для регистрирующих сред особенности ФТР стекол. Так, к этим стеклам применима ионообменная технология, с использованием которой возможно создание ионообменных волноводов, а также упрочнение поверхности стекла для повышения его механической прочности, химической устойчивости, термической и оптической прочности [51]. Более того, была продемонстрирована возможность создания на основе ФТР стекол так называемого “полифункционального стекла” [52, 53], которое сочетает в себе свойства трех материалов: лазерного, fotocувствительного и ионообменного. С этой целью ФТР стекло активировалось ионами иттербия и эрбия. При этом концентрация активаторов достигала 10 вес.%, что существенно для создания малогабаритных планарных волноводных усилителей и микроцип-лазеров.

Фоточувствительная полоса поглощения церия в ФТР стекле не перекрывается с полосами поглощения ионов иттербия и эрбия, т. е. введение лазерных активаторов иттербия и эрбия в ФТР стекло не изменило его свойств как среды для записи голограмм. На основе модифицированного таким образом ФТР стекла возможно создание интегрально-оптического волноводного усилителя света на $1,55$ мкм для оптической связи, в котором интегрированы три оптических волноводных элемента – мультиплексора для соединения сигнального канала ($1,55$ мкм) и канала накачки ($0,98$ мкм), активного канала и брэгговской решетки для выравнивания спектра усиления.

Высокостабильные голографические среды на основе кристаллов фторида кальция, легированных щелочными металлами

Как известно, наиболее высокой стабильностью параметров обладают кристаллы, для которых характерна значительная область упругих деформаций, обеспечивающая сохранение формы образца. В связи с этим в ГОИ им. С.И. Вавилова были предложены высокостабильные голографические материалы на основе кристаллов фторида кальция (минерал флюорит), легированных примесями щелочных металлов. Фторид кальция отличается высокой механической, лучевой (до 100 МВт/см²) и радиационной (до 10⁶ рентген) стойкостью.

Структура флюорита (пространственная группа $O_h^2(F_m\bar{3}m)$) может быть представлена в виде бесконечной последовательности фторных кубов, половина центральных позиций которых занята катионами, а вторая половина пуста. Для этой структуры характерна большая жесткость катионной подрешетки и высокая лабильность анионной подрешетки.

Для придания таким кристаллам светочувствительности в них вводят центры окраски, которые под действием излучения могут изменять свой состав, структуру и электронное строение. Такие центры создаются в результате так называемого аддитивного окрашивания, которое осуществляется путем отжига кристаллов в парах металла-катиона или в атмосфере водорода. В ходе этого процесса в объем кристалла диффундируют анионные вакансии и электроны, так что зарядовая нейтральность кристалла в процессе окрашивания не нарушается. Варьируя параметры процесса – температуру кристалла и давление паров металла, можно в широких пределах изменять концентрацию центров окраски в объеме кристалла. Развита в ГОИ им. С.И. Вавилова технология позволяет осуществлять равновесное окрашивание образцов диаметром до 18 мм и длиной до 25 мм [54].

В условиях равновесного окрашивания рекомбинация диффундирующих в объем анионных вакансий и электронов приводит к образованию простейших F-центров, которые в значительной степени агрегируют в более сложные M-, R- и N-центры, состоящие соответственно из 2-х, 3-х и 4-х вакансий с электронами. Эти центры имеют ряд полос поглощения, при этом все центры имеют полосу в УФ области спектра.

При освещении кристаллов равномерным УФ излучением при повышенной температуре перечисленные – “простые” – центры окраски преобразуются в высокоагрегированные центры окраски, включающие более 5-ти вакансий [55]. Из их числа следует особо выделить коллоидные центры,

которые можно рассматривать как наноразмерные включения частиц металла (кальция), внедренные в решетку флюорита. С коллоидными центрами связана широкая полоса поглощения в области 550–600 нм. Помимо них, возможно образование большого числа так называемых квазиколлоидных центров, представляющих более или менее крупные ассоциаты F-центров.

Номенклатура образующихся при равномерном УФ облучении высокоагрегированных центров зависит от температуры. При $T \sim 200$ °С облучение приводит к практически полной трансформации простых центров окраски в коллоидные центры.

Наличие в кристаллах сравнительно небольшой концентрации щелочных примесей, 10^{17} – 10^{18} см⁻³, ускоряет процессы преобразования центров из-за присутствия дополнительных – по отношению к введенным при аддитивном окрашивании – вакансий, компенсирующих избыточный (-1) заряд примеси.

В процессе записи голограммы интенсивность экспонирующего кристалл излучения является пространственно модулированной. При этом в узлах интерференционной картины вследствие неидеального выравнивания интенсивностей интерферирующих пучков и наличия фоновых засветок интенсивность актиничного излучения отлична от нуля. В пучностях интерференционной картины происходит более эффективная фотоионизация центров окраски, чем в ее узлах. Вследствие этого концентрация образующихся в результате фотоионизации вакансий и электронов также оказывается пространственно модулированной. Благодаря наличию градиента концентрации они диффундируют из пучностей в узлы интерференционной картины, где и происходит формирование коллоидных центров. Результатом действия фотоиндуцированной диффузии является уход центров окраски из пучностей интерференционной картины.

Поэтому в спектре поглощения голограммы, записанной УФ лазером при $T \sim 200$ °С присутствует только полоса коллоидных центров (рис. 9). Из этого следует, что пространственная модуляция оптических свойств голограммы обусловлена пространственными вариациями концентрации коллоидных центров в объеме кристалла. Их концентрация минимальна в пучностях и максимальна в узлах зарегистрированной картины [56]. При этом профиль пространственного распределения оптических параметров голограммы (показателя преломления и коэффициента поглощения) отличается от синусоидального распределения интенсивности света в регистрируемом интерференционном поле. Доказательством отмеченного нелинейного характера записи является возможность наблюдения до пяти порядков дифракции при развороте голограммы

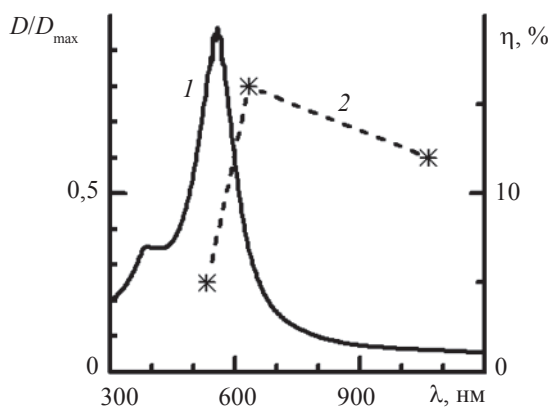


Рис. 9. Нормированный спектр поглощения голограммы в аддитивно окрашенном кристалле $\text{CaF}_2:\text{Na}$ (1) и спектральная зависимость ее дифракционной эффективности (2).

относительно считывающего пучка. Построение профиля решетки по результатам измерения интенсивности порядков дифракции [57] показало, что распределение показателя преломления и коэффициента поглощения голограммы близко к прямоугольному меандру.

Значения эффективной толщины голограммы, полученные из анализа угловой селективности (4,5 мм), несколько меньше толщины окрашенного кристалла (5,8 мм), что, по-видимому, связано с ослаблением записывающего УФ излучения по мере его прохождения в глубь кристалла [58].

Дифракционная эффективность голограмм, зарегистрированных в кристаллах фторида кальция, легированных щелочными металлами, зависит от ряда факторов: условий аддитивного окрашивания, экспозиции и длины волны восстанавливающего излучения. Результаты измерений дифракционной эффективности голограмм, полученных при экспозиции порядка 1 Дж/см^2 в лучшем из исследованных (жестко окрашенных) образцов, представлены на рис. 9. Полученные в длинноволновом диапазоне значения дифракционной эффективности свидетельствуют о наличии значительной фазовой составляющей в зарегистрированной решетке.

Характерной особенностью полученных голограмм является их высокая стабильность. Термоиндуцированный распад голограмм начинается с $T \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$, а при нормальных условиях эксплуатации они сохраняются в течение практически не-

Таблица 2. Сравнительные параметры материалов для объемной голографии

Материал	полимерные материалы			материалы на основе силикатного стекла		кристалл
	реоксан	реоксан с физическим проявлением	материал с диффузионным проявлением	пористое стекло	ФТР стекло	флюорит
спектральная область чувствительности, нм	440–900	440–600	480–540	440–520	280–350	300–400
светочувствительность, Дж/см^2	0,5–1,5	~ 0,1	0,5–1,5	10^{-2} –1	0,05	~ 1
максимально достижимое изменение показателя преломления Δn	2×10^{-2}		5×10^{-3}	10^{-1}	5×10^{-4}	5×10^{-5}
рабочий спектральный диапазон голограммы	видимый, ближний ИК				длинноволновый видимый, ИК	
толщина голограммы, мкм	10^2 – 10^3	10^2 – 10^3	10^2 – 10^4	10 – 10^3	~ 10^3	10^3 – 10^4
термостойкость	70 $^\circ\text{C}$	70 $^\circ\text{C}$	70–100 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$	200 $^\circ\text{C}$
предэкспозиционная обработка	насыщение кислородом				термообработка при 400 и 520 $^\circ\text{C}$	не требуется
проявление	не требуется	насыщение кислородом, засветка	термообработка при 50–70 $^\circ\text{C}$	химическое проявление, травление	не требуется	не требуется
фиксирование	дегазация	дегазация	равномерная засветка	не требуется		

ограниченного времени. Кроме того, кристаллы с записанными в них голограммами оптически достаточно совершенны.

Учитывая изложенные особенности окрашенных кристаллов $\text{CaF}_2\text{:Na}$, можно утверждать, что они представляют особый интерес для метрологических применений.

Заключение

Проводившиеся в ГОИ на протяжении многих лет систематические исследования в области физики, оптического материаловедения и голографии позволили предложить ряд нетрадиционных подходов, на основе которых были созданы толсто-слойные регистрирующие материалы с разрешением до 10^4 мм^{-1} , обеспечивающие долговременное хранение и неdestructивное считывание, а в ряде случаев и значительное постэкспозиционное усиление зарегистрированных голограмм. Основные параметры разработанных материалов приведены в таблице 2. Следует подчеркнуть, что эти материалы не являются конкурентами друг другу, но их разнообразие позволяет разработчикам практических приложений голографии сделать разумный выбор исходя из приоритетных требований, которым должна удовлетворять конкретная разработка.

Литература

1. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения // ДАН СССР. 1962. Т. 144. № 6. С. 1275–1278.
2. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения // Опт. и спектр. 1963. Т. 15. № 4. С. 522–532.
3. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения, II. // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. № 2. С. 276–283.
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. № 5. С. 1008–1015.
5. Лашков Г.И., Суханов В.И., Краковяк М.Г. и др. Регистрирующая среда для получения фазовой трехмерной голограммы, фазовая трехмерная голограмма и способ ее получения. АС 688891. Бюл. изобр. № 36. 1979.
6. Лашков Г.И., Бодунов Е.Н. Реакции сенсibilизированного фотоокисления в фазовой регистрации оптического изображения // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. № 6. С. 1126–1133.
7. Попов А.П., Кавтрев А.Ф., Вениаминов А.В., Лашков Г.И. Длинноволновая граница спектральной чувствительности полимеров реоксан // Оптическая голография с записью в трехмерных средах / Под ред. Денисюка Ю.Н. Л.: Наука, 1986. С. 82–91.
8. Шелехов Н.С., Попов А.П., Бандюк О.В., Ребезов А.О., Лашков Г.И. Восстановление фенантренхинона в фотохимически отбеливаемом материале реоксан // ЖНиПФиК. 1986. Т. 31. № 1. С. 14–19.
9. Суханов В.И., Корзинин Ю.Л. Исследование энергетических характеристик процесса записи голограмм диффузно рассеивающего объекта на реоксане // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 18. С. 1144–1145.
10. Лашков Г.И., Попов А.П., Ратнер О.Б. Трехмерная фазовая регистрирующая среда реоксан с физическим проявлением скрытого изображения // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. № 4. С. 585–588.
11. Суханов В.И., Ащеулов Ю.В., Петников А.Е. Исследование стабильности голографических решеток на реоксане // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 19. С. 1175–1177.
12. 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. № 1. С. 142–147.
13. Вениаминов А.В., Попов А.П. О причинах деструкции голограмм, записанных на реоксане // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 6. С. 1346–1350.
14. Вениаминов А.В., Шелехов Н.С., Ребезов А.О., Акимова Е.И., Попов А.П., Кабанов В.Б. Подавление диффузионной деструкции голограмм на реоксане // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 6. С. 150–152.
15. Вениаминов А.В., Гончаров В.Ф., Попов А.П. Усиление голограмм за счет диффузионной деструкции противofазных периодических структур // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 4. С. 864–868.
16. Могильный В.В., Грицай Ю.В. Темновое самоусиление голограмм в полимерной среде за счет фотоиндуцированного захвата свободного объема // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 7. С. 99–105.
17. 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.
18. Steckman G.J., Shelkovnikov V., Berezhnaya V., Gerasimova T., Solomatina I., Psaltis D. Holographic recording in a photopolymer by optically induced detachment of chromophores // Opt. Lett. 2000. V. 25. P. 607–609.
19. Грицай В., Могильный В.В. Полимерный материал для фазовой оптической записи с диффузионным усилением // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. № 1. С. 20–26.
20. Ludman J.E., Riccobono J.R., Reinhard N.O., Semanova I.V., Korzinin Y.L., Shahriar S.M., Caulfield H.J., Fournier J.-M., Hemmer P. Very thick holographic nonspatial filtering of laser beams // Opt. Eng. 1997. V. 36. № 6. P. 1700–1705.

21. *Steckman G.J., Solomatine I., Zhou G., Psaltis D.* Characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) for holographic memory // *Opt. Lett.* 1998. V. 23. № 16. P. 1310–1312.
22. *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.
23. *Андреева О.В., Бандюк О.В., Парамонов А.А., Черкасов А.С., Гаврилюк Е.Р., Андреев П.В.* Объемные пропускающие голограммы в полимерной среде с фенантренином // *Оптич. журн.* 2000. Т. 67. № 12. С. 27–33.
24. *Yiou S., Balembois F., Georges P., Huignard J.-P.* Narrow beam divergence of laser diodes with a Bragg grating in external cavity // *Lasers and Electro-Optics Europe*, 2003. P. 157.
25. *Yum H., Hemmer P., Heifetz A., Shen J., Lee J., Tripathi R., Shahriar M.* Demonstration of a multiwave coherent holographic beam combiner in a polymeric substrate // *Opt. Lett.* 2005. V. 30. № 22. P. 3012–3014.
26. *Lee J.-K., Shen J.T., Heifetz A., Tripathi R., Shahriar M.S.* Demonstration of a thick holographic Stokesmeter // *Opt. Comm.* 2006. V. 259. P. 484–487.
27. *Veniaminov A., Bartsch E.* Diffusional enhancement of holograms: phenanthrenequinone in polycarbonate // *J. Opt. A – Pure Appl. Optics.* 2002. V. 4. № 4. P. 387–392.
28. *Суханов В.И.* Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи // *Оптич. журн.* 1994. № 1. С. 61–70.
29. *Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В.* Объемные капиллярные регистрирующие среды со скрытым изображением // *Опт. и спектр.* 1988. Т. 65. № 2. С. 474–478.
30. *Суханов В.И., Хазова М.В., Шелехов Н.С., Цехомская Т.С., Анфимова И.Н.* Трехмерная фазовая голограмма и способ ее получения. АС 1575758. Бюл. изобр. № 29. 1997
31. *Айлер Р.* Химия кремнезема, ч. 1. М.: Мир, 1982. 416 с.
32. *Суханов В.И., Хазова М.В. и др.* // *Оптическая голография с записью в трехмерных средах* / Под ред. Денисюка Ю.Н. Л.: Наука 1989. С. 86–105.
33. *Суханов В.И., Кучинский С.А., Хазова М.В.* // *Опт. и спектр.* 1991. Т. 70. № 1. С. 150–154.
34. *Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В.* Принципы формирования голограмм в капиллярных композициях // *Опт. и спектр.* 1992. Т. 72. № 3. С. 716–730.
35. *Доценко А.В., Ефремов А.М., Захаров В.К., Панышева Е.И., Туниманова И.В.* О спектрах поглощения мультихромных стекол // *Физика и химия стекла.* 1985. Т. 11. № 5. С. 592–595.
36. *Панышева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А.* Исследование процесса окрашивания мультихромных стекол // *Физика и химия стекла.* 1990. Т. 16. № 2. С. 239–244.
37. *Pierson J.E., Stookey S.D.* Photosensitive colored glasses. Patent USA. № 4017318. 1977.
38. *Pierson J.E., Stookey S.D.* Method for making photosensitive colored glasses. Patent USA. № 4057408. 1977.
39. *Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Саввин В.В., Цехомский В.А.* Фототерморефрактивное стекло // *Труды VII Всес. Конф. по радиационной физике и химии неорганических материалов*, ч. 2 / Рига: Изд-во ИФ АН Латв. ССР 1998. С. 527.
40. *Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Саввин В.В.* Мультихромные стекла – новая среда для оптической записи информации // *Труды Всес. Конф. “Оптическое изображение и регистрирующие среды”* / Л.: Изд-во ГОИ 1990. С. 48.
41. *Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Петровский Г.Т., Саввин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А.* Мультихромные стекла – новые материалы для записи объемных фазовых голограмм // *ДАН СССР.* 1990. Т. 314. № 4. С. 849–853.
42. *Кучинский С.А., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Саввин В.В.* Свойства объемных фазовых голограмм на мультихромных стеклах // *Опт. и спектр.* 1991. Т. 70. № 6. С. 1296–1300.
43. *Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Петровский Г.Т., Саввин В.В., Туниманова И.В., Цехомский В.А.* Новые возможности фоточувствительных стекол для записи объемных фазовых голограмм // *Опт. и спектр.* 1992. Т. 73. № 2. С. 404–412.
44. *Efimov O.M., Glebov L.B., Smirnov V.I.* High-frequency Bragg gratings in a photo thermo refractive glass // *Opt. Lett.* 2000. V. 25. № 23. P. 1693–1695.
45. *Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., Richardson K.C., Smirnov V.I.* High efficiency Bragg Grating in Photo-Thermo-Refractive Glass // *Appl. Optics.* 1999. V. 38. № 4. P. 619–627.
46. *Nikonorov N.V.* Volume Bragg gratings in photo-thermo-refractive glass // *Proc. US-Russia Partnership Workshop “Communications, Electronics, Lasers, and Optics”*, St. Petersburg, 2004.
47. *Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Чухарев А.В.* Влияние состава стекла на изменение показателя преломления при фототермоиндуцированной кристаллизации // *Физика и химия стекла.* 2001. Т. 27. № 3. С. 365–376.
48. *Efimov O.M., Glebov L.B., Glebova L.N., Smirnov V.I.* Process for production of high efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass. US Patent. № 6,586,141 B1. 2003.
49. *Efimov O.M., Glebov L.B., Smirnov V.I.* High efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass. US Patent. № 6,673,497 B2. 2004.
50. *Venus G., Rotar V., Glebov L.* Semiconductor 1.7 W volume Bragg laser with divergence close to a diffraction

limit // 26th Annual Conf. on Lasers and Electro-Optics. CLEO/IQES and PhAST Technical Digest, Paper CFG4, 2006.

51. *Никоноров Н.В.* Влияние ионообменной обработки на физико-химические свойства поверхности стекол и волноводов // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 3. С. 271–308.
52. *Чухарев А.В.* Спектрально-люминесцентные свойства эрбиевых фототерморефрактивных стекол для интегрально-оптических усилителей и лазеров. Автореферат канд. дис. СПб.: Изд. ИТМО. 2001.
53. *Nikonorov N.V., Przhevuskii A.K.* Polyfunctional Laser Photo-Thermo-Refractive Glass for Waveguide Optical Amplifiers // International Conf. on Non-linear Optics, ICONO/LAT2005, St.Petersburg. 2005. P. 33.
54. *Щеулин А.С., Семенова Т.С., Корякина Л.Ф., Петрова М.А., Купчиков А.К., Рыскин А.И.* Аддитивное окрашивание кристаллов фторидов кальция и кадмия // Опт. и спектр. 2007. (В печати.)
55. *Щеулин А.С., Купчиков А.К., Рыскин А.И.* Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Na}$ с коллоидными центрами окраски. I. Фототермохимические преобразования центров окраски в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Na}$ // Опт. и спектр. 2007. в печати.
56. *Щеулин А.С., Купчиков А.К., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И.* Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Na}$ с коллоидными центрами окраски. II. Механизмы записи и стирания голограмм // Опт. и спектр. 2007. (В печати.)
57. *Щеулин А.С., Вениаминов А.В., Корзинин Л., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И.* Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Na}$ с коллоидными центрами окраски. III. Свойства голограмм // Опт. и спектр. 2007. (В печати.)
58. *Gallego S., Ortuno M., Neipp C., Marquez A., Belendez A., Pascual I., Kelly J., Sheridan J.* Physical and effective optical thickness of holographic diffraction gratings recorded in photopolymers // Opt. Express. 2005. V. 13. № 6. P. 1939–1947.

ГАЛОГЕНСЕРЕБРЯНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Н. Д. ВОРЗОБОВА, канд. техн. наук

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

E-mail: vorzobova@mail.ifmo.ru

Обобщены результаты работ в направлении создания и исследований галогенсеребряных материалов для голографии. Наибольшее внимание уделено материалам для голографической записи импульсным излучением и их применению.

Введение

Метод голографической записи, предложенный Ю.Н. Денисюком [1], выдвинул особые требования к регистрирующим средам. Для записи во встречных пучках требовались материалы с разрешающей способностью не менее 3 тыс. мм^{-1} . Такие материалы были разработаны в ГОИ [2] – особомелкозернистые слои с размерами микрокристаллов менее 30 нм. Одним из наиболее значительных практических применений особомелкозернистых галогенсеребряных материалов явилась изобразительная техника. Первые отражательные голограммы, восстанавливаемые в белом свете, были получены с использованием лазеров непрерывного действия [3]. В дальнейшем изобразительное направление было ориентировано на импульсные источники излучения, позволяющие регистрировать нестационарные и движущиеся объекты, голографические портреты людей, исключить громоздкие амортизированные установки, специальные помещения, уменьшить трудоемкость процессов получения голограмм и существенно расширить возможности применений. Однако уже в начале работы выявились существенные проблемы с регистрирующими средами.

Особенности голографической записи во встречных пучках в особомелкозернистых слоях импульсным излучением

Особомелкозернистые слои с размерами галогенсеребряных микрокристаллов менее 30 нм, используемые для голографической записи непрерывным излучением, оказались практически нечувствительными к излучению наносекундной длительности (рис. 1). Дифракционная эффективность уменьшилась до единиц процентов (с 40–50%, достигаемых при записи непрерывным излучением). Этот эффект

был установлен и впервые исследован в работе [4]. Исследована возможность улучшения голографических характеристик на основании имеющихся представлений теории фотографических процессов, а также опыта улучшения голографических характеристик применительно к непрерывному излучению. Исследовано влияние на дифракционную эффективность условий синтеза эмульсий, гиперсенсibilизации, латенсификации, сокращения временного интервала между стадией засветки и химико-фотографической обработки с целью уменьшения влияния регрессии скрытого изображения, предварительного прогрева, увеличения температуры при экспонировании, высококонтрастного про-

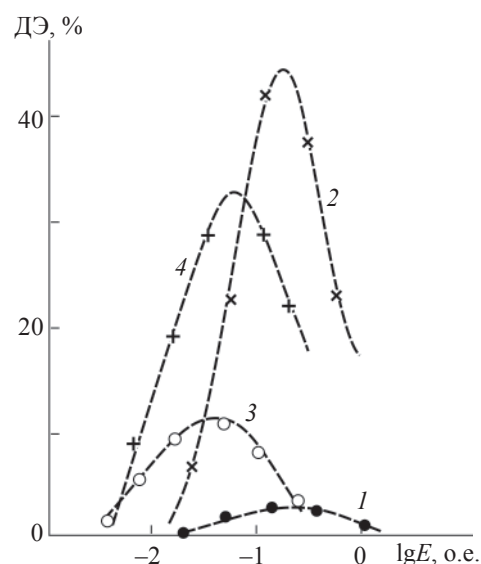


Рис. 1. Экспозиционные кривые дифракционной эффективности особомелкозернистых слоев с размерами микрокристаллов 20 нм (1, 2) и 30 нм (3, 4) при записи импульсным излучением (0,69 мкм) с длительностями импульсов 3×10^{-8} с (1, 3) и 3×10^{-4} с (2, 4). Обработка в проявителе ГП-2, 25 мин.

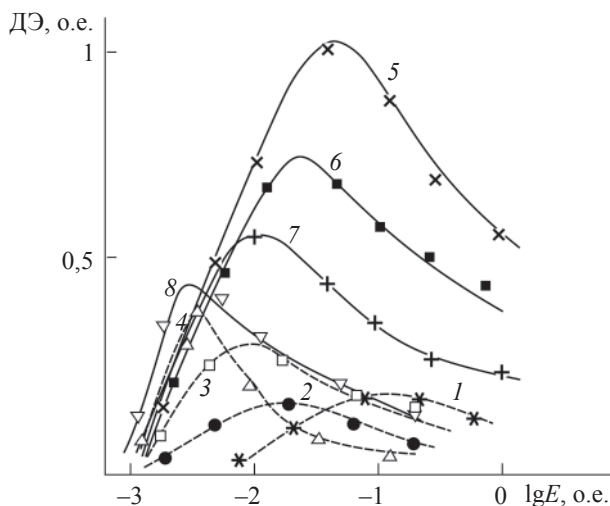


Рис. 2. Влияние последующей засветки на дифракционную эффективность особомелкозернистых слоев с размерами микрокристаллов 30 нм. Запись импульсным излучением (0,69 мкм) с длительностями импульсов 3×10^{-8} с (1–4) и 3×10^{-4} с (5–8). 1, 5 – без засветки, 2, 6 – засветка 200 лкс, 3, 7 – 500 лкс, 4, 8 – 3000 лкс.

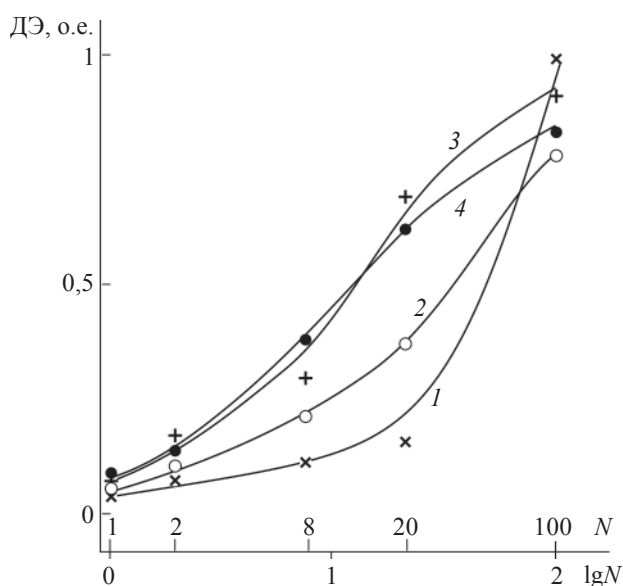


Рис. 3. Зависимость дифракционной эффективности от числа импульсов для особомелкозернистых слоев с размерами микрокристаллов 20 нм (1, 2) и 30 нм (3, 4). Длительность импульса – 3×10^{-8} с, интервал между импульсами – 2–4 сек. Обработка в проявителе ГП-2, 25 мин (1, 3) и проявителе ВРП (2, 4), 10 мин. с отбеливанием.

явления, увеличения длительности проявления. Установлено, что наиболее эффективным фактором является последующая засветка излучением слабой интенсивности (рис. 2), приводящая, по-видимому, к достройке мелкодисперсного скрытого изображения, образованного при экспонировании наносекундными импульсами. Получено увеличение чувстви-

тельности до 10 раз и дифракционной эффективности в 2 раза. Большой научный и практический интерес представляют исследования [4, 5], установившие преимущество дискретного освещения: при засветке последовательностью нескольких импульсов наблюдалось заметное увеличение дифракционной эффективности. В режиме микросекундных импульсов (последовательности более 100 импульсов с общей длительностью 300–400 мкс) получены значения дифракционной эффективности и чувствительности, соизмеримые со значениями, достигаемыми при записи непрерывным излучением (рис. 3).

Невозможность достижения предельных параметров при записи наносекундными импульсами на основании имеющихся представлений стимулировала исследование в направлении изучения механизмов светочувствительности, связанных с интенсивностью излучения и размерами светочувствительных кристаллов галоидного серебра. В работах [6, 7] изучена связь голографических характеристик с размерами светочувствительных нанокристаллов. Показано, что для наносекундных импульсов требуются слои с размерами кристаллов, превышающими размеры, оптимальные для непрерывного излучения и излучения микросекундной длительности. Определены преимущества немонаодисперсных слоев. Показаны возможности получения высоких голографических параметров на слоях с размерами нанокристаллов около 40 нм при использовании процессов обработки, не приводящих к ухудшению разрешающей способности.

Галогенсеребряные материалы для импульсной голографической записи в попутных пучках

С точки зрения использования для голографической записи импульсного излучения наносекундной длительности значительный интерес представляют галогенсеребряные материалы с разрешением до 2 тыс. мм^{-1} . Такие материалы менее критичны к временным характеристикам излучения и обеспечивают высокую дифракционную эффективность и чувствительность для наносекундных длительностей. Увеличение чувствительности связано с увеличением размеров микрокристаллов и необходимо для обеспечения безопасности при записи голограмм живых объектов. Исследование широкого круга материалов выделило в качестве наиболее перспективных галогенсеребряные материалы на основе промышленной эмульсии ВРП (разработанные для целей микроэлектроники). Ориентация на отечественные промышленные материалы представлялась целесообразной при разработке серийных тех-

нологий для изобразительной голографии. В работах [8, 14] исследованы голографические характеристики промышленных фотопластинок ВРП и ФПР. Определены условия получения дифракционной эффективности 40–60% и чувствительности до 5×10^{-5} Дж/см² при записи импульсным излучением наносекундной длительности и непрерывным излучением в зеленой области спектра.

Совместно с НИФТИ “Славич” расширена область спектральной чувствительности материалов на основе эмульсии ВРП [9], разработаны материалы для записи непрерывным и импульсным излучением в красной области спектра – ПФГ-01, выпускаемые в настоящее время ОАО “Славич”.

Особый интерес был проявлен к созданию материалов с широкой областью спектральной чувствительности. Работа в этом направлении велась совместно с РИЦ “Курчатовский институт”. Установлено отличие в требованиях к материалам для цветной записи импульсным и непрерывным излучением. При разработке материалов для записи непрерывным излучением был использован подход, основанный на синтезе многослойных систем [10] и разработаны материалы на основе особомелкозернистых эмульсий с размерами микрокристаллов менее 30 нм. Исследования многослойных систем на базе крупнозернистых галогенсеребряных слоев с размерами микрокристаллов 40–50 нм установило ухудшение характеристик нижних слоев, связанное с поглощением и светорассеянием в верхних слоях. Лучшие характеристики получены на однослойных материалах со смешанной сенсibiliзацией [11]. Получены значения дифракционной эффективности 40–50% и чувствительности 10^{-4} – 10^{-5} Дж/см² при записи импульсным излучением наносекундной длительности в красной и зеленой областях спектра. Этот подход был использован в последующих работах при создании промышленных материалов.

Использование галогенсеребряных материалов

Решение базовой проблемы регистрирующих сред определило возможность решения ряда прикладных задач, требующих голографической регистрации импульсным излучением, в том числе изобразительной техники.

Разработаны основы технологии получения пропускающих изобразительных голограмм при записи импульсным излучением наносекундной длительности в зеленой области спектра с использованием фотопластинок ВРП и ФПР [12]. Получены голограммы нестационарных объектов размером 300×400–560×800 мм с глубиной изображения более 4 метров и голографические портреты людей. Портретная технология, базирующаяся на записи в

зеленой области спектра, имеет преимущество по сравнению с записью в красной области, связанное с улучшением качества изображений, в том числе улучшением передачи тоновых градаций лица человека – оттенков в желто-красной области цветовых тонов (рис. 4). Разработанная технология может быть использована для получения голограмм, восстанавливаемых в монохроматическом свете, а также как первый этап двухстадийного процесса [13] получения отражательных голограмм, восстанавливаемых в белом свете. Для реализации второго этапа – интерференционного копирования изображений, восстанавливаемых голограммами пропускающего типа при записи во встречных пучках по методу Ю.Н. Денисюка, может быть использована техника получения отражательных голограмм на базе лазеров непрерывного действия и особомелкозернистых галогенсеребряных материалов.

Проведенные исследования позволили также улучшить технологию, основанную на записи в красной области спектра – рекомендовать серийные материалы ПФГ-01 и режимы микросекундных импульсов, позволяющие увеличить их чувствительность.

Разработанные методы и технологии, не имевшие отечественных и зарубежных аналогов, определили разработку голографических установок и создание ряда голографических студий, работающих в настоящее время в различных городах России и за ее пределами.

Разработка материалов для импульсной записи в зеленой и красной областях спектра, а также материалов с широкой полосой спектральной чувствительности, определили возможность разработки импульсных технологий получения цветных голограмм [11]. Технология, базирующаяся на использовании двух монохромных материалов (фотопластинок ВРП и ПФГ-01), имеет преимущества

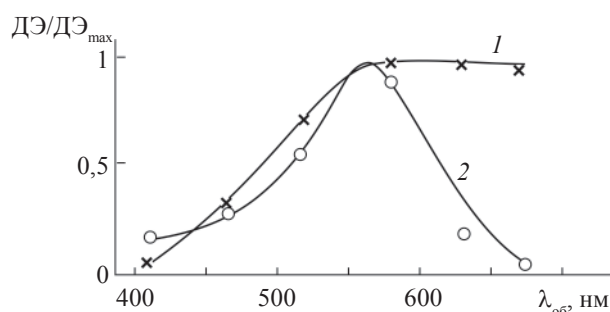


Рис. 4. Влияние длины волны записывающего излучения на тоновый контраст восстановленных изображений.

1 – запись в красной области спектра (0,69 мкм),
2 – запись в зеленой области спектра (0,53 мкм).

раздельной записи и химико-фотографической обработки, позволяющих регулировать параметры изображений. Использование материалов с широкой полосой спектральной чувствительности обеспечивает улучшение качества изображений по сравнению с записью в двухслойной системе: при использовании двух пластинок наблюдается уменьшение яркости и контраста изображения, записанного на нижнем слое. Кроме проблем, связанных с регистрирующими средами при разработке процессов получения многоцветных импульсных голограмм решены основные проблемы, связанные со схемами записи, устранением дополнительных изображений, возникающих при записи пропускающих голограмм и восстановлении изображений на двух длинах волн, совмещением монохромных составляющих цветных изображений, цветовоспроизведением. Разработанные методы и технологии позволили впервые записать крупноформатные многоцветные импульсные голограммы и голографические портреты.

Заключение

Результаты разработки и исследований материалов на основе галоидного серебра для голографической записи импульсным излучением имеют большое практическое значение. Несмотря на масштабные исследования в направлении создания несеребряных материалов, среды на основе галоидного серебра остаются наиболее чувствительными и востребованными. В настоящее время такие материалы выпускаются отечественной промышленностью и используются как альтернативные слоям зарубежных фирм. Разработанные на их основе методы и технологии определили создание голографической аппаратуры и ряда голографических студий, работающих в настоящее время как в России, так и за рубежом.

Литература

1. Денисюк Ю.Н. Об отображении оптических свойств объекта в волновом поле рассеянного им излучения // ДАН СССР. 1962. Т. 44. В. 10. С. 1275.
2. Протас Р.Р., Кракау Ю.А., Михайлова В.И. Фотографические пластинки ЛОИ-1 и ЛОИ-2 для регистрации голограмм // Регистрирующие среды для голографии. Л.: Наука. 1975. С. 41.
3. Денисюк Ю.Н., Земцова Э.Г. Голография и ее применение в изобразительной технике // Материалы конференции по внедрению в практику работы музеев достижений современной оптики. М.: Советское радио, 1975. С. 31.
4. Ворзобова Н.Д., Стаселько Д.И. О дифракционной эффективности голограмм, записанных при кратковременных засветках // Опт. и спектр. 1978. Т. 45. В. 1. С. 165.
5. Ворзобова Н.Д., Рябова Р.В. Эффективность голографической записи последовательностью импульсов в слоях на основе галоидного серебра // Журн. научн. и прикл. фотогр. 1999. Т. 44. № 5. С. 45.
6. Vorzobova N.D., Ryabova R.V. Pulsed holographic recording on silver halide emulsions // Sci. Appl. Photo. 2000. V. 42. P. 107.
7. Рябова Р.В., Ворзобова Н.Д. Способ синтеза галоген-серебряных материалов для голографической записи во встречных пучках непрерывным и импульсным излучением // У1 Международная конференция "Прикладная оптика". Сб. трудов. 2004. Т. 2. С. 59.
8. Ворзобова Н.Д. Исследование голографических характеристик фотопластинок ВРП // Оптическая голография. Практические применения. Л.: Наука, 1985. С. 65.
9. Ворзобова Н.Д., Загидулина Е.М., Стаселько Д.И., Чекалов В.В., Шварцвальд А.И. Исследование фотопластинок ПФГ-01 для эффективной записи голограмм в красной области спектра // Высокоэффективные регистрирующие среды для голографии. Л., 1988. С. 69.
10. Смаев В.П., Вавилова Ю.А., Козлова О.О. Некоторые особенности изготовления галогенсеребряных монослоев для трехслойного голографического материала // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по голографии. Витебск. 1990. С. 10.
11. Vorzobova N.D., Sizov V.N., Ryabova R.V. / Monochromatic and two-color recording of holographic portraits with the use of pulsed lasers // SPIE. 1989. V. 1238. P. 476.
12. Андреев Р.Б., Ворзобова Н.Д., Калинин А.Г., Стаселько Д.И. Изобразительная импульсная голография с записью в зеленой области спектра // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. В. 5. С. 938.
13. Артемьев Е.Ф., Беспалов В.Г., Брыскин В.З., Ворзобова Н.Д., Ермолаев М.М., Стаселько Д.И. Техника получения монохромных голографических портретов, восстанавливаемых в белом свете // Оптическая голография. Практические применения. Л.: наука, 1985. С. 107.
14. Ворзобова Н.Д. Импульсная голографическая запись при различных условиях внешней засветки // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 10. С. 42.

ВЫСОКОСТАБИЛЬНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ – ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, МЕХАНИЗМЫ ФОТОХРОМНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ПРИМЕНЕНИЯ

А. И. РЫСКИН, доктор физ.-мат. наук; *А. С. ЩЕУЛИН*, канд. физ.-мат. наук; *А. Е. АНГЕРВАКС*;
С. А. КАЗАНСКИЙ, доктор физ.-мат. наук; *А. К. КУПЧИКОВ*, канд. физ.-мат. наук;
А. В. ВЕНИАМИНОВ, канд. физ.-мат. наук; *Ю. Л. КОРЗИНИН*, канд. физ.-мат. наук

ГОУ ВПО Санкт-Петербургский Государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, г. Санкт-Петербург

E-mail: angervax@mail.ru

Рассмотрены голографические среды на основе двух кристаллов со структурой флюорита – фторида кальция, легированного щелочными металлами, и фторида кадмия, легированного галлием и индием. Обсуждаются условия образования в них центров окраски и механизмы фотохромии. Среда на основе фторида кальция отличается высокой стабильностью, в то время как среда на основе фторида кадмия является материалами голографии в реальном времени. Приведены голографические характеристики этих двух классов материалов и указаны области их возможного применения.

Благодаря высокой спектральной и/или угловой спектральной селективности объемных (трехмерных) голограмм, они могут быть эффективно использованы для сверхплотной оптической записи информации, волоконно-оптической связи, коррективки и управления лазерным излучением, создания оптических элементов, заменяющих традиционные оптические элементы или имеющих новое качество. Полноценная реализация большого потенциала объемной голографии требует материалов, в которых могут создаваться и сохраняться эффективные дифракционные структуры миллиметровой толщины.

Для решения задач современной оптоинформатики, требующих объемных элементов больших размеров или большого количества недорогих элементов (например, голографические компакт-диски или коммутационные элементы), наиболее пригодны полимерные светочувствительные среды. В последние годы были созданы полимерные материалы (безусадочные фотополимеры, стеклообразные среды с диффузионным усилением), лишенные ряда недостатков, присущих предыдущим модификациям, например постэкспозиционной усадки, приводящей к искажению трансформируемых волновых фронтов и потере записанной информации.

Некоторые задачи, такие, как создание диспергирующих элементов лазерных резонаторов, эффективно решаются с помощью сред на основе неорганических стекол или композитных материалов.

В то же время для целей метрологии и точного приборостроения, а также других задач, требующих

высочайшего постоянства параметров, очевидно, необходимы голограммы, записанные в наиболее стабильных из фоточувствительных сред – кристаллах, для которых характерна значительная область упругих деформаций, обеспечивающая сохранение формы образца и, соответственно, ориентацию в нем голограммы.

С точки зрения записи динамических голограмм значительный интерес представляют бистабильные локальные центры, два состояния которых разделены потенциальным барьером. Если фотоиндуцированное изменение состояния центра модифицирует оптические постоянные кристалла, в нем может быть записана голограмма. Поскольку возбужденное состояние центра метастабильно, голограмма имеет динамический характер; время ее распада определяется высотой барьера, отделяющего это состояние от основного состояния.

Ниже обсуждаются основные особенности двух классов фотохромных сред, относящихся к одной и той же группе фторидных кристаллов со структурой флюорита. Эти классы связаны с двумя представителями этого семейства – фторидами кальция и кадмия; на их основе созданы эффективные среды соответственно статической и динамической голографии. Эти кристаллы являются широкозонными диэлектриками с преимущественно ионным характером химической связи. Они нефотохромны – оптическое излучение не оказывает на них какого-либо воздействия.

Структура флюорита (пространственная группа $O_h^5(Fm\bar{3}m)$) может быть представлена в виде беско-

нечной последовательности фторных кубов, половина центральных позиций которых занята катионами, а вторая половина пуста, это междоузлия. Соответственно, для структуры характерна большая жесткость катионной подрешетки и высокая стабильность анионной подрешетки.

Чтобы сделать эти кристаллы фотохромными, в них должны быть сформированы центры окраски – локальные центры собственной или примесной природы, которые под действием излучения могут изменять свой состав, структуру и электронное строение. Такие центры образуются в результате отжига кристаллов в восстановительной атмосфере – так называемого аддитивного окрашивания. Оно осуществляется путем отжига в парах металла-катиона или в атмосфере водорода. В ходе этого процесса в объем кристалла диффундируют анионные вакансии и электроны, так что зарядовая нейтральность кристалла в процессе окрашивания не нарушается. В результате аддитивного окрашивания могут возникать фотохромные центры окраски.

Процессы окрашивания протекают по-разному для фторидов кальция и кадмия [1, 2]. В условиях равновесного окрашивания кристаллов фторида кальция рекомбинация диффундирующих в объем анионных вакансий и электронов приводит к образованию простейших *F*-центров, которые в значительной степени агрегируют в более сложные *M*-, *R*- и *N*-центры, состоящие, соответственно, из 2-х, 3-х и 4-х вакансий с электронами. Эти центры имеют ряд полос поглощения, в том числе полосу в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (рис. 1, сплошная линия). При освещении кристаллов УФ излучением при повышенной температуре, *T*, перечисленные – “простые” – центры окраски преобразуются в высокоагрегированные центры окраски, включающие более 5 вакансий [3]. Из их числа сле-

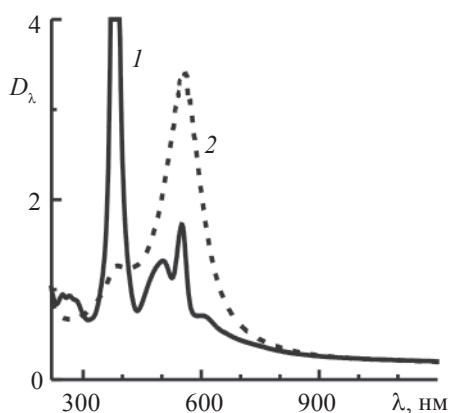


Рис. 1. Спектры поглощения аддитивно окрашенного кристалла $\text{CaF}_2:\text{Na}$ ($N_{\text{Na}} = 4,9 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (1) и того же кристалла с голограммой, записанной в нем при $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ излучением аргонового лазера, $\lambda = 364 \text{ нм}$ (2).

дует особо выделить коллоидные центры, которые можно рассматривать как наноразмерные включения частиц металла – кальция, внедренные в решетку флюорита. В спектре поглощения этим центрам соответствует широкая полоса в области 550–600 нм (рис. 1, штриховая линия). Поглощение кристаллов с коллоидными центрами описывается теорией Ми. Помимо коллоидных центров возможно образование большого числа так называемых квазиколлоидных центров, представляющих более или менее крупные ассоциаты *F*-центров.

Номенклатура образующихся при УФ облучении высокоагрегированных центров зависит от температуры. При $T \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ облучение приводит к практически полной трансформации простых центров окраски в коллоидные центры.

Наличие в кристаллах сравнительно небольшой концентрации щелочных примесей, $(10^{17} \times 10^{18}) \text{ см}^{-3}$, ускоряет процессы преобразования центров из-за присутствия дополнительных – по отношению к введенным при аддитивном окрашивании – вакансий, компенсирующих избыточный (-1) заряд примеси.

В процессе записи голограммы неидеальное выравнивание интенсивностей интерферирующих пучков, незначительное смещение интерференционной картины по толщине кристалла вследствие изменения оптических постоянных в процессе записи, наличие рассеяния, обусловленного несовершенством кристаллической решетки, – все это приводит к тому, что проэкспонированным, хотя и не в равной степени, оказывается весь объем кристалла. Поэтому в спектре поглощения голограммы, записанной УФ лазером при $T \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$, присутствует только полоса коллоидных центров (рис. 1, штриховая линия).

Модуляция оптических свойств, определяющая формирование интерференционной картины, обусловлена изменением концентрации этих центров по объему кристалла. При этом их концентрация минимальна в пучностях и максимальна в узлах этой картины. Дело в том, что диффундируют не сами коллоидные центры, а образующиеся в результате их фотоионизации вакансии и электроны. В пучностях происходит более эффективная фотоионизация коллоидных центров и больше подвижность вакансий. Результатом действия этих двух факторов является фотоиндуцированная диффузия, приводящая к уходу коллоидных центров из пучностей, и их агрегация в узлах интерференционной картины, т. е. в кристаллах CaF_2 с центрами окраски реализуется “позитивная запись” [4].

Диффузионный механизм формирования голограмм приводит к практической невозможности переэкспонирования материала, что облегчает усло-

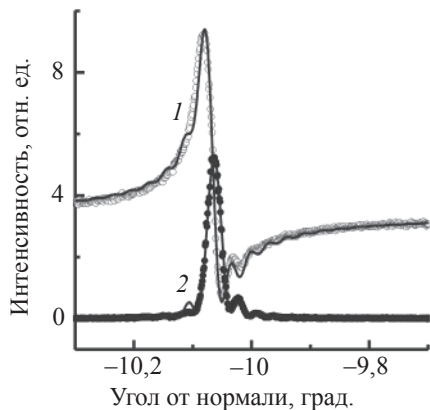


Рис. 2. Угловые зависимости интенсивности прошедшего (1) и дифрагировавшего (2) света He–Ne-лазера на объемной фотоиндуцированной решетке в области угла Брэгга. Точки – эксперимент, линии – результат оптимизации параметров аналитических выражений, описывающих форму кривых угловой селективности пропускающих амплитудно-фазовых решеток и позволяющих определять амплитудные и фазовые вклады в дифракционную эффективность [5].

вия записи в нем системы наложенных голограмм. В этом отношении кристаллы с центрами окраски имеют преимущество перед материалами с накоплением фотохромного отклика, для которых увеличение экспозиции, начиная с определенных ее значений, приводит к “отбеливанию” образца.

Характер дифракции в сформированной таким образом решетке зависит от “жесткости” режима аддитивного окрашивания, определяемого температурой образца и давлением паров металла. В кристаллах, окрашенных в достаточно жестком режиме, наблюдается несколько (до 5-ти) порядков дифракции. Это связано с отклонением пространственного профиля оптических параметров (показателя преломления и коэффициента поглощения) голограммы от синусоидального распределения интенсивности света в регистрируемом интерференционном поле, т. е. с наличием пространственных гармоник показателя преломления и коэффициента поглощения. Каждой из гармоник соответствует свой угол Брэгга. Угловые зависимости дифракционной эффективности и пропускания голограммы, записанной в жестко окрашенном кристалле $\text{CaF}_2:\text{Na}$, в окрестности первого угла Брэгга показаны на рис. 2. Они характерны для амплитудно-фазовой решетки [5].

Значения эффективной толщины голограммы, полученные из анализа угловой селективности (4,5 мм), несколько меньше толщины кристалла (5,8 мм), что, по-видимому, связано либо с ослаблением записывающего УФ излучения при его прохождении через кристалл, либо с неоднородностью

интерференционного поля внутри кристалла в процессе записи голограммы [6].

Использование найденных значений амплитуд первых трех (наиболее интенсивных) гармонических составляющих пространственной модуляции оптических параметров кристалла как коэффициентов ряда Фурье дает возможность построить пространственный профиль решетки. Результат такого построения приведен на рис. 3. Из рисунка видно, что профили показателя преломления и коэффициента поглощения практически совпадают, отражая пространственное распределение концентрации материальных носителей голограммы – коллоидных центров окраски. Видно, что эти центры концентрируются в узких областях около узлов интерференционной картины.

Дифракционная эффективность изучаемых голограмм зависит от ряда факторов. В лучшем из исследованных нами образцов на длине волны 633 нм значение дифракционной эффективности было $(15,6 \pm 1,0)\%$. Для того же образца дифракционная эффективность на длине волны 1064 нм была $(12,0 \pm 2,0)\%$, на длине волны 532 нм – $(4,8 \pm 1,0)\%$.

Пространственная частота записываемых в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Na}$ голографических решеток составляет 2500 лин/мм (нижняя оценка).

Характерной особенностью этих голограмм является их высокая стабильность. Их термоиндуцированный распад начинается с $T \sim 200$ °С. При нормальных условиях эксплуатации они сохраняются в течение практически неограниченного времени. Сам по себе кристалл-матрица, фторид кальция, отличается высокой механической, лучевой и радиационной стойкостью. Как ясно из изложенного

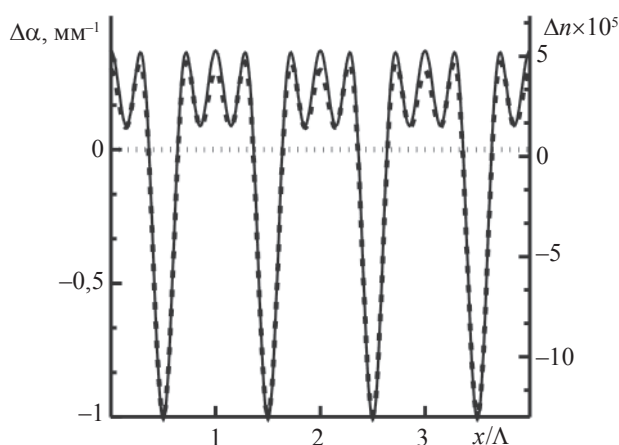


Рис. 3. Пространственные профили фотоиндуцированного изменения коэффициента поглощения $\Delta\alpha$ (сплошная линия) и показателя преломления Δn (штриховая линия), восстановленные по первым трем пространственным гармоникам объемной решетки. $\Lambda = 1,8$ мкм – пространственный период голографической решетки.

выше, аддитивно окрашенные кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Na}$ представляют особый интерес для метрологических применений.

При концентрации щелочной примеси, превышающей 10^{18} см^{-3} , аддитивное окрашивание кристаллов CaF_2 приводит к преимущественному формированию высокоагрегированных центров окраски, которые под действием УФ излучения и температуры преобразуются в простые центры [3]. Гол로그램ы, записанные в таких кристаллах, имеют меньшую дифракционную эффективность, нежели кристаллы с меньшей концентрацией примеси.

Перейдем к другому классу сред на основе кристалла фторида кадмия. Специфика этого кристалла состоит в том, что в нем образование F -центров невозможно. Поэтому “чистые” (нелегированные) кристаллы фторида кадмия не окрашиваются. Центры окраски возникают лишь при аддитивном окрашивании кристаллов, легированных донорными примесями, принадлежащими к 3-й группе периодической системы. Их избыточный (+1) заряд компенсируется междоузельными ионами F^- . При окрашивании легированных кристаллов диффундирующие в объем анионные вакансии аннигилируют с этими ионами, а распространяющиеся вместе с ними электроны локализуются в зоне проводимости или на центрированных на донорных примесях водородоподобных орбиталях, переводя кристалл в полупроводниковое состояние. Фторид кадмия – это единственный кристалл с преимущественно ионным характером связи, который обладает фундаментальным свойством примесного полупроводника – наличием водородоподобных орбиталей, характеристики которых слабо зависят от химической природы донорной примеси.

Нейтральный донорный центр является центром окраски во фториде кадмия благодаря наличию фотоионизационной полосы поглощения в инфракрасной (ИК) области спектра, однако эти центры нефотохромны.

Фотохромия аддитивно окрашенных кристаллов CdF_2 связана с двумя примесями указанной группы – галлием и индием. Эти примеси бистабильны, помимо водородоподобного донорного (“мелкого”) состояния, они могут образовывать также двухэлектронное (“глубокое”) состояние, являющееся для них основным. Указанные состояния соответствуют трехвалентному состоянию примеси с электроном на водородоподобной орбите, $(M^{3+} + e_{\text{hydr}})$, $M = \text{Ga}, \text{In}$, и одновалентному ее состоянию, M^{1+} [7].

Образование глубокого состояния сопровождается радикальной перестройкой кристаллической решетки, следствием которой является смещение равновесного значения конфигурационной координаты центра и возникновение барьера между глубоким и мелким состоянием (рис. 4). Благодаря это-

му барьеру, мелкое состояние носит метастабильный характер.

Помимо ИК полосы, характерной для всех донорных центров, бистабильные центры имеют интенсивную фотоионизационную полосу в ультрафиолетовой-видимой (УФ-ВИД) области; эта полоса связана с глубоким состоянием центра (рис. 5).

При достаточно низкой температуре большинство бистабильных центров находится в глубоком состоянии. Облучение кристаллов в УФ-ВИД полосе переводит центры в мелкое состояние. Этому процессу соответствует переход электронов, введенных в кристалл при его аддитивном окрашивании, из сильно- в слабосвязанное состояние. Сопутствующее изменение показателя преломления (порядка единиц $\times 10^{-4}$ [9]) создает возможность записи фазовых голограмм в области спектральной щели между двумя полосами поглощения. В соответствии с формулой Когельника дифракционная эффективность голограммы пропорциональна квадрату концентрации фотовозбужденных мелких центров (это утверждение справедливо при значениях дифракционной эффективности, меньших 70%).

Ввиду наличия упомянутого выше барьера, голограммы распадаются во времени, т. е. имеют динамический характер. Если предположить, что термоиндуцированный распад мелкого центра происходит с участием свободных носителей (электрон, преодолевая барьер, высвобождается с мелкого центра теплом в зону проводимости и захватывается на другой мелкий центр, который при этом переходит в глубокое состояние), то величина барьера составляет 650 мэВ для галлия и 125 мэВ для индия [10]. Таким

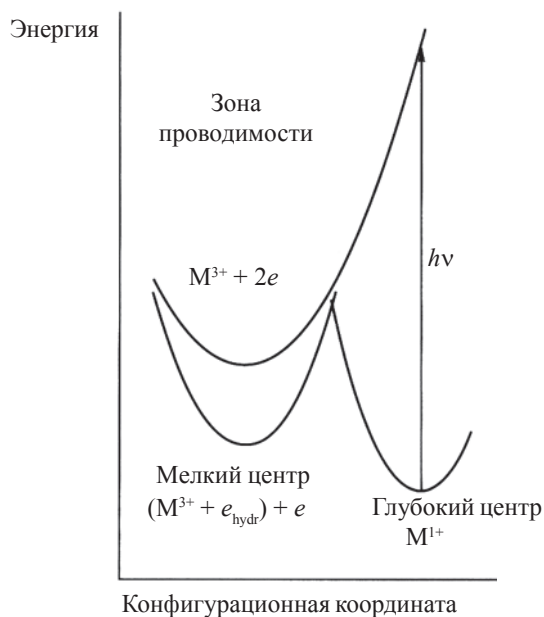


Рис. 4. Диаграмма конфигурационных координат бистабильного центра в кристалле CdF_2 .

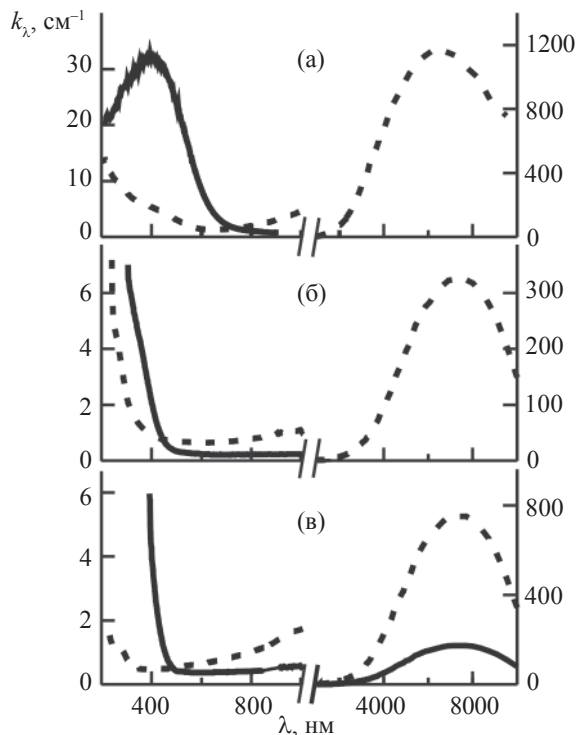


Рис. 5. Спектры поглощения кристаллов $\text{CdF}_2:\text{In}$ (а), $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ (б) и $\text{CdF}_2:\text{Ga, Y}$ (в), охлажденных в темноте до температуры жидкого азота (сплошная линия), и после облучения в УФ-ВИД полосе поглощения (штриховая линия). Солегирирование кристаллов $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ иттрием уменьшает светорассеяние и нефотокхимическое поглощение [8].

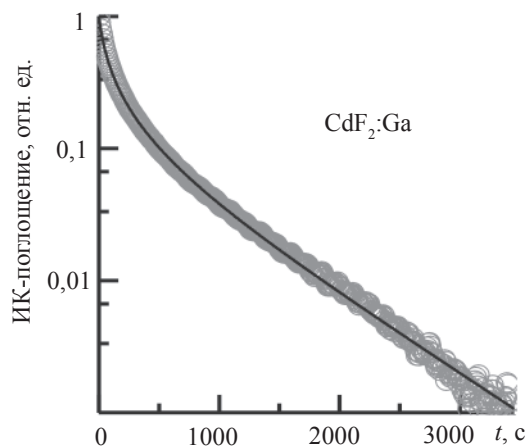


Рис. 6. Восстановление равновесной концентрации мелких центров после окончания действия мощного света в области УФ-ВИД полосы поглощения глубоких центров при температуре $T = 254$ К. Кружки – экспериментальные данные, линия – расчетная зависимость [10].

образом, в акте распада мелкого состояния участвуют два мелких центра, и кинетика этого процесса имеет бимолекулярный характер (рис. 6).

Нельзя исключать, что взаимодействие мелких центров осуществляется туннельным образом, без участия зоны проводимости. В этом случае величина

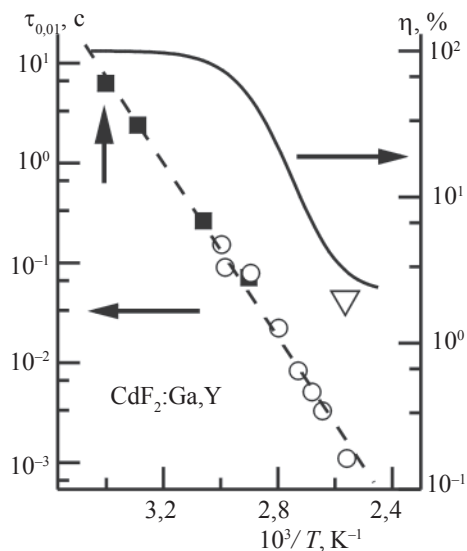


Рис. 7. Температурная зависимость (1) времени затухания фотоиндуцированного ИК поглощения ($\lambda = 1,3$ мкм, темные квадраты) и корня квадратного из дифракционной эффективности, η (светлые кружки), соответствующего уменьшению дифракционной эффективности до 1% начального значения (штриховая линия – график Аррениуса), и (2) начальной относительной дифракционной эффективности голограммы. Сплошная линия – теоретическая зависимость [11], светлый треугольник показывает экспериментальное значение этой величины при $T = 390$ К. Вертикальная стрелка соответствует комнатной температуре. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером ($\lambda = 514$ нм) с плотностью энергии на образце $0,5$ Дж/см², использовался механический обтюратор.

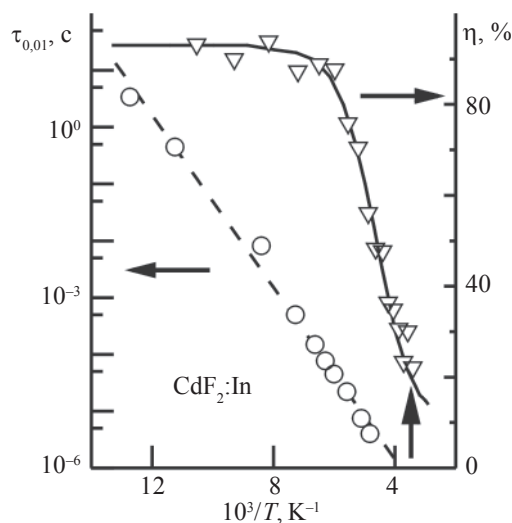


Рис. 8. Температурные зависимости (1) времени спада дифракционной эффективности голограммы до 1% от начальной величины (штриховая линия – график Аррениуса) и (2) относительной дифракционной эффективности. Светлые кружки и треугольники – экспериментальные значения, сплошная линия показывает тенденцию. Вертикальная стрелка соответствует комнатной температуре. Возбуждение осуществлялось импульсно-периодическим рубиновым лазером, длительность импульса ~ 20 нс, плотность энергии на образце $0,5$ Дж/см².

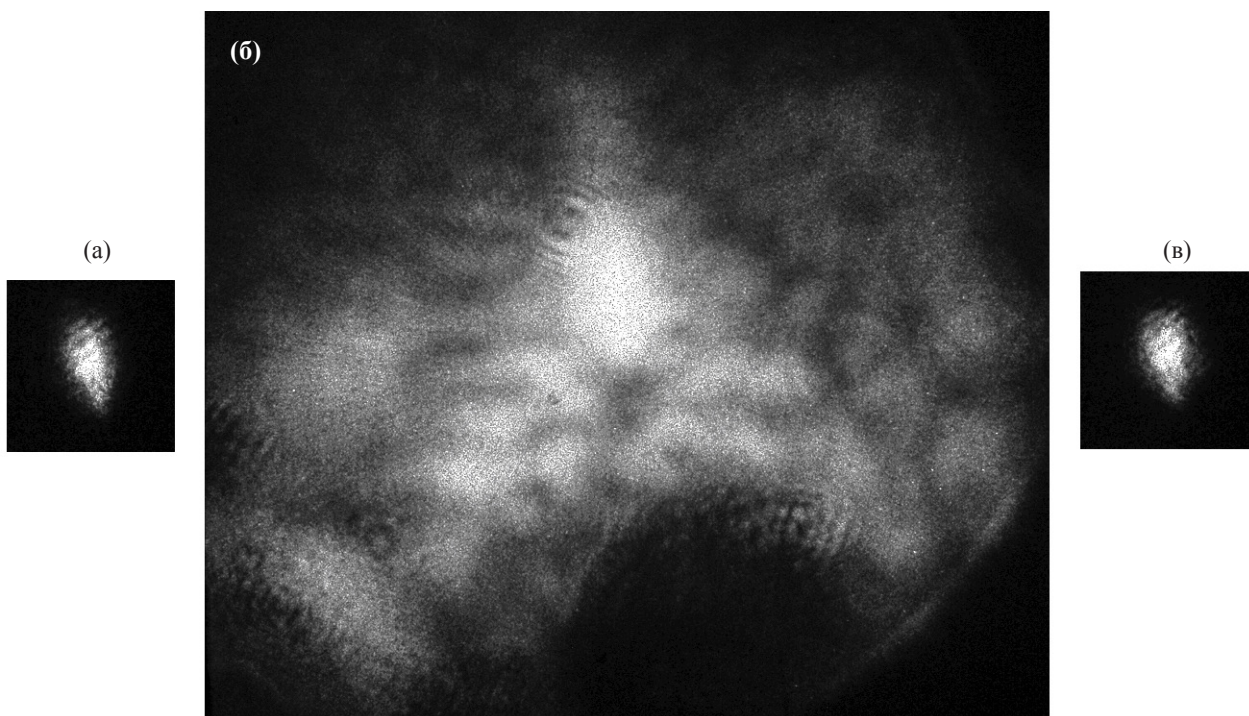


Рис. 9. Фокальное распределение интенсивностей лучей: (а) точечный объект; (б) искаженное изображение этого объекта (искажение типа сферическая линза); (в) изображение объекта при ОВФ-компенсации с помощью динамической голограммы, записанной в кристалле $\text{CdF}_2:\text{In}$ излучением рубинового лазера с длительностью импульса ~ 20 нс. Все фотографии приведены в одинаковом масштабе.

на барьера будет отлична от приведенных выше значений, однако время распада и его температурная зависимость – физически значимые величины – для обоих механизмов одинаковы.

При температуре ниже 220 К для Ga и 40 К для In фотовозбужденные мелкие центры практически не распадаются. Относительная дифракционная эффективность голограмм при этих условиях близка к 100%. С повышением температуры эта величина уменьшается как за счет увеличения равновесной заселенности мелких центров, так и вследствие распада фотовозбужденного мелкого состояния, тем более быстрого, чем выше температура. На рис. 7, 8 показаны температурные зависимости относительной дифракционной эффективности решеток, записанных в кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}, \text{Y}$ и $\text{CdF}_2:\text{In}$, и времени их распада (уменьшения до 1% от исходной величины). Как видно из рис. 7, 8 эти кристаллы могут отслеживать оптические процессы в широком диапазоне частот от долей герца до 10 МГц и более при использовании температуры в качестве управляющего параметра [11, 12].

Широкий диапазон частот, высокая разрешающая способность порядка 5000 лин/мм, кубическая симметрия кристаллов, позволяющая использовать свойство поляризации излучения при записи/считывании голограмм, возможность получения кристал-

лов достаточно большого размера и хорошего оптического качества – все это делает указанные кристаллы перспективными средами голографии в реальном времени. Голографические фильтры пространственных частот на основе этих кристаллов могут быть использованы для динамической коррекции качества оптических изображений и волновых фронтов, в оптических корреляторах, интерферометрических устройствах и т. д.

В качестве примера использования такого голографического фильтра на рис. 9 показаны результаты ОВФ-компенсации модельного фазового искажения с помощью кристалла $\text{CdF}_2:\text{In}$ [13].

Литература

1. Щеулин А.С., Семенова Т.С., Корякина Л.Ф., Петрова М.А., Купчиков А.К., Рыскин А.И. Аддитивное окрашивание кристаллов фторидов кальция и кадмия // *Опт. и спектр.* 2007. Т. 103, в печати.
2. Щеулин А.С., Закиров Р.Я., Серов Т.В., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И. Аддитивное окрашивание кристаллов фторида кадмия // *Опт. журн.* 2006. Т. 73. № 11. С. 3–7.
3. Щеулин А.С., Купчиков А.К., Рыскин А.И. Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Na}$ с коллоидными центрами окраски. I. Фототермохимические преобразования центров окраски в кристаллах $\text{CaF}_2:\text{Na}$ // *Опт. и спектр.* 2007. Т. 103, в печати.

4. Щеулин А.С., Купчиков А.К., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И. Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Na}$ с коллоидными центрами окраски. II. Механизмы записи и стирания голограмм // Опт. и спектр. 2007. Т. 103, в печати.
5. Carretero L., Madrigal R.F., Fimia A., Blaya S., Beléndez A. Study of angular responses of mixed amplitude-phase holographic gratings: shifted Borrmann effect // Opt. Lett. 2001. V. 26. № 11. P. 786–788.
6. Щеулин А.С., Вениаминов А.В., Корзинин Ю.Л., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И. Высокостабильная голографическая среда на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Na}$ с коллоидными центрами окраски III. Свойства голограмм // Опт. и спектр. 2007. Т. 103, в печати.
7. Shcheulin A.S., Ryskin A.I., Swiatek K., Langer J.M. Deep-shallow transformation of bistable centers in semiconducting CdF_2 crystals // Phys. Lett. A. 1996. V. 222. № 1. P. 107–112.
8. Федоров П.П., Бучинская И.И., Иванов С.П., Соболев Б.П., Щеулин А.С., Рыскин А.И. Новый класс голографических материалов на основе полупроводниковых кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами. II. Получение оптически совершенных кристаллов // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. С. 133–140.
9. Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Miloglyadov E.V., Linke R.A., Redmond I., Buchinskaya I.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Mechanisms of writing and decay of holographic gratings in semiconducting $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 4. P. 2215–2221.
10. Казанский С.А., Щеулин А.С., Рыскин А.И. Энергетический барьер между состояниями бистабильного центра в фотохромных кристаллах $\text{CdF}_2:\text{Ga}$ и $\text{CdF}_2:\text{In}$ // Опт. и спектр. 2007. Т. 102. № 3, в печати.
11. Щеулин А.С., Ангервакс А.Е., Рыскин А.И., Линке Р.А. Новый класс голографических материалов на основе полупроводниковых кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами. III. Механизмы записи и распада голографических решеток // Опт. и спектр. 2002. Т. 92. № 1. 141–149.
12. Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Linke R.A., Angervaks A.E. DX-center gratings in real-time holography // Physica B. 2001. V. 308–310. P. 1035–1037.
13. Ангервакс А.Е., Димаков С.А., Климентьев С.А., Рыскин А.И., Щеулин А.С. Динамическое обращающее волновой фронт зеркало на основе кристаллов CdF_2 с бистабильными центрами In // Опт. и спектр. 2006. Т. 101. № 1. С. 137–141.

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГОЛОГРАФИИ РОССИЙСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА “КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ”

*Р. В. РЯБОВА**, канд. техн. наук; *О. Н. КУРИЛОВ**; *В. И. ПОПЕНКО***, доктор биол. наук

* РНЦ Курчатowskiй Институт 123182, Москва

E-mail: rose_gyabova@mail.ru

** Институт молекулярной биологии Российской академии наук, Москва

E-mail: popenko@impr.ru

Исследовано влияние концентрации галоидного серебра, времени эмульсификации и времени экспонирования наноматериалов на качество голографического изображения. Установлено, что концентрация галоидного серебра и время эмульсификации являются определяющими факторами при получении высокоразрешающей фотографической эмульсии, а точное время экспонирования обеспечивает получение голографического изображения хорошего качества. Представлены свойства высокоразрешающих галоидосеребряных наноматериалов для отражательной голографии и голографии в сходящихся пучках, разработанных в РНЦ “Курчатowskiй Институт”.

Введение

Особые свойства высокоразрешающих галоидосеребряных фотоматериалов были замечены и использованы давно для регистрации интерференционной картины, образующейся в эмульсионном слое при взаимодействии двух световых волн – падающей и отраженной [1]. Стоячие волны способствуют образованию скрытого изображения, а проявленные серебряные частицы распределяются в виде стопки параллельных листочков. Расстояние между рядами серебряных частиц составляет $1/2\lambda$ падающего света.

Тогда же были разработаны различные методики изготовления мелкозернистых (прозрачных) эмульсий. В основном, эти технологии сводились к сливанию раствора азотнокислого серебра в раствор желатина с галоидными солями и быстрому поливу этих эмульсий на стекла. После застывания фотожелатина пластинки промывали в воде для удаления растворимых солей. Затем пластинки очувствляли в растворах сенсibilизаторов. Такие методики позволяли получать “прозрачные” фотопластинки с небольшой чувствительностью. Количество поливаемых пластинок ограничивалось 1–2 десятками, на таких пластинках получали прекрасные липмановские цветные интерференционные фотографии, которые явились прообразом современной голографии.

С момента изобретения когерентных источников света и публикации работ Ю.Н. Денисюка появилась возможность записывать голографическое изображение в толстом эмульсионном слое источниками света с различными длинами волн.

Технология получения высокоразрешающих эмульсий претерпела существенные изменения [2],

потому что необходимо было готовить фотопластинки и фотопластинки в больших количествах и с большей чувствительностью.

Для получения качественного голографического изображения в отражательной голографии необходимо иметь эмульсию с размерами нанокристаллов не более 20–25 нм, желательно и меньше. Кристаллы такого размера подвержены перекристаллизации, поэтому в процессе получения мелкозернистых эмульсий необходимо рассмотреть все факторы, которые в той или иной степени могут повлиять на изменение размеров зерна.

В нашей работе пойдет речь о создании высокоразрешающих фотоматериалов для отражательной голографии, разрабатываемых в Российском научном центре “Курчатowskiй институт”.

Ранее [3] нами описывались некоторые факторы, оказывающие существенное влияние на размеры нанокристаллов галоидного серебра и свойства высокоразрешающих фотоэмульсий – это присутствие тормозителей роста нанокристаллов во время эмульсификации и роль стабилизатора (ста-соли).

Было показано, что присутствие тормозителей роста нанокристаллов галоидного серебра во время эмульсификации позволяет уменьшить средний размер нанокристаллов с 25 до 21 нм. Введение стабилизатора заметно уменьшает энергетическую чувствительность, зато существенно увеличивает срок хранения фотоматериалов.

В настоящей работе изучалось влияние концентрации галоидного серебра и времени эмульсификации на размер нанокристаллов, а также влияние времени экспонирования при получении голограммы на качество голографического изображения.

Экспериментальная часть

Синтез фотоэмульсии осуществляли методом двухструйной эмульсификации. Растворы азотно-кислого серебра и галоидных солей (температура растворов 22 °С) подаются в желатиновый раствор (температура 45 °С) автоматически порционно. Скорость вращения мешалки ~ 1000 об/мин. Концентрацию галоидного серебра изменяли в пределах от 10 до 17 грамм на 1 литр эмульсии. Размеры зерен галоидного серебра измеряли на электронном микроскопе в Институте Молекулярной Биологии.

Качество фотоэмульсии оценивали по дифракционной эффективности (ДЭ) голографического изображения зеркала. Методика измерения дифракционной эффективности была стандартной с использованием He-Ne-лазера. Для проявления голограмм использовали проявитель ГП-2, время проявления голограмм – 10 мин [4], а также проявитель Филиппса–Белькхагена CW-C2 с амидоловым отбеливателем PBU [5]. Значения дифракционной эффективности при использовании проявителя Филиппса–Белькхагена были очень высокими (~ 70–80%). К сожалению, из-за отсутствия некоторых значений ДЭ, эти данные в статье не приводятся.

Кривая зависимости дифракционной эффективности голограмм от концентрации галоидного серебра в высокоразрешающей фотоэмульсии представлена на рис. 1.

Как следует из кривой, дифракционная эффективность фотоэмульсии изменяется в пределах 30–45% при содержании галоидного серебра от 10 до 17 г/л эмульсии, но максимум дифракционной эффективности (более 40%) приходится на 12–15 г галоидного серебра в 1 литре эмульсии. При увеличении и снижении этих количеств галоидного серебра наблюдается тенденция к снижению дифракционной эффективности. Эту серию синтезов проводили при времени эмульсификации 3 мин. Далее

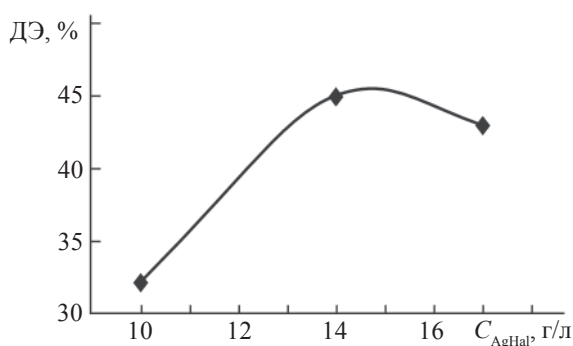


Рис. 1. Кривая зависимости дифракционной эффективности от концентрации галоидного серебра в г на 1 литр эмульсии.

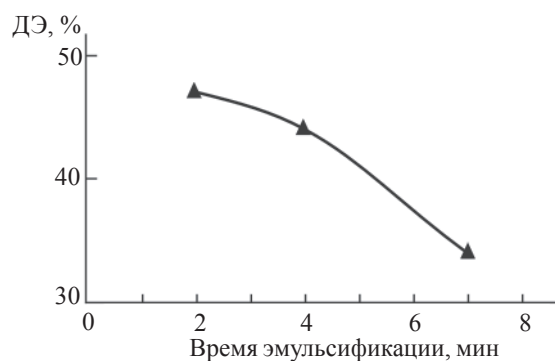


Рис. 2. Кривая зависимости дифракционной эффективности голограмм от времени эмульсификации.

было исследовано влияние времени эмульсификации на размер кристаллов фотоэмульсии и дифракционную эффективность голографического изображения.

На рис. 2 приведена кривая зависимости ДЭ от времени эмульсификации. Максимум ДЭ приходится на время 2–4 мин эмульсификации.

На рис. 3 показаны кривые распределения кристаллов по размерам для трех эмульсий с временами эмульсификации 7 мин (кривая 1), 4 мин (кривая 2), 2 мин (кривая 3) с концентрацией галоидного серебра 13 г на 1 литр эмульсии. Средний размер нанокристаллов для эмульсии со временем эмульсификации 7' составляет ~ 24 нм, для эмульсий с временем эмульсификации 2–4' составляет 19–20 нм.

Далее мы провели исследование зависимости дифракционной эффективности от времени экспонирования при получении голограмм.

На рис. 4 показана серия кривых зависимости дифракционной эффективности от времени экспонирования голограммы зеркала.

Из кривых следует, что с увеличением времени экспонирования (больше оптимального, т. е. передержки) дифракционная эффективность фотоматериалов падает.

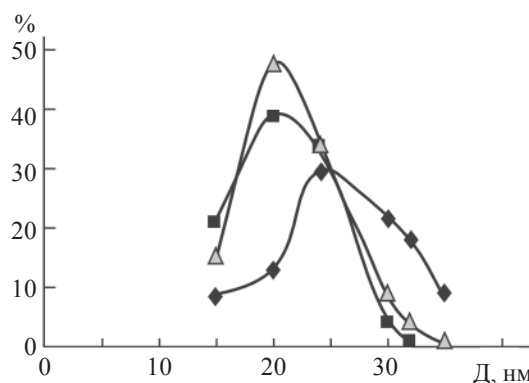


Рис. 3. Кривые распределения зерен по размеру для эмульсий с разными временами эмульсификации: № 1 – 7 мин, № 2 – 4 мин, № 3 – 2 мин.

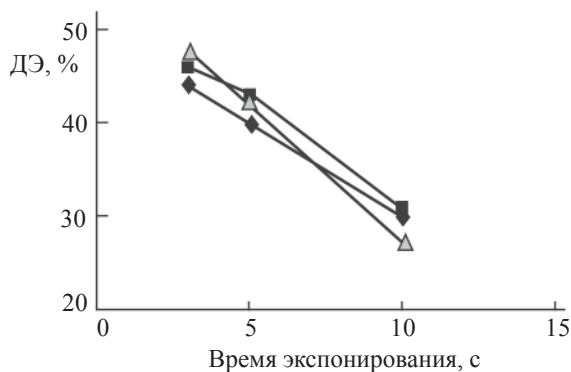


Рис. 4. Кривые зависимости дифракционной эффективности от времени экспонирования голограмм.

Выводы

На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что концентрация галоидного серебра, время эмульсификации наряду с применением тормозителей роста нанокристаллов при эмульсификации являются определяющими факторами для получения высокоразрешающей фотографической эмульсии с размерами нанокристаллов ~ 20 нм, а точное время экспонирования обеспечивает получение голографического изображения хорошего качества ($ДЭ \geq 45\%$).

Представленные эксперименты позволили получить серию фотоматериалов для отражательной голографии хорошего качества.

Таблица 1 показывает свойства голографического материала для отражательной голографии.

Фотоэмульсия может быть сенсibilизирована в синем, зеленом, красном или ИК диапазонах спектра. Возможно также сенсibilизировать эмульсию ко всему видимому диапазону с целью использовать ее для цветной отражательной голографии. Кривая распределения зерен по размеру для эмульсии, представленной в таблице 1, показана на рис. 5.

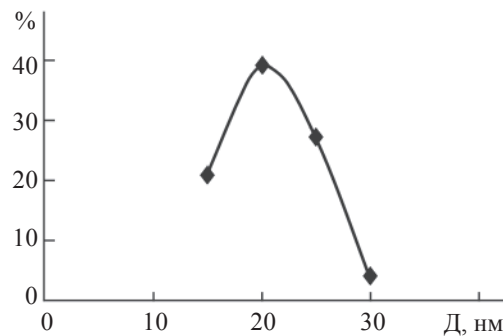


Рис. 5. Кривая распределения зерен по размеру для эмульсии, предназначенной для голографии во встречных пучках.

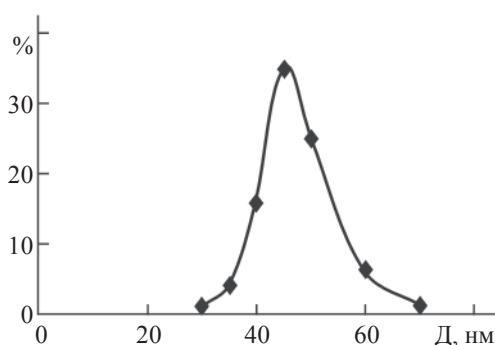


Рис. 6. Кривая распределения зерен по размеру для эмульсии, предназначенной для голографии в сходящихся пучках.

Заключение

В заключение приводим данные об эмульсии для голографии в сходящихся пучках, разработанной в РИЦ “Курчатовский Институт” (табл. 2).

Эта фотоэмульсия также может быть сенсibilизирована к любой области видимого и ближнего ИК-диапазонов (до 1,1 мкм).

Таблица 1.

Название фотоэмульсии	Энергетическая чувствительность, Дж/см ²	Разрешение, лин/мм	Дифракционная эффективность, %	Средний размер эмульсионного зерна, нм
Для отражательной голографии	$\sim 10^{-4}$	Не менее 5000	Более 45 при проявлении в проявителе ГП-2	$\sim 19-20$

Таблица 2.

Название фотоэмульсии	Энергетическая чувствительность, Дж/см ²	Разрешение, лин/мм	Дифракционная эффективность, %	Средний размер эмульсионного зерна, нм
Для голографии в сходящихся пучках	10^{-6}	Не менее 3000	До 40	$\sim 45-50$

На рис. 6 показана кривая распределения зерен по размерам для этой эмульсии.

Литература

1. Дидебулидзе А.И. “Цветная фотография на солях серебра”, Кукарка, 1915.
2. Кириллов Н.И. “Высокоразрешающие фотоматериалы для голографии и процессы их обработки”, М.: “Наука”, 1979.
3. Ryabova R.V., Barinova E.S., Myatezh O.V., Zaborov A.N., Romash E.R., Chernyi D.J. The international Unesco Seminar “Three Dimensional Holography: Science, Culture, Education”. SPIE. 1989, v. 1238. P. 166.
4. Усанов Ю.Е. “Регистрирующие среды для голографии”, Л., “Наука”, 1975, стр. 98.
5. Bjelkhagen H.I. “Silver-Halide Recording Materials for Holography and Their Processing”. Springer. Berlin Heidelberg, 1995. P. 281.

СОВМЕСТНОЕ РОССИЙСКО-ФРАНЦУЗСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАПИСИ ЦВЕТНЫХ ГОЛОГРАММ Ю. Н. ДЕНИСЮКА

*И. ЖЕНТЕ**; *М. К. ШЕВЦОВ***

* Голографическое ателье, Бордо, Франция

** ИТЦ ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, Россия

В своей книге “Принципы голографии” [1] Ю.Н. Денисюк детально изложил свой подход к проблеме получения объемного изображения и пути ее решения. В отличие от других пионеров голографии он с самого начала целенаправленно шел к реализации своей идеи – регистрировать волновое поле рассеянного предметами излучения, а затем восстанавливать его, не теряя информации о его физических параметрах. Работая над своей знаменитой статьей [2], Юрий Николаевич уже представлял, как будет выглядеть объемный предмет в восстановленном волновом поле рассеянного им излучения, но в то время еще не мог даже предположить, когда ему доведется увидеть это собственными глазами. Появление лазеров ускорило этот момент и сделало реальностью то, о чем мечтал и над чем работал Ю.Н. Денисюк. Эффект присутствия предмета за стеклом настолько ошеломляет наблюдателя, впервые увидевшего голограмму, изготовленную по методу Ю.Н. Денисюка, что инстинктивно хочется заглянуть за стекло или потрогать предмет руками. Многие из тех, кого поразили этот “эффект присутствия”, связали свою деятельность, и не только научную, именно с изобразительной голографией, став ее энтузиастами и направив свои усилия для ее развития. К ним относятся и авторы настоящей статьи.

Начало совместной деятельности относится к 1992 г. К этому времени изобразительная голография уже прошла большой путь, нашла свое применение во многих областях, в том числе и музейном деле, с которым еще в начале 80-х Ю.Н. Денисюк связывал ее будущее. Однако подавляющее число голограмм были монохромные. Реализовать заложенную в методе Ю.Н. Денисюка возможность получать цветные изображения в полной мере не удавалось. В то время не было специального материала для цветной голографии, а дифракционная эффективность (ДЭ) голограмм при последовательной записи на длинах волн из красной, зеленой и синей областей спектра падала, химико-фотографическая обработка не позволяла получать на стандартных фотоматериалах малозумящие и яркие цветные голограммы.

В лаборатории изобразительной голографии ГОИ им. С.И. Вавилова под руководством М.М. Ермола-

ева был накоплен большой опыт получения изобразительных голограмм, в том числе и цветных. К этому времени Брыскиным В.З. и Смаевым В.П. уже была записана первая двухцветная голограмма вазы из Эрмитажа на галогенидосеребряной фотопластинке собственного изготовления размером 60×80 см. Голограмма до сих пор находится в коллекции музея голографии ГОИ. Совместно с сотрудниками лаборатории Ю.Н. Денисюка Загорской З.А., Курсаковой А.М. и Щедруновой Т.В. [3] были получены цветные голограммы на стандартных фотопластинках ПФГ-03, имеющих максимум чувствительности в красной области спектра. Для увеличения дифракционной чувствительности в зелено-синей области спектра голограммы записывались на отдельной фотопластинке, отбеливались и склеивались с голограммой, записанной в красной области спектра, таким образом, чтобы цветоделенные изображения совместились. Более прозрачными и эффективными для сине-зеленой зоны спектра были слои бихромированного желатина (БХЖ). При склеивании голограмм на галогенидосеребряных фотопластинках ПФГ-03 (красная составляющая) и голограмм на БХЖ (синие-зеленая составляющая) получались достаточно яркие и прозрачные цветные голограммы (рис. 1). Хорошие результаты были получены на слоях, изготовленных как по технологии Е.Д. Воейковой и Г.И. Коваль совместно с Артемьевым С.В. (она лежит в основе производства фотопластинок ПФГ-04, выпускаемых ОАО “Компания Славич”) [4], так и на слоях БХЖ, разработанных Соболевой С.Б. и др. [5]. Низкая чувствительность и различное поведение слоев при обработке (усадка галогенидосеребряных и набухание бихромированных слоев) сильно ограничивали возможности использования этого метода. Наиболее перспективным представлялся метод обработки галогенидосеребряных слоев, предложенный Усановым Ю.Е. [6], получивший название “микроразрывной”, который позволял сочетать высокую чувствительность во всем видимом диапазоне спектра галогенидосеребряных фотоматериалов с высокой ДЭ голограмм, близкой к ДЭ БХЖ. Юрий Николаевич очень внимательно следил за этой работой, рассказывал о ее результатах на зарубежных

конференциях, с удовольствием дарил образцы таких голограмм своим коллегам. Его удивляла высокая прозрачность голограмм. Наблюдая за поведением голограмм при наклоне относительно источника света, он предположил, что микропустоты в фотографическом слое должны иметь форму дисков, что в дальнейшем подтвердили электронные фотографии. Отсутствие светочувствительных микрокристаллов серебра в фотографическом слое и закладка эмульсионных слоев оптическим клеем делали микропустотные голограммы “вечными”, т. е. свето-влажностойкими. Однако техника получения микропустотных голограмм опять-таки сводилась к записи монохромных составляющих на разных фотопластинках с последующим совмещением изображений и склейкой двух пластинок оптическим клеем [7]. Несмотря на то, что усадка слоев при обработке поддавалась контролю, подавить в значительной мере шум так и не удалось.

В начале 90-х годов в г. Бордо (Франция) стартовал проект по созданию лаборатории изобразительной голографии под руководством оптического инженера Ива Женте, бывшего сотрудника компании “Секстант”. К этому времени у него уже имелся богатый опыт в области изготовления слоев БХЖ, расчета и записи голографических оптических элементов, но в свободное время он посвящал исследованиям особенностей фотографических материалов фирмы “Агфа” и записи изобразительных голограмм. На фотопластинке “Агфа” им был обнаружен эффект – при определенных условиях обработки длина волны восстановления сдвигалась в “красную” сторону при больших экспозициях.

Свои наблюдения автор проверил в лаборатории профессора Буна (Гент, Бельгия), где был записан голографический портрет. При копировании лицо на портрете приобретало розовый оттенок, в то время как остальная часть изображения оставалась зеленоватой. Голографическое изображение нельзя было назвать цветным, но оно было “окрашенным” (“colorised”) и портрет “оживал”. Эффектно выглядела и голограмма совы, перья которой отдавали желтизной, в то время как листья вокруг оставались зелеными.

Решение продолжить исследования в этом направлении и создать свою собственную лабораторию нашло поддержку у руководителей Академии наук (SNRS), Университета г. Бордо, государственной компании EDF/GDF (Electricite de France, gas de France) и других организаций, которым был продемонстрирован впечатляющий голографический портрет. От спонсоров была получена финансовая поддержка, оборудование, помещение для лаборатории, в остальном приходилось рассчитывать только на свои силы. Руководство ГОИ не поддержало

идею официального участия своих сотрудников в создании совместной лаборатории, но не возражало против сотрудничества специалистов в индивидуальном порядке за счет принимающей стороны. Договоренность о сотрудничестве авторов была достигнута в 1992 г. во время ознакомительной поездки И. Женте в Россию и продолжается до сих пор. Целью создания лаборатории было и остается развитие изобразительной голографии и доведение качества голограмм до самого высокого уровня.

К концу 1994 г. в лаборатории было в общих чертах завершено, и спонсорам были продемонстрированы две действующие установки, одна для записи цветных голограмм Денисюка с помощью непрерывных лазеров (рис. 3) и вторая – для записи пропускающих голографических портретов с помощью лазера на рубине. В качестве материалов для записи голограмм непрерывными лазерами использовались фотопластинки компаний “Агфа” и “Славич”, в том числе и только появившиеся фотопластинки для цветной голографии ПФГ-03Ц (“Славич”). Первые результаты были достаточно обнадеживающие, и во время поездки в Санкт-Петербург в 1995 г. цветные голограммы были показаны Ю.Н. Денисюку. Он высоко оценил достигнутое качество голограмм, а узнав, что в планах лаборатории есть пункты, связанные с продолжением работ по фотографии Липпмана, включая совершенствование фотографических слоев, подписал рекомендательное письмо в поддержку работы лаборатории (рис. 2). Однако развить успех на основе полученных результатов и продолжить путь к совершенству в области получения цветных голограмм не удалось. Очередная партия фотопластинок ПФГ-03Ц отличалась по своим свойствам от предыдущей настолько, что пришлось начинать поиски условий получения цветных голограмм заново. Стало очевидным, что для того, чтобы повышать качество цветных голограмм, нужно уметь контролировать и целенаправленно управлять фотографическими свойствами фотоматериала, в том числе и его стабильностью. Пришлось организовать работу в этом направлении, и здесь опять хочется подчеркнуть важную роль Ю.Н. Денисюка, который в 1996 г. содействовал командировке своего специалиста Бруй Е.Б. во Францию для проведения совместных научно-исследовательских экспериментов по созданию новой эмульсии для цветной голографии.

1997 год был отмечен еще одним событием, которое явилось результатом совместной деятельности авторов – организацией выставки голограмм “Дворец голограмм” (“Palais de Holograms”) на ярмарке в Бордо, где были представлены 12 крупноформатных голограмм из музея голографии ГОИ и

12 голограмм лаборатории “Бордо холографии” (“Bordeaux Holographie”). Из французских голограмм следует отметить работу “Секстант” (голограмма Денисюка, 32×43 см, БХЖ), а также “Лаосская танцовщица” (60×80 см, отражательная копия изготовлена на фотопластинке “Агфа”, пропускающий оригинал на фотопластинке ВРП, подаренной И. Женте компанией “Славич” 60×80 см).

Совершенствование фотоматериала продолжается до сих пор. Параллельно этому проводятся работы по технике полива фотопластинок, их химико-фотографической обработке, созданию различ-

ных вариантов оптических схем для записи цветных голограмм. В течение первых пяти лет проводилась огромная работа по поиску и исследованию всех составляющих эмульсионного слоя, их влияния на чувствительность, голографические параметры, стабильность. Материал, полученный в результате исследований, получил название “ultimate” (наивысший, предельный), сейчас существуют две модификации: Ultimate-08 и Ultimate-15 в соответствии со средним размером зерен в нм. Краткое описание и параметры фотоматериалов представлены в таблице.

Таблица

Ultimate 08 nm Product description:	Ultimate 08 nm is an very high resolution holographic silver halide photoemulsion which has been designed to meet most requirements of holographers. The grain is so fine (05–08 nm) that all colors can be recorded inside without any diffusion. Despite this, the sensitivity is very high, much higher than concurent emulsion with comparable grain size. The material can be sensitize to any laser line, including now the ruby laser (694 nm), to produce any monochromatic holograms, while using a strong safelight in the laboratory, for a comfortable work. Both transmission and reflection holograms can be recorded, with a perfect noise free rendition. The diffraction efficiency remains always very high, much higher than on usual materials, even for Denisyuk or other weak contrasted records (1:10), and even when 3 wavelengths are used simultaneously. The panchromatic applications of this material, demonstrated for the first time worldwide in 2000, remains until now absolutly unsurpassed.
Color Sensitivity	at any visible wavelength, depending the dye used
Grain size	05–08 nm
Resolution	> 10000 lines/mm
Recommended Exposure Energy	90–200 μJ/cmI (standart hologram) –300μJ/cmI (master- wide bandwidth)
Diffraction efficiency	up to 98% (mirors)
Spectral sensitivity	specialized dyes for 440 nm / 440–490 nm / 510–540 nm / 615–660 nm / 660–710 nm / Holographic panchromatic continuous and pulsed (new) /Lippmann isopanchromatic
Base	glass plates (3 mm) – triacetate 190 μm
Preshift	70 nm preshift as standart on red sensitive material. Other values on request
Laser Suitability: (already tested)	pulsed Ruby 694 nm Pulsed laser 660 nm Laser diodes: 639–665 nm Krypon: 647 nm Nd-yag: 532 nm (pulsed and continuous) Argon:457, 476, 488, 514 nm DPSS 473 nm DPSS 457 nm HeCd 442 nm pulsed laser 440 nm
Shelf Life	12 months if stored unopened at or bellow 4 °C
Ultimate 15 nm Product description:	Ultimate 15 nm is a high speed holographic silver halide photoemulsion which has been designed for all applications with red laser, and many applications with green laser (for example pulsed reflexion, but not continuous Denisyuk). The grain is still fine (15 nm), but the sensitivity is higher than ultimate 08. The material can be sensitize almost any laser line (in test now for Ruby laser) to produce monochromatic holograms, while using a strong safelight in the laboratory, for a comfortable work. Both transmission and reflection holograms can be recorded, with a very low noise rendition. The diffraction efficiency remains always very high, much higher than on usual materials, even for Denisyuk or other weak contrasted records (1:10), when a monochromatic wavelength is used
Color Sensitivity	at any visible wavelength, depending the dye used

Grain size	15 nm
Resolution	> 7000 lines/mm
Recommended Exposure Energy	75–100 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (standard hologram) –120 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ (master- wide bandwidth)
Diffraction efficiency	up to 95% (mirrors)
Spectral sensitivity	specialized dyes for 510–540 nm / 615–660 nm / 660–710 nm (soon)
Base	glass plates (3 mm) – triacetate 190 μm
Preshift	70 nm preshift as standard on red sensitive material. Other values on request
Laser Suitability: (already tested)	Ruby 694 nm (soon) Laser diodes: 639–665 nm Krypton: 647 nm Nd-yag: 532 nm Pulsed or continuous
Safe Light	Depending the dye you use. Green LED for red sensitive materials – Neon tube covered by a red filter for green sensitive materials
Shelf Life	12 months if stored unopened at or bellow 4 °C

Одна из первых цветных “ultimate” голограмм в знак благодарности была подарена Ю.Н. Денисюку. Результаты работы были доложены на конференции “Holography-2000” в Вене [8]. На рис. 4 представлены фотографии цветных голограмм Денисюка, изготовленных в лаборатории в последние годы. На установке по записи пропускающих цветных голограмм и их копированию были записаны голограммы с вынесенным изображением (рис. 5). Практически у всех голограмм отсутствует усадка или набухание эмульсионного слоя, который защищен стеклом, приклеенным оптическим клеем. Таким образом голографическое изображение и объект в белом лазерном свете выглядят одинаково, что является необходимым условием использования таких голограмм в музейном деле.

В настоящее время лаборатория существует в виде “Научно-художественного ателье Ива Женте”, которое, наряду с решением множества голографических задач, продолжает совместную работу по исследованию цветного голографического материала, совершенствованию процесса получения цветных голограмм Денисюка и других видов голограмм, поиску их применений. Цель работ остается

прежней – создавать голограммы самого высокого качества [9].

Литература

1. Денисюк Ю.Н. “Принципы голографии”, Изд. ГОИ им. С.И. Вавилова, Ленинград, 1978.
2. Денисюк Ю.Н. ДАН СССР 144, 1275, 1952.
3. Денисюк Ю.Н., Артемьев С.В., Загорская З.А., Курсакова А.М., Парамонова Т.Н., Шевцов М.К., Щедрунова Т.В. “Письма в ЖТФ”, т. 8, вып. 10, 597–599, 1982.
4. Артемьев С.В., Воейкова Е.Д., Коваль Г.И., Шевцов М.К. Сборник “Фотохимические процессы регистрации голограмм”, Изд. РТП ЛИЯФ, Ленинград, 1983.
5. Крылов В.Н., Сизов В.Н., Соболев Г.А., Соболева С.Б. Стаселько Д.И., Шевцов М.К. “Оптика и спектроскопия”, т. 69, вып. 1. 188–191, 1990.
6. Усанов Ю.Е., Шевцов М.К.
7. Усанов Ю.Е., Кособокова Н.Л., Кириенко Е.А., Шевцов М.К. “Оптика и спектроскопия”, т. 71, вып. 4. 651–658, 1991.
8. Yves and Philippe Gentet “Holography 2000”, Vienna, Austria.
9. www.ultimate-holography.com

Ю. Н. ДЕНИСЮК И ГОЛОГРАФИЧЕСКАЯ ЗАПИСЬ БЕГУЩИХ КАРТИН ИНТЕРФЕРЕНЦИИ (1966–2005 гг.)

Д. И. СТАСЕЛЬКО

СПб ГУ ИТМО

Приняв в качестве сотрудника в создаваемую им лабораторию голографии ГОИ им. С.И. Вавилова, Ю.Н. Денисюк сразу же поручил мне заниматься записью голограмм с помощью импульсного рубинового лазера. Это был 1966 год. Я с энтузиазмом взялся за дело, тем более что к этому моменту у меня был уже трехлетний опыт создания и работы с моноимпульсными лазерами на рубине. Было ясно, что придется иметь дело с движущимися объектами и быстротекущими процессами. При этом я прежде всего полагался на кратковременность записи, определяемую длительностью импульса, составлявшую в то время 20–30 нс, что позволяло полностью исключить влияние на запись голограмм вибраций установки и перемещения окружавших меня объектов живой и неживой природы. Размышлять об иных ситуациях мне в то время не приходило в голову.

Однако Юрий Николаевич думал иначе. Он сразу же поставил задачу в самом общем виде – научиться записывать голограммы движущихся объектов не только в “комфортных” условиях, когда за время записи они успевают сместиться не более чем на десятые доли длины волны, но и в случае гораздо более высоких скоростей, приводящих к значительному сдвигу и стиранию записи интерференционной картины на голографической фотопластинке – единственном в то время доступном носителе информации, пригодном для записи голограмм. Так он увидел крупную проблему голографической записи бегущих картин интерференции, которая потом с некоторыми перерывами занимала его воображение вплоть до самых последних лет жизни.

Далее в докладе будут рассмотрены работы трех периодов научной работы Юрия Николаевича, тесно связанных с расширением возможностей регистрирующих сред для записи таких картин.

1966–1968 гг. – когда решались проблемы стабилизации положения записываемых интерференционных картин с помощью оригинальных научно-технических решений, связанных с синхронной по отношению к бегу интерференционной картины модуляцией пропускания оптического затвора, рас-

положенного перед голограммой, а также согласованным с движением потока частиц поворотом волны, освещающей этот поток.

1974–1978 гг. – когда внимание Ю.Н. Денисюка привлекли возможности использования для записи движущихся объектов нового класса регистрирующих сред – нелинейно-оптических, которые позволили осуществить одновременную динамическую запись и считывание информации об объекте без стабилизации бегущих картин интерференции. Юрий Николаевич в рамках нового цикла работ не только рассмотрел самые общие отображающие свойства нового класса голограмм – динамических голограмм с записью в кубических нелинейных средах, но и предсказал удивительное свойство динамической голограммы движущегося объекта автоматически фокусировать излучение на него с упреждением, определяемым его текущей скоростью.

1998–2005 гг. – работая в Италии, Ю.Н. Денисюк еще раз вернулся к теме голографической записи бегущих картин интерференции – на этот раз уже с использованием квадратичных нелинейных сред, отличающихся предельно высоким быстродействием – вплоть до долей фемтосекунд, что позволяет с помощью методов динамической голографии преобразовывать и создавать новые пучки света, отличающиеся по частоте от единиц до сотен процентов. Он детально изучил трансформационные свойства таких голограмм, определяющие положение и масштаб и цвет получаемых изображений как при генерации изображений на второй гармонике записывающего голограмму излучения, так и в случае, когда длины волн отличаются друг от друга и генерация изображений происходит на суммарных частотах. Такие голограммы способны найти самое широкое применение для решения задач современной оптической информатики в линиях волоконной оптической связи, сверхбыстрой коммутации информационных световых потоков, высокоскоростной обработки информации, оперативного управления системами ввода–вывода информации для устройств оптической памяти.

СОДЕРЖАНИЕ

- 3** **Предисловие**
С.Б. Гуревич
- 7** **Мой путь в голографии**
Ю.Н. Денисюк
- 15** **Свойства голограмм, записанных в материале с квадратичной нелинейностью**
Ю.Н. Денисюк
- 19** **Романтика научных будней (начальный этап развития голографии)**
Г.В. Островская
- 28** **Юрий Николаевич Денисюк и его роль в развитии голографии в СССР и странах СНГ**
С.Б. Гуревич
- 32** **Лаборатория голографии ГОИ: 1968–1975 гг.**
О.В. Андреева
- 35** **Научные школы Государственного Оптического института и Ю.Н. Денисюк**
Т.С. Юдовина
- 43** **Ю.Н. Денисюк и радиолокатор с искусственным раскрывом**
Г.Б. Семенов
- 45** **Объемные изображения и когерентность**
Н.Г. Власов
- 48** **Голография и оптическая томография во ВНИИОФИ**
Г.Г. Левин
- 54** **Дифракционная оптика от рождения до наших дней**
Г.И. Грейсух, Е.Г. Ежов
- 58** **Изобразительная голография. Ретроспективный обзор и прогноз**
В.А. Ванин
- 65** **Голография и оптическая память**
П.Е. Твердохлеб
- 78** **Спектральная голография и спектральная нелинейная оптика**
Ю.Т. Мазуренко, С.Э. Путилин
- 88** **Терагерцовая голография и интравидение**
В.Г. Беспалов, А.А. Городецкий

- 94 **Голография и проблема искусственного интеллекта**
А.В. Павлов
- 104 **Идеи Ю.Н. Денисюка в развитии голографических методов получения и проекции изображений**
Н.М. Ганжерли
- 116 **Дифракционные элементы как безопорные компьютерные голограммы**
В.А. Сойфер, В.В. Котляр, С.Н. Хонина, Р.В. Скиданов
- 124 **Безлинзовая цифровая микроскопия**
Н.Г. Власов, С.Г. Каленков, Г.С. Каленков, А.Е. Штанько
- 129 **Методы и оптико-электронные процессоры для идентификации защитных голограмм с кодированными скрытыми изображениями**
С.Б. Одинок
- 137 **Голографические методы записи и средства идентификации объемных и плоских изображений**
Л.В. Танин, А.А. Короленко, А.А. Казак
- 142 **Голограммные дифракционные решетки рельефно-фазового типа в ГИПО**
В.П. Иванов, А.В. Лукин, А.И. Любимов, Ф.А. Саттаров, А.Ф. Скочилов
- 144 **Голограммы Ю.Н. Денисюка на “толстых” слоях БХЖ как оптические элементы: селективные зеркала, Notch-фильтры, дифракционные решетки**
А.В. Лукин, Н.М. Шигапова
- 148 **Голографическая фотолитография: состояние и перспективы**
С.Н. Корешев, В.П. Ратушный
- 157 **Синтез апертуры в оптике**
Б.Г. Турухано, Н. Турухано
- 162 **Нано-измерительные голографические системы линейных и угловых перемещений**
Б.Г. Турухано, Н. Турухано, В.В. Добырин, В.Е. Кормин
- 168 **Фазовые голограммы на галогидосеребряных фотоматериалах**
С.Н. Гуляев
- 181 **Методы решения обратной задачи рассеяния для Брэгговских решеток**
О.В. Белай, Л.Л. Фрумин, Е.В. Подивилов, Д.А. Шапиро
- 189 **Дифракционные оптические элементы в информационных и дисплейных технологиях**
Е.Г. Ежов
- 193 **Динамическая голография в виброметрии и диагностике реверсивного фотоотклика**
Н.М. Кожевников
- 200 **Динамическая голография при вынужденных рассеяниях света**
А.Д. Кудрявцева, Н.В. Чернега
- 209 **Преобразование спектров сигналов при голографической записи и восстановлении информации фемтосекундными импульсами**
Ю.А. Толмачев
- 216 **Голографическое исследование рефракционных свойств нервных волокон: нервное волокно – оптический волновод**
Л.В. Танин

- 226 **Светочувствительные регистрирующие среды: применение в голографии**
В.А. Барачевский
- 241 **Развитие голографических фотополимерных материалов и методов их исследований**
В.В. Шелковников, Е.Ф. Пен, Е.В. Васильев, П.Е. Твердохлеб
- 262 **Разработки ГОИ в области объемных регистрирующих сред для голографии**
В.И. Суханов, А.В. Вениаминов, А.И. Рыскин, Н.В. Никоноров
- 277 **Галогенсеребряные материалы для голографической записи импульсным излучением**
Н.Д. Ворзобова
- 281 **Высокостабильные и динамические голографические среды на основе ионных кристаллов с центрами окраски – технология получения, механизмы фотохромных превращений, голографические характеристики, применения**
А.И. Рыскин, А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, С.А. Казанский, А.К. Купчиков, А.В. Вениаминов, Ю.Л. Корзинин
- 288 **Нanomатериалы для голографии Российского Научного Центра “Курчатовский Институт”**
Р.В. Рябова, О.Н. Курилов, В.И. Попенко
- 292 **Совместное российско-французское исследование записи цветных голограмм Ю.Н. Денисюка**
И. Женте, М.К. Шевцов
- 296 **Ю.Н. Денисюк и голографическая запись бегущих картин интерференции (1966–2005 гг.)**
Д.И. Стаселько

Сборник трудов
Всероссийского семинара
**“Юрий Николаевич Денисюк –
основоположник отечественной голографии”**

Литературное редактирование – *Виноградова Н. В.*

Технический редактор – *Самоловов М. О.*

Компьютерная верстка – *Мороз И. Н.,*

Кокушкин А. М.