



МНОГОСЛОЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ИНФОРМАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ТИПА

В. Курбангаев, Н. Порошин, П. Малышев, П. Шмелин,
ntc_technology@socket.ru, ОАО "ЦНИТИ "Техномаш"

Физические ограничения на объем информации, хранимой на оптических носителях, подталкивают исследователей к созданию новых материалов и методов записи и считывания данных. В статье рассмотрены технологические аспекты изготовления многослойных 3D-оптических носителей, которые обеспечивают запись информации в двухфотонном режиме и параллельное считывание в режиме однофотонного возбуждения флуоресценции. Предложена оценка пороговой плотности мощности, обеспечивающей неразрушающую двухфотонную запись. Представлены результаты экспериментальных исследований.

С развитием информационных технологий связана задача архивирования материалов – создание устройств носителей оптической памяти (ОП), информационно емкой и способной увеличивать быстродействия записи и считывания. Для ее решения широко используют оптические диски для архивного хранения оптической информации типа CD-ROM (запись информации в студии и ее многократное считывание) и типа WORM (Write Once, Read Many, однократная запись, дозапись и многократное считывание), а также реверсивные оптические диски типа WMRM (write many, read many, многократная запись и перезапись оптической информации, многократное считывание информации).

Однако становится очевидным тот факт, что объем информации, хранимой оптическими запоминающими устройствами, работающими на принципе фазовых превращений, подходит к своим физическим пределам. Ведь создание оптических

дисков с увеличенной информационной емкостью, как правило, происходит за счет уменьшения длины волны записи/считывания и/или увеличения числа информационных слоев диска. Значит возможность дальнейшего увеличения информационной плотности дисков появляется при условии уменьшения размеров питов^{*} и шагов дорожек. Конечно, разработка новых и недорогих источников излучения в более коротковолновом диапазоне, до $\lambda=200$ нм (ниже уже начинается вакуумная область УФ-излучения), отодвигает далее достижимый предел хранимой информации, но только на один порядок, не более того. Собственно, это значение является предельным с точки зрения увеличения плотности носителей.

* Пит (от англ. pit – единичное углубление на информационном рельефе оптического носителя информации (компакт-диска). Глубина пита составляет $1/4$ длины волны λ лазера, считывающего информацию. –Прим ред.

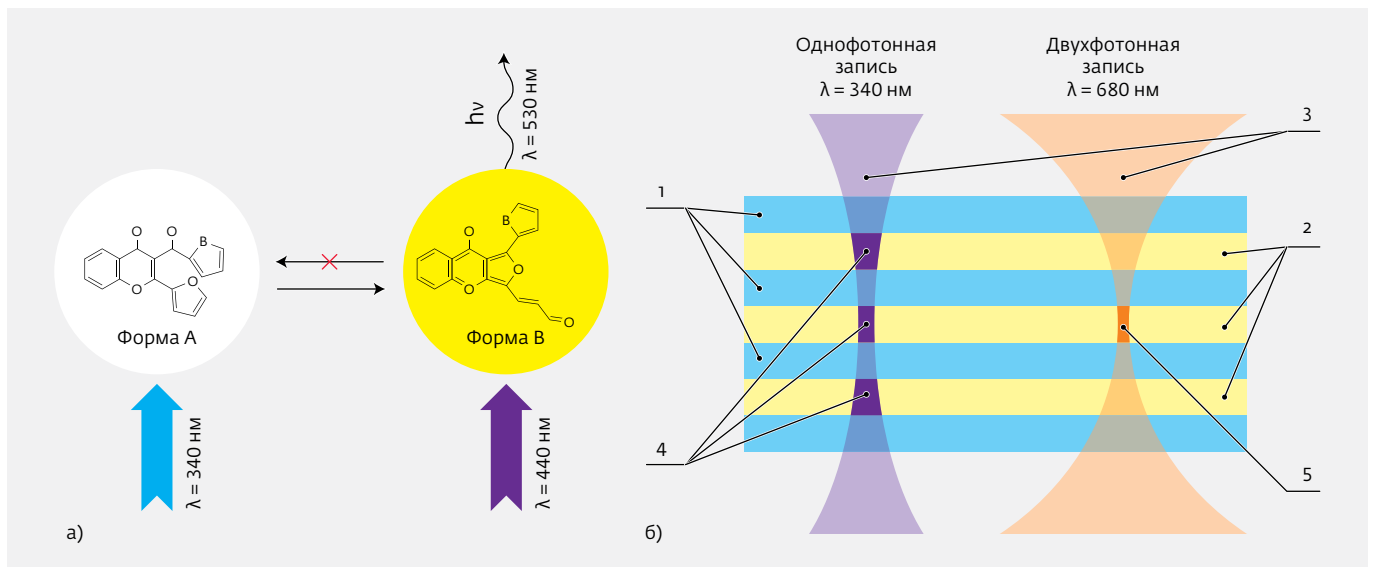


Рис.1. Базовый процесс записи: а) переход хромона в люминесцирующую форму; б) схема базового процесса записи информации: 1 – граничные слои планарных волноводов; 2 – хрономсодержащие слои; 3 – световые потоки записывающего излучения; 4 – области записи в однофотонном режиме; 5 – область записи в двухфотонном режиме

На фоне непрерывного совершенствования электронной базы (производительность компьютера растет по экспоненциальному закону – практически за год она возрастает в 1,2–1,5 раза) можно смело утверждать, что развитие техники создания устройств хранения информации отстает [1]. До настоящего времени все методы регистрации информации на оптических носителях были основаны на тепловых механизмах, когда оптические свойства среды меняются за счет фазового перехода вещества в результате локального нагрева. Такой принцип записи/стирания информации реализуется в оптических носителях (CD, DVD, Blu-ray). Очевидно, что построение, например, многослойного или 3-мерного оптического диска на тепловом фазовом переходе невозможно. Поглощение оптического излучения в слоях, лежащих выше, то есть ближе к источнику нагрева, будет снижать долю излучения, достигающего до нижележащих слоев. Таким образом, фазовый переход в нижних слоях будет невозможен. Увеличение же мощности теплового источника приведет к уничтожению информации в вышележащих слоях.

Поэтому необходимо разработать новые технологии создания оптических устройств записи и хранения памяти, в которых объем хранимой информации растет не только за счет уменьшения пита, но и за счет увеличения числа информационных слоев. В основу таких устройств нужно заложить иной физический механизм

записи/стирания информации. Известно, что ряда веществ испытывает обратимые или необратимые изменения своих оптических свойств (преломление, поглощение, пропускание, флуоресценция) за счет явления фотоиндуцирования. Воздействуя светом определенной длины волны, можно управлять процессом записи на них информации.

При этом возможна реализация двухфотонных механизмов записи информации. В этом случае регистрируемое изменение оптических свойств материала происходит только в том случае, когда плотность мощности излучения достигает определенного порогового значения. При меньших плотностях свет проходит сквозь фоточувствительный материал, не изменяя его свойств. Таким образом, можно многократно увеличить число функциональных слоев и соответственно увеличить информационную емкость устройства ОП. Поиск принципов ОП и разработка устройств ОП ведутся как в России, так и за рубежом. Анализ [2] показал, что решение задачи, возможно, находится в создании запоминающих устройств в виде трехмерной (3D) многослойной (более 10 слоев) ОП. Запись информации идет за счет двухфотонного метода, считывание данных – за счет флуоресценции. В своих исследованиях мы рассматривали носители типа WORM и возможность использовать двухфотонный способ записи и однофотонный методов параллельного считывания массивов данных.

БАЗОВЫЙ ПРОЦЕСС ЗАПИСИ

Схема разрабатываемого процесса записи приведена на рис.1. Информация регистрируется за счет изменения оптических свойств функционального материала (рис.1,а). В качестве структуры 3D-оптических носителей информации мы избрали многослойную волноводную структуру с чередующимися полимерными и фоточувствительными функциональными слоями (рис.1,б). В состав центрального волноводного слоя входит вещество, принадлежащее соединению класса хромонов [3]: в исходном состоянии (форма А) оно не поглощает в видимом диапазоне спектра, но поглощает в УФ-диапазоне (≤ 350 нм). Воздействуя УФ-излучением на материал с поглощением на $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм, мы необратимо переводим молекулу хромона в люминесцирующую форму (пик люминесценции $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм, рис.1,а). Спектральные характеристики такой системы представлены на рис. 2.

Базовый процесс записи, пригодный для 3D-многослойного оптического носителя информации, основан на явлении двухфотонного поглощения, которое реализуется при достижении достаточного значения плотности мощности. При этом осуществляется одновременное поглощение двух одинаковых квантов света через виртуальный уровень. Известно, что это соответствует появлению кванта с удвоенной энергией. То есть, при облучении материала лазерным излучением с $\lambda = 700$ нм появляется излучение на длине волны $\lambda = 350$ нм. Запись идет острым сфокусированным пучком импульсного лазера. Это обеспечивает, во-первых, локальность записи в заданной точке (без изменения состояния в других областях) и, во-вторых, высокое разрешение

регистрируемых необратимых фотоиндуцированных превращений светочувствительных соединений. На рис.1.б схематически показано преимущество двухфотонного способа записи перед однофотонным.

БАЗОВЫЙ ПРОЦЕСС СЧИТЫВАНИЯ

Считывание данных в многослойной структуре можно организовать как последовательно, так и параллельно. Первый режим основан на двухфотонном возбуждении флуоресценции отдельных записанных битов, второй – на основе однофотонного возбуждения флуоресценции множества записанных битов в заданной области заданного слоя.

Рассмотрим более подробно многослойную структуру и процесс однофотонного флуоресцентного считывания. В ней организован параллельный (постранично) процесс считывания данных на основе однофотонного возбуждения флуоресценции множества записанных битов в заданной области адресуемого слоя. Излучение возбуждающего лазера ($\lambda = 440$ нм) падает на дифракционную решетку под определенным углом и вводится в волновод. Проходя по волноводу, излучение затухает и частично рассеивается, выходя за его пределы (рис.3).

Излучение вызывает люминесценцию фотохрома ($\lambda_{\text{max}} = 530$ нм), содержащегося в слое, на том участке волновода, где его интенсивность соответствует необходимой величине. Величина флуоресценции должна быть достаточной для регистрации фотоприемным устройством.

КОНСТРУКЦИЯ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО МНОГОСЛОЙНОГО НОСИТЕЛЯ

Многослойная структура для оптической памяти представляет собой систему планарных волноводов [4], выполненных в виде чередующихся слоев определенного состава и толщины, размещенных на оптической подложке. Функциональные слои, содержащие хромон, разделены граничными слоями, показатель преломления которых меньше, чем для центрального слоя.

Каждый волновод содержит встроенную дифракционную решетку для ввода оптического излучения. Решетку, расположенную на границе центрального и граничного слоев (рис.4), изготавливают методом репликации. Дифракционные решетки ввода излучения для каждого волновода различаются между собой шагом (частотой штрихов на единицу длины). Шаг определяет угол ввода в волновод считывающего излучения.

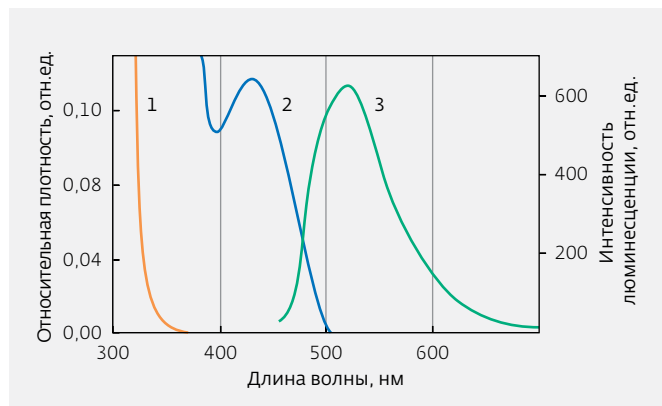


Рис. 2. Спектры хромона в полимерной матрице: до облучения (поглощение) (1); после облучения – поглощение (2), флуоресценция (3)

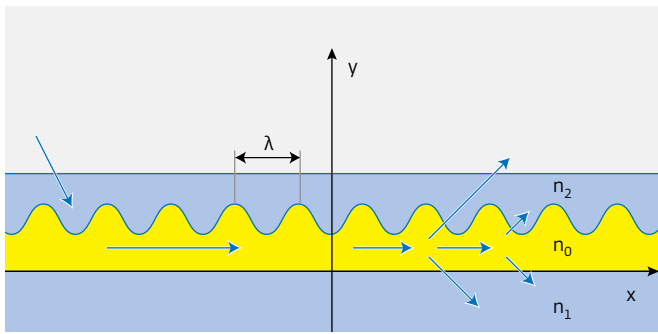


Рис.3. Распространение считывающего излучения в волноводе

Все дифракционные решетки, расположенные в разных слоях, имеют свой период. Его значения лежат в диапазоне 0,4–0,8 мкм, изменяясь с шагом 0,05 мкм. Эти отличия позволяют селективно вводить считывающее излучение в слой простым изменением угла считывающего луча. Так как решетка покрывает всю поверхность волновода, перейти к заданной области считывания можно, перемещая вдоль него считывающий луч.

Таким образом, сплошная решетка обеспечивает доступ к любой области записанной информации в слое. Такая конструкция позволяет решать задачу параллельного считывания данных.

ТРЕБОВАНИЯ К МАТЕРИАЛАМ ПЛАНАРНЫХ ВОЛНОВОДНЫХ СТРУКТУР

Технология изготовления многослойных структур заключается в последовательном нанесении на оптическую подложку граничного и центрального (хромосодержащего) слоев. Граничный слой формируют методом репликации фотоотверждаемой полимерной композиции в присутствии фотоинициатора с помощью специальной прозрачной формообразующей поверхности – матрицы. В работе в качестве формообразующих матриц для получения реплик мы использовали дифракционные решетки с глубиной модуляции приблизительно 0,1 мкм, изготовленные в ФГУП "НПО ГИПО" (Казань) и ИСОН РАН (Самара). В результате процесса отверждения фотоинициатор разлагается. На отвержденном граничном слое методом спин-коатинга из хромосодержащей

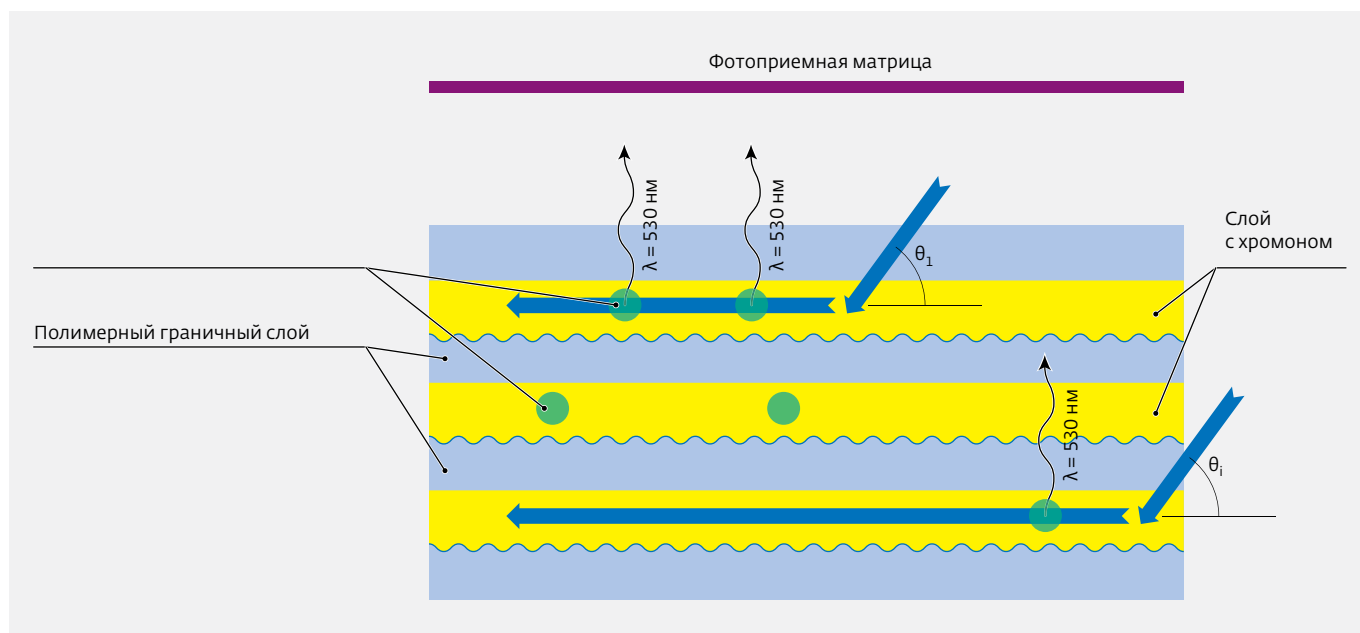


Рис.4. Процесс флуоресцентного считывания с фрагмента многослойной структуры

полимерной композиции формируется центральный фоточувствительный волноводный слой. Далее, процедуры нанесения граничного и хромоносодержащего слоев повторяются до тех пор, пока не будет сформировано необходимое количество информационных слоев.

Комплекс материалов и композиционных составов подбирался из условий обеспечения работоспособности структуры. Она должна содержать технологически совместимые слои различного назначения и состава, согласованные по технологическим и функциональным спектральным

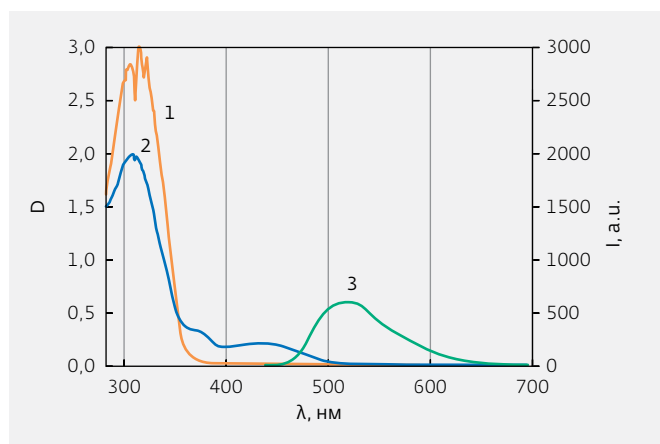


Рис. 5. Спектры поглощения (1, 2) и флуоресценции (3) хромоноса в полимерной пленке до (1) и после (2, 3) облучения УФ-излучением. Флуоресценция регистрировалась при возбуждении светом с длиной волны 440 нм

характеристикам. На рис.5 приведены спектральные характеристики хромоносодержащей композиции для формирования центрального слоя.

Область чувствительности к записываемому излучению, обеспечивающему фотоиндуцированный перевод молекул хромоноса во флуоресцирующую форму, лежит в пределах 330–360 нм (рис.6). В этом случае излучение $\lambda \geq 360$ нм, применяемое в ходе технологического процесса отверждения полимера в присутствии соответствующего фотоинициатора, не вызывает несанкционированных фотоиндуцированных необратимых переходов. Коротковолновая граница определяется зоной поглощения ($\lambda < 330$ нм) материала матрицы центрального слоя планарного волновода. Область чувствительности к считываемому излучению, возбуждающему флуоресценцию продуктов фотоперегруппировки хромоносов, должна лежать в пределах 420–460 нм, область флуоресценции – 500–560 нм.

Физико-математическое моделирование и технология изготовления определили комплекс требований к функциональным и технологическим характеристикам материалов многослойной структуры для 3D-многослойных носителей данных. Полимерная матрица для центрального слоя волновода должна обеспечивать получение оптически однородных полимерных пленок толщиной 1–3 мкм с массовым процентным содержанием хромоноса $\leq 5\%$ (по массе) и $n_0 = 1,54$ при оптической плотности на $\lambda = 442$ нм (после перевода

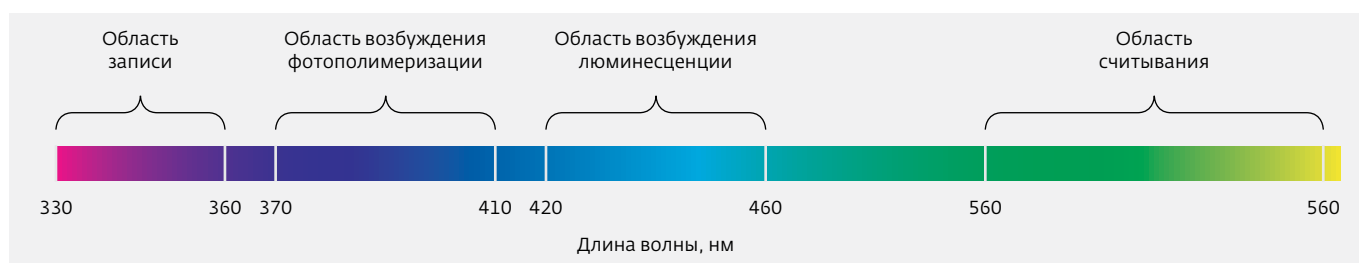


Рис.6. Согласование спектральных характеристик композиционных составов волноводной структуры

хрома в люминесцирующую форму) в пределах 0,01–0,02. Материал для граничного слоя также должен обеспечивать оптическую однородность и оптическую плотность на $\lambda=442$ нм и 680 нм в пределах 0,01–0,02. Показатель преломления граничных слоев при этом должен составлять $n_1=1,51$. Толщина граничного слоя определяется оптической системой, применяемой для фокусировки записывающего излучения, и может варьироваться от 40 до 100 мкм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХФОТОННОЙ ЗАПИСИ

Для реализации двухфотонной записи информации во флуоресцентные многослойные структуры необходимо определить пороговое значение плотности энергии (ППМ). Это значение определяет величина интенсивности, обеспечивающей двухфотонную неразрушающую фотоперезгруппировку функциональной молекулы хрома из исходного состояния в состояние, в котором она способна люминесцировать. Принято определять ППМ как энергию лазерного излучения, при равномерном прохождении которого через образец в течение 1 с сигнал от флуоресценции при считывании равен сигналу от шума камеры при времени экспозиции 1 с и плотности

мощности возбуждающего флуоресценцию излучения $1 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

Экспериментальные исследования пороговой плотности мощности проводились при сотрудничестве с НИЯУ "МИФИ" и ОАО "ЭНПО СПЭЛС" на специализированном стенде. В состав стенда входили пикосекундный лазер фирмы EKSPLA (Литва), объектив (увеличение $\times 20$, $NA=0,40$) фирмы Mitutoyo (Япония) и регистрирующее устройство PixeLink PL-B778G. Запись информации производилась лазерным излучением с $\lambda=700$ нм, длительностью 25 пс и диаметром пятна около 3 мкм на сканирующей фокусирующей установке на основе оптического параметрического генератора, возбуждаемого второй гармоникой пикосекундного неодимового лазера. Следует отметить, что выбор пикосекундного лазера вызван необходимостью не разрушать экспериментальные образцы многослойной структуры лазерным излучением при записи. Предварительные опыты с использованием наносекундного лазера показали, что при прочих равных условиях мощность его излучения в импульсе выше предела абляции функционального материала и потому разрушает последний. После записи флуоресценцию возбуждали лазерным излучением с длиной волны $\lambda=442$ нм

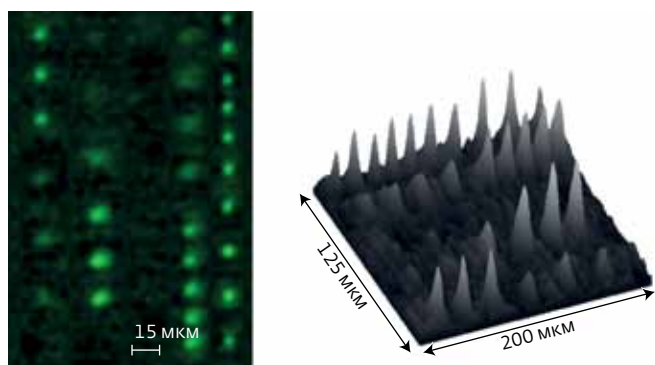


Рис. 7. Фотографическая регистрация флуоресценции записанных битов и ее трехмерная реконструкция

и плотностью мощности 10 мВт/мм². Флуоресцирующие локальные области регистрировала камера PixeLink PL-B778G, спектральная чувствительность и величина шума ее регистрирующей матрицы известны. Для проведения экспериментов мы изготовили образцы многослойной волноводной структуры с двумя информационными слоями.

Экспериментально пороговая плотность мощности записи ($P_{\text{пор}}$) определялась по формуле

$$P_{\text{пор}} = \frac{E_{\text{имп}} \cdot \sqrt{N_{\text{имп}} / \tau}}{S_{\text{эфф}}},$$

где $E_{\text{имп}}$ – энергия лазерного импульса с длиной волны $\lambda=700$ нм; τ – длительность лазерного импульса, с; $N_{\text{имп}}$ – число лазерных импульсов; $S_{\text{эфф}}$ – эффективная площадь флуоресценции. Для определения $S_{\text{эфф}}$ использовали выражение

$$S_{\text{эфф}} = \sum_i \sqrt{\frac{(N_i - N0_i)}{\sigma_i}} \cdot \frac{S_p}{K_z^2},$$

где N_i – отклик i -го пиксела матрицы на флуоресценцию; $N0_i$ – среднее значение i -го пиксела матрицы в отсутствие флуоресценции; S_p – площадь пиксела матрицы; K_z – коэффициент увеличения оптической системы; σ_i – шум i -го пиксела матрицы в отсутствие флуоресценции. При этом суммирование производится по круговой области, в которой сигнал от флуоресценции ($N_i - N0_i$) больше значения шума σ_i . В результате экспериментов было определено значение пороговой плотности мощности двухфотонной записи: $P_{\text{пор}} = (5,1 \pm 0,4) \cdot 10^5$ Вт/см².

Для определения минимального расстояния между функциональными слоями мы

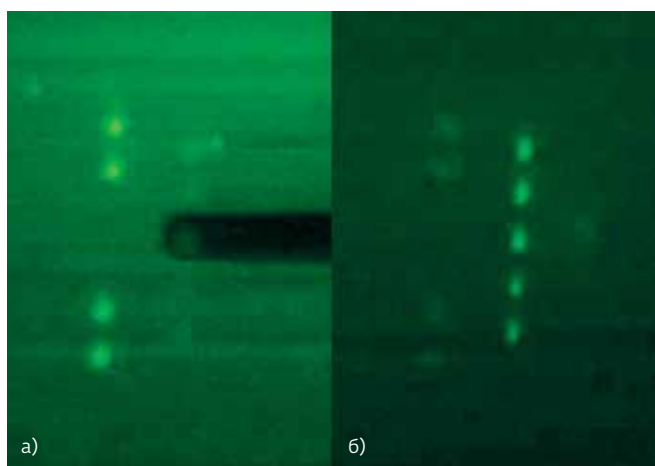


Рис. 8. Флуоресценция записанных битов из двух соседних слоев: а – 1-й слой; б – 2-й слой

исследовали зависимость размера пятна флуоресценции от расстояния между фокусом объектива и функциональным слоем, содержащим хромон.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ОБЛАСТИ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Согласно разработанной методике, для изучения области двухфотонного поглощения мы сканировали образец вдоль оси Z распространения излучения. Для этого использовали систему автоматизированных микроподвижек с заданным шагом 10 мкм относительно главной плоскости объектива. Для опыта были изготовлены образцы с одним функциональным слоем. На каждом N -м шаге эксперимента мы проводили следующую процедуру: запись в слой, считывание результата из слоя, перемещение образца от начального положения вдоль оси Z с шагом 10 мкм и, дополнительно, – смещения образца перпендикулярно оси Z, с шагом 20–50 мкм. Последнее дополнение вызвано желанием избежать суперпозиции пятен, сформированных на предыдущем шаге измерения. На рис.7 приведены зеленый канал фотографии флуоресценции записанных битов при различных положениях фокуса объектива относительно центрального (хромон-содержащего) слоя планарного волновода и ее 3D-реконструкция.

По результатам исследований размера области двухфотонного поглощения были определены геометрические размеры: область записываемого бита – 3 мкм, расстояние между функциональными слоями, позволяющее осуществлять селективную запись в заданный слой, – 70 мкм.



ДЕМОНСТРАЦИЯ ПАРАЛЛЕЛЬНОГО СЧИТЫВАНИЯ ИНФОРМАЦИИ

Эксперименты подтвердили, что, во-первых, при условии согласования материалов слоев по спектральным характеристикам и показателям преломления предложенная структура пригодна для двухфотонного режима записи информации. Во-вторых, сфокусированное излучение обеспечило и регистрацию в любой произвольно выбранной хромосодержащий слой, и считывание данных в параллельном режиме на основе однофотонного возбуждения флуоресценции. Фотография на рис.8 демонстрирует флуоресценцию битов информации, записанных в двухфотонном режиме, в двух соседних слоях экспериментальной многослойной структуры. Считывание проводилось путем ввода считывающего излучения через дифракционные решетки под разными углами в различные слои, несущие записанную информацию.

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность двухфотонной записи в многослойные волноводные структуры и параллельное считывание при однофотонном

возбуждении флуоресценции. Обнаруженные в опытах значения пороговой плотности мощности легко пересчитываются с помощью предлагаемых выражений для иных, отличных от обсуждаемых в данной работе, элементов. Специалисты, которые интересуются вопросами оптимизации процессов записи и считывания информации в оптические 3D- многослойные структуры, могут использовать эти значения при планировании дальнейших экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.mpeg.org/MPEG/DVD/Book_A/Specs.html
2. Материалы выставки SEATEC JAPAN 2009 (2009. October 6-10. Makuhari Messe in Chiba Prefecture. Japan).
3. Патент RU №2374237. Необратимые светочувствительные органические системы на основе производных хромона для фотоники/ Краюшкин М.М., Яровенко В.Н., Левченко К.С. и др.
4. Унгер Х.Г. Планарные и волоконные оптические волноводы. – М.: Мир, 1980.