

МНОГОСЛОЙНЫЕ НОСИТЕЛИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА БАЗЕ КАРБАЗОЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ

*Игорь ДЕМЕНТЬЕВ**, *Аркадие КИРИЦА***, *Ион АНДРИЕШ****,
Штефан РОБУ, *Галина ДРАГАЛИНА*, *Думитру МИТКОВ*

Кафедра аналитической и органической химии

**НИЛ физики многослойных структур и молекулярного магнетизма*

***НИЛ фототермопластической записи*

****Кафедра прикладной информатики*

Au fost elaborați purtători de informație optică cu un strat și cu două straturi funcționale și studiate proprietățile lor electrofotografice. În calitate de material fotosensibil au fost folosiți copolimeri pe bază de carbazoliletilmetaacrilat cu octilmetaacrilat și copolimeri de N-vinilcarbazol cu 1-octenă. S-a demonstrat că filmul fototermoplastic cu straturi fotosensibil și termoplastic separate posedă caracteristici de înregistrare mai avansate față de cele ale filmului cu un singur strat. Purtătorul poate fi utilizat pentru înregistrare în timp real a imaginilor atât fotografice, cât și holografice.

The one- and two-layered carriers of optical information were elaborated and their electrophotographic properties were studied. As the photosensitive materials the carbazolyethyl methacrylate copolymers with octyl methacrylate and N-vinylcarbazole copolymers with 1-octene were used. It was demonstrated that the recording characteristics of carrier with separated photosensitive and thermoplastic layers are much better than those of one-layered. This carrier can be used for recording and processing in real time of both the photographic and holographic images.

Метод фототермопластической записи (ФТПЗ) относится к методам электрофотографической записи оптической информации. Типичный носитель для ФТПЗ представляет собой многослойную структуру, обеспечивающую многократные циклы записи и стирания полутонного оптического изображения. По числу функциональных слоев носители могут быть одно- и многослойными. Материалы для функциональных слоев должны обладать либо одновременно, либо по отдельности свойствами фоточувствительности и термопластичности. Это позволяет создавать с помощью коронного разряда на поверхности термопластической среды индуцированное светом рельефно-фазовое изображение [1]. Носитель ФТПЗ с одинаковым успехом применим для записи как фотографических, так и голографических изображений.

Фототермопластические материалы на основе карбазолсодержащих сополимеров

В качестве фоточувствительных материалов для носителей ФТПЗ используются органические и неорганические полупроводники. Несмотря на то, что органические материалы пока еще уступают по своим фотоэлектрическим свойствам неорганическим материалам, их применение становится преобладающим. Это объясняется целым рядом их преимуществ перед неорганическими, наиболее важными среди которых являются:

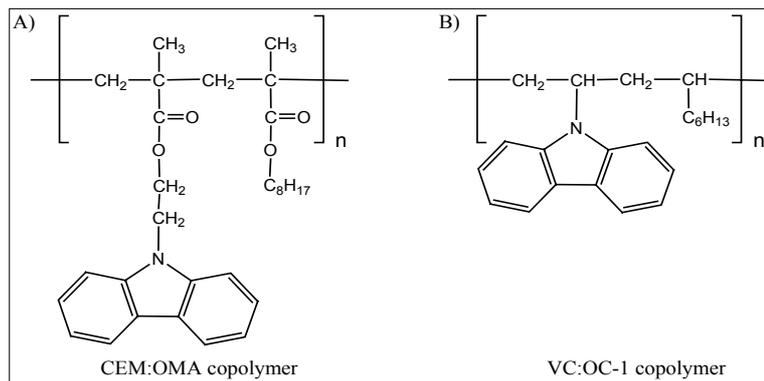
- безвакуумные технологии получения;
- экологическая чистота и возможность реутилизации полимерного материала;
- относительная дешевизна и доступность исходных материалов.

В этом контексте предлагаемые нами карбазолсодержащие фоточувствительные материалы позволяют создавать носители с высокой чувствительностью (до 10^{-5} J/cm²), работающие в видимой спектральной области от 460 до 630 nm при оптическом разрешении до 1000 mm⁻¹ и выше. Примечательно, что при таких параметрах время записи составляет единицы секунд, как правило – от 1 до 3 секунд.

Перспективным с точки зрения улучшения указанных характеристик записи является направление создания гибридных органо-неорганических многослойных структур.

Из множества описанных в литературе органических полимеров для получения фототермопластических материалов, наиболее подходящими по своим характеристикам оказались сополимеры на основе производных карбазола. Известно, что ядра карбазола ответственны за электрофоточувствительные свойства [2-5].

Исследование соотношения "структура:свойства" показало, что чем выше концентрация карбазольных ядер в полимерной цепи, тем выше фоточувствительность. Однако при этом снижается термопластичность материала. Подходящим решением является синтез сополимеров с винильными мономерами, хорошо совмещающимися с карбазолсодержащими мономерами. В связи с этим для исследований в рамках данной работы были использованы сополимеры на основе карбазолилэтилметакрилата (КЭМ) с октилметакрилатом (ОМА), содержащие от 50 до 80 моль % звеньев КЭМ, а также сополимеры винилкарбазола (ВК) с 1-октенем (ОК-1), содержащие от 40 до 60 моль % ВК:



Данные сополимеры были получены методом радикальной сополимеризации соответствующих мономеров с последующим переосаждением в метаноле. Полимерные слои наносились из растворов органических растворителей (толуол, хлорбензол), содержащих 12-15 масс% тринитрофлуоренона (ТНФ) в качестве сенсibilизатора. Мономерный состав и основные физико-механические характеристики приведены в таблице.

Таблица

Мономерный состав и физико-химические характеристики синтезированных полимеров

Состав мономеров в смеси*, моль %		Длительность полимеризации, часы	Характеристическая вязкость, Dl/g	Температура стеклования, °C
КЭМ	ОМА			
70	30	6	0,16	91-92
60	40	6	0,14	77-78
50	50	8	0,13	71-73
ВК	ОК-1			
70	30	8	0,13	123-124
60	40	8	0,11	109-110
50	50	6	0,10	102-105

* Концентрация активатора (АiВN) – 2 моль %.

Полимеризация проходила при 80°C (в растворе толуола) и при 70°C (в растворе ТНФ).

Однослойные и двухслойные органические носители для ФТПЗ

Принцип фототермопластической записи основан на получении индуцированных светом распределений локализованных электростатических сил, формирующих поверхностный рельеф на разогретом до пластического состояния полимере [1]. При считывании записанной информации поверхностный рельеф изменяет фазу проходящего светового пучка. Принципиальная схема ФТП процесса для однослойных носителей представлена на рис. 1. В качестве подложки (1) используется оптически прозрачная основа (лавсан, триацетат целлюлозы, стекло) с предварительно нанесенным светопропускающим проводящим покрытием (2). В качестве проводящего покрытия используются тонкие пленки SnO₂, In₂O₃, Cr толщиной 200-400 нм и удельным сопротивлением 50-200 Ω/мм². На проводящий электрод (2) методом полива наносится функциональный слой электрофоточувствительного полимера (3) на основе сополимеров КЭМ:ОМА и других, взятых в различных пропорциях. В однослойном носителе функциональный слой помимо фоточувствительности должен одновременно обладать и термопластичностью. Процесс получения ФТП изображений наряду с экспозицией включает и зарядку поверхности полимера электростатическим зарядом. Поверхностный положительный заряд в виде ионизированных молекул воздуха создается при помощи высоковольтного коронного разряда. В качестве коронирующего устройства используется вольфрамовая нить (4, рис. 1, а) диаметром 30 мкм, на которую подается постоянное напряжение до +10 кВ.

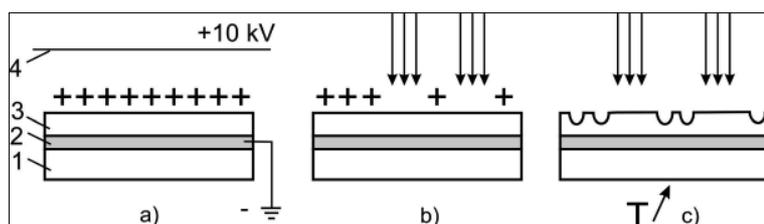


Рис.1. Принципиальная схема процесса ФТПЗ для однослойного носителя:

- 1-прозрачная основа, 2- металлический электрод SnO₂,
3- фоточувствительный термопластик, 4- коронирующая нить.

Нейтральные молекулы воздуха ионизируются вблизи нити и под действием электростатического поля, возникающего между положительно заряженной нитью и отрицательным зарядом на прозрачном проводящем электроде, равномерно покрывают поверхность полимера. В полученной системе с заряженным ФТП слоем кулоновское взаимодействие между зарядом на поверхности и зарядом проводящего электрода создает электро-

статическое давление, пропорциональное квадрату плотности поверхностного заряда. При освещении поглощенные кванты вызывают в слое фотогенерацию пар носителей заряда, разделяемых действием внутреннего электростатического поля. Создаваемый экспонированием объемный заряд в слое фотополимера уменьшает в освещенных местах напряженность электрического поля между обкладками слоя в соответствии с распределением освещенности по его поверхности, создавая, таким образом, скрытое электростатическое изображение (рис. 1, b). Под действием электростатического давления слой приходит в механически напряженное состояние, при котором силы давления максимальны в темных местах и минимальны в освещенных. Для визуализации изображения ФТП носитель разогревается до пластичного состояния, что приводит к деформации фотополимера в соответствии с распределением сил (рис. 1, c) и формирует на его поверхности рельефно-фазовое изображение регистрируемой оптической информации. Возможен и последовательный способ записи, когда экспонирование проводится при низкой температуре с последующим быстрым (за $\sim 0,01$ сек) разогревом термопластика до пластического состояния.

Регистрирующие характеристики носителя зависят от его чувствительности к свету и термомеханических свойств. Высокие значения этих разнонаправленных свойств труднодостижимы одновременно в одном и том же функциональном слое. Для улучшения качества регистрируемой информации был разработан двухслойный органический ФТП носитель [5-7], состоящий из светочувствительного полимерного слоя и отдельного термопластического слоя. Принципиальная схема носителя представлена на рис. 2. В нем скрытое электростатическое изображение формируется под действием освещения в слое фоточувствительного полимера (3), а проявление изображения происходит при формировании рельефа на поверхности термопластического слоя (4).

Разнесение фотоэлектрических и термомеханических характеристик по отдельным функционально независимым слоям дает свободу в выборе материалов с оптимальными для записи значениями параметров фоточувствительности и термопластичности. В случае двухслойных органических носителей фоточувствительный слой изготавливается из сенсibilизированных карбазолсодержащих полимеров с температурой стеклования более $110-120^{\circ}\text{C}$. Далее, тем же методом полива на фоточувствительный слой наносится термопластический слой толщиной $0,5-1,0 \mu\text{m}$ из растворов полимеров в гексане или толуоле, не растворяющих фотопроводящие слои из карбазольных полимеров. Таким образом, можно независимо уменьшать толщину термопластика до предельно низких значений, что резко повышает разрешающую способность носителя, не ухудшая его фоточувствительности.

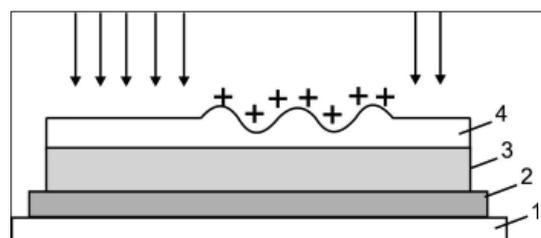


Рис.2. Структура двухслойного носителя: 1 – прозрачная основа, 2 – проводящий электрод SnO_2 , 3 – фоточувствительный полимерный слой, 4 – термопластический слой на основе не-сенсibilизированного ПЭПК или БМА-50.

Принцип ФТП записи на двухслойный носитель практически аналогичен записи на однослойный носитель. Отличие заключается в том, что регистрируемое на нем изображение является инвертированным (“негативным”) по отношению к изображению на однослойном носителе. Это объясняется присутствием дополнительной заряженной поверхности раздела между фоточувствительным (3) и термопластическим (4) слоями, которая в данном случае играет роль отрицательной обкладки термопластического слоя. Напряженность поля (и соответственно сила давления) в данном случае максимальна в освещенных местах и минимальна в неосвещенных.

Экспериментальная часть

Исследования электрофотографических свойств сенсibilизированных фотополимерных слоев из синтезированных сополимеров проводились контактным и бесконтактным методами. Бесконтактный метод основывается на исследовании электрофотографических свойств по спаду поверхностного потенциала в электрофотографическом режиме. Удельное сопротивление исследуемых материалов оказалось порядка $10^{13}-10^{14}$ Ом·см и практически не изменялось вплоть до температуры размягчения (см. таблицу), которая соответствует температуре текучести сополимеров КЭМ:ОМА (60:40 моль%). Удельное сопротивление фотополимерных слоев из сополимеров ВК:ОК-1 такого же порядка.

Температурная зависимость фоточувствительности для фотополимерных слоев из этих сополимеров подробно изучена в [5, 6].

Зависимость фототока от длины волны для сополимера ВК:ОК-1, сенсibilизированного ТНФ(10%), представлена на рис. 3. Спектральная область фоточувствительности на уровне 0,5 от максимальной ($\lambda = 540-560 \text{ nm}$) лежит в пределах длин волн $480-610 \text{ nm}$, что позволяет успешно применять данный материал для регистрации оптической информации как в излучении Nd:YAG лазера с $\lambda = 532 \text{ nm}$, так

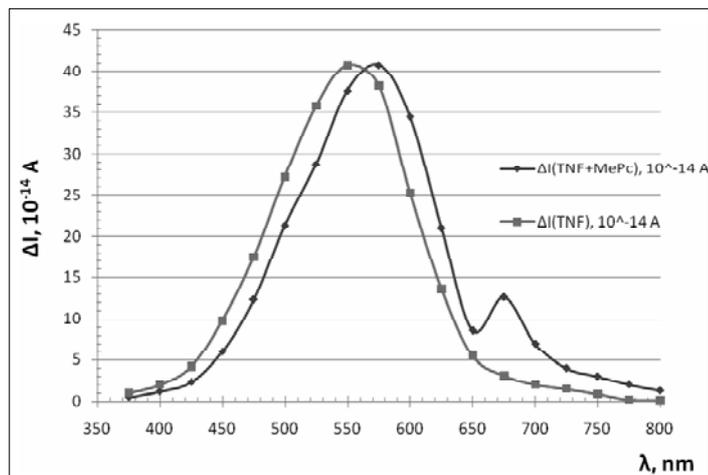


Рис.3. Спектральная фоточувствительность пленки из сополимера ВК:ОК-1, сенсibilизированного ТНФ(10%) и ТНФ(10%)+МеРс(1%).

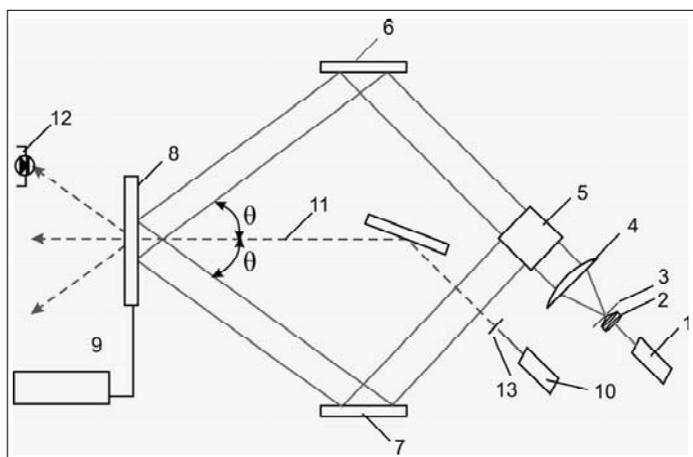


Рис.4. Оптическая установка для записи интерференционной картины: 1 – DPSS лазер $\lambda = 532$ nm, 2 – микрообъектив, 3 – отверстие, 4 – коллиматор, 5 – делительный куб, 6, 7 – зеркала, 8 – ФТП-носитель, 9 – блок управления ФТП процессом, 10 – He-Ne лазер $\lambda = 633$ nm, 11 – считывающий пучок, 12 – фотодетектор, 13 – затвор.

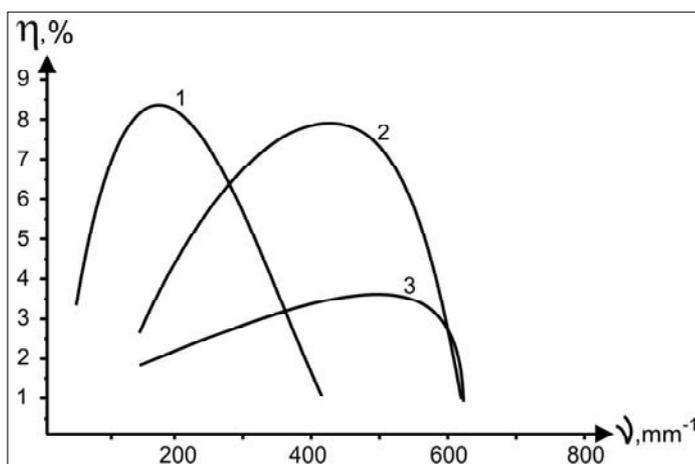


Рис.5. Зависимость дифракционной эффективности от пространственной частоты записи для однослойного носителя с различной толщиной фотополимера: 1) 1,8 μm, 2) 1,6 μm, 3) 1,2 μm.

и Nd:YAlG лазера с $\lambda = 488$ nm и He-Ne лазера с $\lambda = 632,8$ nm. Присутствие 1-2 масс% металлофталоциановых красителей (MePc) приводит к смещению спектральной кривой на ~ 20 nm в длинноволновую сторону и появлению новой полосы поглощения при 670-690 nm.

Для записи изображений были изготовлены ФТП слои с различной толщиной полимера (1,8 μm, 1,6 μm, 1,4 μm) и исследована возможность их применения в голографии. Принципиальная схема собранной для этого оптической установки представлена на рис.4. В качестве источника когерентного излучения использовался лазер с длиной волны $\lambda = 532$ nm, два равных по интенсивности пучка которого (1, 2, рис. 4) сводились под углом 2θ , формируя на поверхности ФТПН интерференционную картину. Для считывания зарегистрированной интерференционной решетки использовался нерасширенный пучок He-Ne лазера (3) с длиной волны излучения $\lambda = 633$ nm. Измерение дифракционной эффективности производилось после регистрации голограммы.

С помощью установки были определены оптимальные параметры записи для исследуемых образцов: температура разогрева для достижения пластичного состояния полимера $T = 85^\circ\text{C}$, потенциал на коронирующей нити 9,5 kV и время зарядки поверхности $t = 3$ сек.

На рис. 5 представлена зависимость дифракционной эффективности $\eta(\%)$ от пространственной частоты записи ν для носителей с различной толщиной полимерного слоя. Как видно из графика, носитель обладает резонансным характером записи: максимальное значение дифракционной эффективности для данной толщины полимера достигается при определенной пространственной частоте и, согласно теории, определяется из эмпирического соотношения $1/3d < \nu < 1/2d$ [1]. Так, при толщине слоя $d = 1,8$ μm (кривая 1, рис. 5) максимальное значение дифракционной эффективности $\eta = 8,5\%$ достигается при пространственной частоте $\nu = 180$ mm $^{-1}$. Дальнейшее увеличение пространственной частоты приводит к уменьшению дифракционной эффективности до 1% при $\nu = 420$ mm $^{-1}$. При толщине слоя $d = 1,6$ μm максимальное значение дифракционной эффективности $\eta = 7,5\%$ (кривая 2, рис. 5) достигается при пространственной частоте $\nu = 420$ mm $^{-1}$. Однако при регистрации интерференционных решеток в интервале 550-620 mm $^{-1}$ наблюдается резкий спад дифракционной эффективности и зарегистрировать интерференционную картину с пространственной частотой более 620 mm $^{-1}$ для данного образца не удалось. Для регистрации более высоких

пространственных частот, согласно теории [1] необходимо уменьшить толщину полимера, однако для образца с толщиной полимерного слоя $d = 1,4 \mu\text{m}$ (кривая 3, рис. 5) достичь резонансной частоты записи не удалось – как и для предыдущего образца в интервале $\nu = 550\text{-}620 \text{ mm}^{-1}$ наблюдается резкий спад дифракционной эффективности и интерференционные решетки с пространственной частотой $\nu > 620 \text{ mm}^{-1}$ не регистрируются. Из полученных результатов можно сделать вывод, что для исследуемого полимера разрешающая способность при электрофотографическом процессе – не более 620 mm^{-1} при дифракционной эффективности $\sim 1\%$.

На рис. 6 представлена зависимость дифракционной эффективности $\eta(\%)$ от пространственной частоты записи ν для двухслойного носителя с термопластическим слоем различной толщины. Как видно из графика, носитель, у которого фоточувствительный и деформируемый термопластический слой разделены, обладает более высокой разрешающей способностью – до 1000 mm^{-1} .

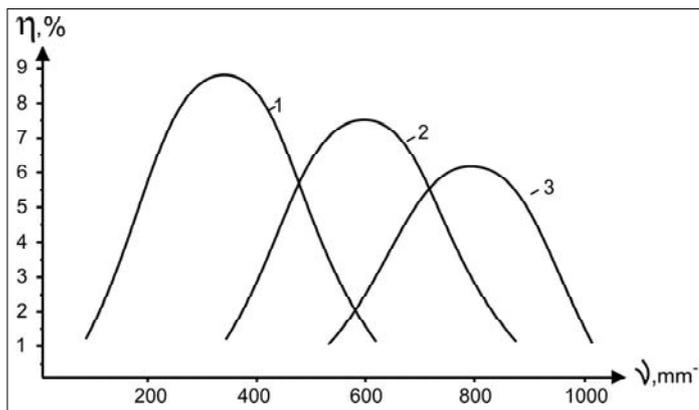


Рис.6. Зависимость дифракционной эффективности от пространственной частоты записи для двухслойного носителя с различной толщиной термопластика: 1) $1,8 \mu\text{m}$, 2) $1,6 \mu\text{m}$, 3) $1,2 \mu\text{m}$.

Выводы

Наиболее перспективным материалом для регистрации голограмм можно считать фототермопластический носитель с разделенными фоточувствительным и деформируемым полимерами. Предложенный носитель обладает рядом достоинств: высокой разрешающей способностью (1000 mm^{-1}) и регистрацией оптической информации в реальном масштабе времени (2-3 сек). Присутствие дополнительного сенсibilизатора в виде 1-2 масс% металлофталоциановых красителей в фотополимере приводит к расширению его спектральной кривой в длинноволновую область до $\sim 700 \text{ nm}$.

После процесса регистрации носитель не требует какой-либо дополнительной обработки (химического проявления, фиксации изображения и т.д.) и не подвержен разрушительному воздействию внешних факторов (оптического и радиационного облучения, влиянию атмосферных факторов). На сохранность записанной информации не влияет также повышение окружающей температуры до 60°C .

Дальнейшие исследования, направленные на увеличение разрешающей способности и фоточувствительности материала, представляются достаточно перспективными в создании новых фоточувствительных сред для регистрации оптической информации и голограмм в реальном масштабе времени.

Литература:

1. Панасюк Л.М. Фототермопластическая запись на системах полупроводник – термопластик: Некоторые особенности формирования изображений. // Способы записи информации на бессеребряных носителях. - Киев: Вища школа, 1977, с. 14-24.
2. Картужанский А.Л. Перспективы и возможности научной фотографии. - Ленинград: Химия, 1988.
3. Grazulevicius J.M., Strohriegl P., Pielichowski K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. // Progress in Polymer Science.- 2003.- Vol.28.- P.1297-1353.
4. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники. Обзор // Физика и техника полупроводников. - 2004. - Т.38. - P.1153-1194.
5. Robu S.V., Dragalina G.A., Dementiev I.V., Studying of the spectral and holographic characteristics of two-layer recording media based on carbazolic copolymers. // Polymeric Materials: Science and Engineering. - 2002. - Vol.87. - P.290-292.
6. Robu Ș., Mitcov D., Vlad L., Chirița A., Corșac O. Holograph Image Recording on Single and Double Layered Photothermoplastic Media Based on Carbazole Containing Polymeric Materials. 4th International Conference on Material Science and Condensed Matter Physics.- Chisinau, 2008, p.194.
7. Robu Ș., Mitcov D., Dragalina G., Barbă N., Andrieș I., Dementiev I., Chirița A. Purtător de informație electrofotografic// Hotărâre de acordare a brevetului de invenție nr. 5615 din 2008.06.20.-Publ. în BOPI, Nr. 8, 2008.

Prezentat la 26.02.2009