

УДК 004.085

Є. В. Беляк, В. Г. Кравець, А. А. Крючин
Інститут проблем реєстрації інформації НАН України
вул. М. Шпака, 2, 03113 Київ, Україна

Методи багатошарового фотолюмінесцентного запису інформації

Проведено аналіз можливості використання композитних органічних і неорганічних барвників із люмінесцентним відгуком для створення реєструвальних середовищ. Експериментальним результатом було запропоновано теоретичне обґрунтування з точки зору структури енергетичних рівнів люмінесцентного барвника. Запропоновано внесення комплексних змін до структури інформаційних шарів оптичного диска та пристрою зчитування інформації з нього для створення багатошарових фотолюмінесцентних носіїв.

Ключові слова: оптичний запис, реверсивні реєструвальні середовища, люмінесцентний фотополімер, матеріали з ефектом електронного захоплення, композитні піразолінові барвники, субмікронні пори цеоліту, акриловий ультрафіолетовий лак.

Вступ

На сьогоднішній день розробка багатошарових оптичних дисків розглядається як найбільш перспективний підхід у галузі об'ємного запису. Для сучасних оптичних носіїв, таких як DVD і «Blu-ray Disc», уже існують двошарові аналоги; найближчим часом планується також розповсюдження тришарових HD-DVD. Даний принцип оптичного запису приваблює тим, що внесення незначних змін у конструкцію пристрою зчитування та лінії тиражування дозволяє в 2–3 рази збільшити загальну інформаційну ємність диска. Але для відбиваючого носія кількість інформаційних шарів внаслідок перехресних завад між шарами, що виникають при зчитуванні даних, має бути обмежена до трьох. З іншого боку, методи фотолюмінесцентного (ФЛ) запису в оптично однорідній структурі підкладки, інформаційних і проміжних шарів надають можливості для збільшення ємності носія в десятки разів, у залежності від кількості шарів. У ФЛ дисковому носії інформація має бути представлена у вигляді областей із заданими геометричними розмірами, які заповнюються люмінесцентним матеріалом, здатним під дією лазерного променя випромінювати світло з довжиною хвилі, що відрізняється від дов-

© Є. В. Беляк, В. Г. Кравець, А. А. Крючин

жини хвилі зондувального світла. Такі області можуть являти собою поглиблення в пластиковій підкладці, заповнені барвником [1, 2], знебарвлені або активовані області барвника [3], зони з різною концентрацією люмінесцентних домішок [4]. Відмінними рисами процесу зчитування інформації з люмінесцентного носія, що дозволяють надійно зчитувати інформацію навіть при великій кількості шарів ($n > 100$) є зміна довжини хвилі випромінювання люмінесценції у порівнянні з довжиною хвилі зондувального випромінювання, і, таким чином, можливість розрізнити корисний ФЛ-сигнал від відбитого зондувального та той факт, що люмінесцентне випромінювання не поглинається матеріалом проміжних та інформаційних шарів носія, а отже, потужність зондувального променя втрачається лише на області інформаційних елементів, що займають менше 10 % загальної площі інформаційного шару.

Численні дослідження показали, що основними напрямками роботи в галузі ФЛ багат шарового запису є

- синтез ефективного реєструвального середовища;
- модифікація схеми пристрою зчитування інформації;
- внесення змін до структури інформаційного шару носія.

Реверсивні реєструвальні середовища на основі матеріалів з ефектом електронного захоплення

Робота над побудовою високоємних люмінесцентних носіїв інформації почалася в інституті в рамках бюджетної науково-дослідної теми «Разработка люминесцентных оптических носителей с многократной перезаписью информации и повышенной плотностью записи». За об'єкт дослідження було поставлено спосіб та пристрій реверсивного оптичного запису інформації ФЛ-методом із можливістю реалізації носія інформації з високою щільністю запису. Характерним є те, що новий носій розглядався як наступник гнучких магнітних дисків (floppy disk), а не оптичних дисків, що на той час були розповсюджені лише в сфері аудіо-запису (CD-A). У зв'язку із цим, від початку зусилля були направлені на створення реєструвального середовища з можливістю багаторазового запису, а отже, підхід до вирішення проблеми відрізнявся від сучасного, коли зазвичай першим етапом планується розробка носія типу ROM, надалі носія з одноразовим записом і лише потім реверсивного носія (аналогічно до історії розвитку першого формату оптичних дисків: компакт-диска CD-ROM→CD-R→CD-RW).

З метою синтезу люмінесцентного реверсивного середовища під час виконання проекту були використані матеріали з ефектом електронного захоплення, створені на основі сульфідів лужноземельних металів із домішками рідкісноземельних іонів. Для запису інформації використовувалося випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 337\text{--}488$ нм, а зчитування та стирання відбувалося в ІЧ-діапазоні при значенні $\lambda = 800\text{--}1200$ нм, причому при стиранні потужність випромінювання була в 10 разів більшою ніж при зчитуванні. Було запропоновано ефективне технологічне рішення, що дозволило використати для відтворення всіх процесів (запису, зчитування та стирання) один неодимовий лазер, у якого завдяки спеціально введеним перетворювачам лазерного випромінювання з'явилася можливість керу-

вання довжиною хвилі, переключенням від $\lambda = 10064$ нм до третьої гармоніки, де $\lambda = 354$ нм.

Механізм оптичного запису на основі явища оптичної стимуляції люмінесценції у зазначених матеріалах легко пояснюється за допомогою схеми енергетичних рівнів (рис. 1). У широкій (4 еВ) забороненій зоні матриці (CaS, SrS) знаходиться ряд домішкових рівнів E і T центрів люмінесцентного світіння, наприклад, Eu і Sm відповідно, причому їхні збуджені стани також знаходяться в межах забороненої зони матриці сульфїду — при опроміненні зразка квантами світла з енергією E електрон із центра світіння Eu (рівень E) переходить на збуджений рівень E^* чи в зону провідності (якщо енергія збудження більше ширини забороненої зони). Електрон із зони Eu далі переходить на рівень T центра Sm^{3+} , який захоплює електрон, переводячи його в стан Sm^{2+} . При цьому надлишок енергії передається кристалічній ґратці, а подальші переходи електрона заборонені правилами відбору. Причиною того, що електрони на рівні T не взаємодіють один з одним є мала концентрація домішкових іонів (10^{17} см^{-3}).

Процес зчитування згідно даного підходу відповідає вивільненню електрона з пастки при опроміненні зразка ІЧ-світлом з енергією $E_{зч}$. При цьому електрон з енергетичного рівня T переходить до збудженого стану T^* , що характеризується малим часом життя. Через те що рівні T^* і E є енергетично близькими, шляхом тунелювання відбувається передача енергії збудження від центра активації Sm^{2+} до метастабільного стану Eu^{3+} (процес сенсїбілізації), після чого відбувається перехід електрона зі збудженого рівня на основний (Eu^{2+}), що характеризується випромінюванням (ефект стимульованої ФЛ) на відповідній довжині хвилі.

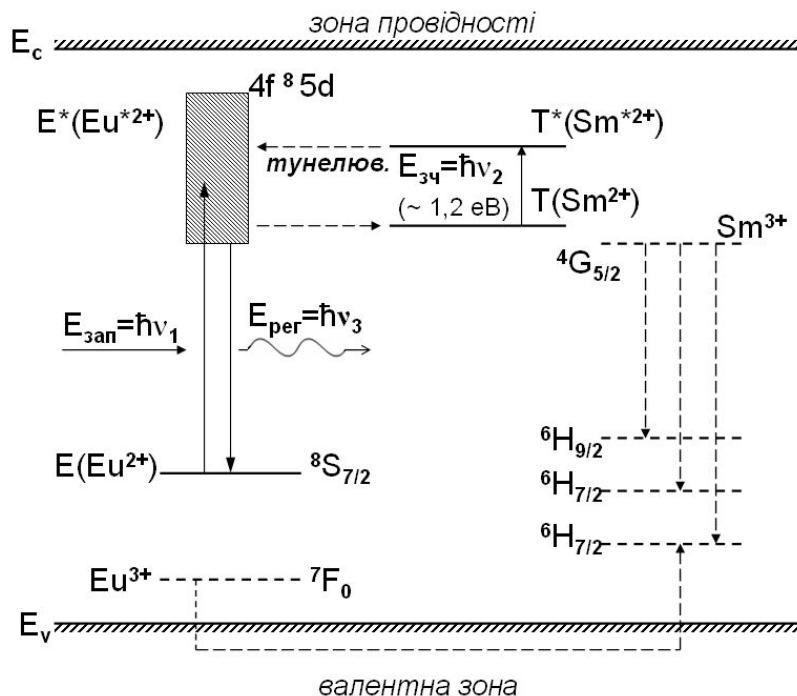


Рис. 1. Модель процесу оптично стимульованої ФЛ у лужноземельних сульфїдах, легуваних рідкісноземельними елементами

При використанні в якості центрів випромінювання іонів Се відбувається збудження електрона зі стану E , що відповідає рівню F_0 , на рівень $E:5d$, при цьому іон Se^{3+} віддає електрон і перетворюється на іон Se^{4+} .

У процесі зчитування після стимуляції середовища світлом $h\nu_1 = 1,2$ еВ захоплений електрон залишає іон, і відбувається передача енергії від центра T (Sm^{2+}) до центра E ($Se^{4+}:5d$), що спонукає люмінесцентне випромінювання, яке відповідає двом спектральним переходам: $5d^2F_{5/2}$ і $5d^2F_{7/2}$.

Запис інформації в кристалах лужноземельних фосфорів може здійснюватися завдяки опроміненню зразка на довжині хвилі $\lambda = 400\text{--}500$ нм, що відповідає області збудження домішкових іонів Eu^{2+} та Sm^{3+} . Під дією цього опромінення електрони заповнюють метастабільні стани пасток, глибина яких складає близько 1,2 еВ і значно перевищує теплову енергію електронів при кімнатній температурі, а отже, записану інформацію не буде зруйновано внаслідок теплового руху. Час життя електронів у пастках можна оцінити як:

$$\tau = \frac{1}{S} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (1)$$

де $S = 10^9 \text{ с}^{-1}$ [5] — вірогідність переходу електронів зі збудженого стану в основний; $kT = 0,025$ еВ — теплова енергія електрона при кімнатній температурі; $\Delta E = 1,2$ еВ — глибина метастабільного рівня. Теоретичні оцінки показують, що величина τ складає приблизно 1000 років.

Енергія опромінення збудження має бути достатньо великою для переходу електронів із рівня пастки T на рівень T^* із подальшою сенсibilізацією рівня E^* . Перехід із рівня E^* на основний рівень E супроводжується випромінюванням фотонів із довжиною хвилі 0,63 мкм (для фосфорів $SrS:Eu,Sm$). При цьому максимум спектра ІЧ-стимуляції знаходиться близько 1 мкм (спектр ІЧ-стимуляції реєструвального середовища $SrS:Eu(Ce)$, Sm представлено на рис. 2).

Слід підкреслити, що кількість електронів, захоплених пастками, пропорційна енергії запису, а інтенсивність випромінювання, що виникає при зчитуванні, лінійно залежить від стимулюючого ІЧ-опромінення.

Для того щоб виключити можливість взаємодії пасток й утворення домішкової зони, відстань між пастками має складати щонайменш $r \approx \text{Å}$, а відповідно щільність домішкових іонів має бути не більшою за $10^{18}\text{--}10^{19} \text{ см}^{-3}$. Значення r визначається співвідношенням $r \approx N^{-1/2}$, де $N \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ — поверхнева щільність домішкових іонів.

Якщо локальний запис інформації здійснюється сфокусованим УФ-випромінюванням із діаметром плями 1 мкм, об'єм комірки пам'яті складає 1 мкм, а кількість домішкових іонів у даній комірці 10^6 , то на оптимальній довжині випромінювання $\lambda = 450$ нм [5] потребується енергія:

$$E = h\nu_3 n \sim 4 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}. \quad (2)$$

Оптимальною довжиною хвилі зчитування є $\lambda_{3ч} \sim 1000$ нм [5]. Враховуючи коефіцієнт квантової ефективності випромінювання, будемо вважати, що 300 ква-

нтів ІЧ-опромінення викликають випромінювання одного кванта видимого світла. У такому разі для випромінювання $n \sim 1000$ квантів видимого діапазону необхідна енергія зчитування:

$$E_{зч} = \frac{n}{\eta} h\nu_{зч} = 6 \cdot 10^{-14} \text{ Дж}, \quad (3)$$

де $\eta = 0,003$ — квантовий вихід люмінесценції у лужноземельних сполуках при ІЧ стимуляції, $\nu_{зч}$ — частота ІЧ-опромінення за допомогою якого відбувається зчитування.

Енергія випромінювання люмінесценції з довжиною $\lambda = 600$ нм визначається виразом:

$$E_{випл} = nh\nu_{випл} = 3 \cdot 10^{-16} \text{ Дж}, \quad (4)$$

Світіння люмінесценції триває кілька наносекунд, і загальна потужність випромінювання складає $P_{випл} = 3 \cdot 10^{-7}$ Вт, що вимагає для реєстрації сигналу використовувати спеціально високочутливі фото-приймачі з низьким рівнем шумів.

Завадостійкість ФЛ запам'ятовуючого пристрою визначається стійкістю комірки пам'яті до фонового опромінення в ІЧ-області. Одним з основних джерел такого випромінювання є лампи денного світла. Їхня потужність світіння складає 10^9 Вт, а в перерахунку на площу комірки пам'яті в 1 мкм^2 це 10^{-9} Вт. Якщо врахувати, що інтенсивність випромінювання лампи з кольоровою температурою в 2800 К в ІЧ-області складає приблизно 1 % загальної інтенсивності, то вплив фону, зумовлений роботою ламп, відповідає дії ІЧ-лазера з довжиною й енергією імпульсу в 100 нс та 10^{-19} Дж відповідно. Зважаючи на те, що для зчитування потребується енергія в 10^{16} Дж, фонове освітлення не може змінити енергетичний стан комірки пам'яті.

Енергія запису має бути такою, щоб за час імпульсу запису всі домішкові атоми перейшли до збудженого стану. Енергію лазерного імпульсу, що забезпечує запис інформації, в такому разі можна записати у вигляді наступного співвідношення:

$$E_I = (kt_3) - 1E_I(D_{II}/d_E)^2, \quad (5)$$

де t_3 — довжина імпульсу; k — коефіцієнт пропускання системи оптичного запам'ятовуючого пристрою; D_{II} — діаметр пучка на виході лазера; d_E — розмір елементарного інформаційного елемента на поверхні шару носія; E_I — граничний рівень, при якому відбувається запис. Для шару SrS:Eu,Sm $E_I = E_3 \sim 10^{-19}$ Дж.

Нехай $D_{II} = 100 \text{ мкм}$, $d_H = 1 \text{ мкм}$, а пропускання оптичної системи $k = 0,75$. Потужність лазерного імпульсу, що використовується для запису інформації, ви-

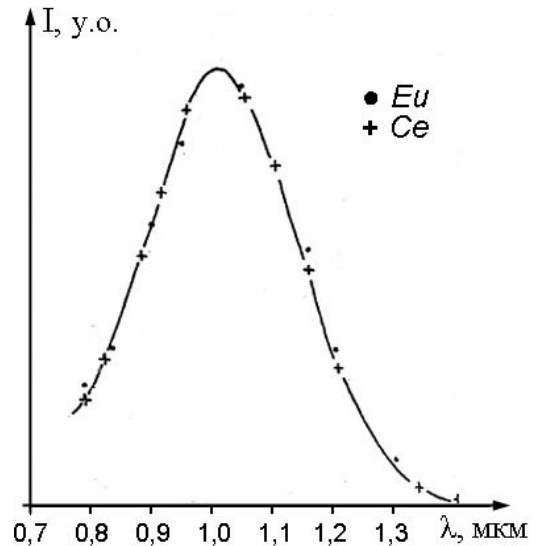


Рис. 2. Спектри стимуляції SrS-Eu,Sm та SrS-Ce,Sm

значається як співвідношення енергії та часу запису: $P_H = E_H / t_3$. У рамках дослідження, що було проведено в інституті (на комплексі ОМЗУ-2), час запису складав: $t_3 = 100$ нс [5], а отже, $P_H = 20$ мВт.

Переходи електронів у лужноземельних фосфорах до збудженого стану й назад на метастабільний рівень здійснюються за час ~ 10 нс [5, 6]. Було експериментально встановлено, що час рекомбінації іонів Eu^{3+} зі збудженого стану в основний складає 80 нс. Таким чином, зчитування інформації може здійснюватися лише за час рекомбінації іонів активатора. Слід зауважити, що час спаду ІЧ-стимульованої ФЛ для SrS у кілька разів менше ніж для CaS, тому для досягнення максимальної швидкодії бажано використовувати матеріали на основі сульфідів стронцію.

Таким чином, було показано, що унікальні властивості лужноземельних матеріалів з ефектом електронного захоплення дозволяють реалізувати запис інформації з високими показниками завадостійкості, щільності та швидкості запису й зчитування, а також із майже необмеженою кількістю циклів перезапису. Єдиним недоліком запропонованого принципу оптичного запису виявилось часткове стирання записаної інформації при кожному циклі зчитування, що в даному випадку є неусувним навіть із загальних міркувань.

Дослідження кінетики стимульованої ФЛ у CaS:Eu,Sm із метою виявлення максимальної швидкості зчитування в даному реєстраційному середовищі показало, що її інтенсивність при збудженні імпульсами тривалості ~ 20 мкс падає за експотенційним законом із часом затухання порядку 10^{-8} с. У той же час при збудженні іонів Eu^{2+} та Sm^{3+} більш короткими імпульсами ~ 50 нс, на початковій стадії спостерігається ріст інтенсивності стимульованої ФЛ протягом 100–150 нс. Потім відбувається затухання ФЛ із постійною часу 10^{-7} – 10^{-8} с. При повному спостереженні кінетики затухання спостерігається також ділянка кривої з постійною часу 10^{-4} с. Загальна тривалість світіння становить декілька секунд. Тим не менш, затухання люмінесценції за експотенційним рівнем є цілком достатнім для зчитування інформації на швидкості CD та DVD-приводів.

Принципи багат шарового фотолюмінесцентного запису

У випадку зчитування інформації з багат шарового диска схема пристрою зчитування залишається такою, як і для звичайного оптичного привода, виникає лише потреба руху лінзи об'єктива вздовж осі z (у межах ~ 1 мм), перпендикулярної до поверхні носія. Для точного фокусування лазерного світла на піті оптична схема має запобігати негативному ефекту дефектів лінзи. Було запропоновано використовувати асферичні платівки, які компенсують негативний вплив сферичної аберації, повздовжньої аберації та коми. Для двоопуклої лінзи Бурча з радіусом кривини p і радіусом діафрагми r фокусна відстань асферичної платівки для першої поверхні лінзи складає $r^4 / ((8p^3)(3/2)^2)$, а асферичної платівки для другої поверхні — $r^4 / ((8p^3)(11/6)^2)$. Застосування такого об'єктива в телескопічній системі Галілея, як показали дослідження, дало значну компенсацію сферичної та позаосьових аберацій для світла різних довжин хвиль при зчитуванні інформації з носія, проміжок між інформаційними шарами якого складав 1,2 мм.

Структура багатошарового ФЛ-диска складається з підкладки S , певної кількості інформаційних шарів $F_1 - F_n$, розділених проміжними шарами $I_1 - I_{n-1}$ та захисного покриття. Товщина підкладки може бути від 10-ти до 200-т мкм, товщина проміжного шару від 50-ти до 100-а мкм, товщина інформаційного шару від 0,5 до 3-х мкм. Розміри такого диска для забезпечення сумісності нових приладів зчитування та запису з попередніми форматами оптичних носіїв мають бути аналогічними розмірам CD- та DVD-дисків: товщина — 1,2 мм, діаметр — 120 мм, діаметр центрального отвору — 15 мм, зовнішній та внутрішній діаметри зони запису — 116 мм та 50 мм відповідно; структура даних кожного інформаційного шару ФЛ багатошарового диска (FMD-диска) також подібна структурі даних на робочій поверхні компакт-диска. Довжина піта ФЛ-носія, як і звичайного компакт-диска є величиною інформаційною, такою, що відображає довжину послідовності «одиниць» двійкового коду, діапазон значень довжини піта становить від 0,83 до 3,04 мкм. Але інші параметри пітів, на відміну від компакт-дисків, а саме глибина й ширина пітів, можуть бути збільшені для підвищення обсягу ФЛ-матеріалу в зоні зчитування, що необхідно для збільшення інтенсивності сигналу. Як показали дослідження, глибина пітів на підкладці ФЛ-носія може бути збільшена до 10-ти разів (зі 120-ти нм до 1000-і нм), а ширина до 0,8–0,9 мкм із 0,55 мкм. У цілому можливо збільшити обсяг піта на ФЛ-носії порівняно зі стандартним компакт-диском у 10–12 разів.

У FMD-диску інформаційні шари розділені проміжними, складаючи разом структуру типу «сандвіч». Слід зауважити, що товщина проміжних шарів d_I є в кілька разів більшою за товщину інформаційних шарів d_F . Це обмежує максимальну ємність диска, але є необхідним для зменшення рівня перехресних завад, що виникають при зчитуванні інформації з багатошарового носія. Промінь, що фокусується на відбиваючому шарі компакт-диска проходить через шар підкладки, виготовленої з полікарбонату з коефіцієнтом заломлення 1,6, тому значення кута фокусування змінюється з 54° на 34° . На поверхні підкладки, як і на поверхні металізованого відбиваючого шару з'являються плями сфокусованого лазерного випромінювання, діаметром 1 мкм та 0,8 мм відповідно. У випадку багатошарового диска такі зони засвітки будуть формуватися на кожному інформаційному шарі, а не лише на тому шарі, де сфокусовано лазерний промінь (надалі шар зчитування). Інтенсивність люмінесценції кожного піта буде меншою за інтенсивність люмінесценції піта, інформація якого зчитується, через те що лазерне світло не є сфокусованим на цих шарах і, відповідно, має меншу ефективність. Але загальна кількість засвічених пітів буде тим більшою, чим далі розташований шар від границі підкладки. У випадку наявності значної кількості шарів корисний сигнал від піта, що зчитується, буде меншим загального сигналу від інших інформаційних шарів.

Розглянемо фрагмент FMD-носія, що включає 2 шари (шар зчитування F_n та сусідній F_{n-1}) і незначну частину площі диска, і проведемо розрахунок щодо розмірів діаметра зони засвітки на сусідньому до шару зчитування шарі. Нехай, як і у випадку компакт-диска діаметр плями сфокусованого лазерного випромінювання $R_0 = 0,5$ мкм, а кут фокусування $\alpha = 34^\circ$. Тоді діаметр зони засвітки для мінімального із запропонованих значень товщини проміжного шару ($d_I = 50$ мкм) дорівнює:

$$R_{+1} = R_0 + d_I \cdot \operatorname{tg}(\alpha/2) \approx 16 \text{ мкм.} \quad (6)$$

Якщо розміри пітів та їхнє розташування відповідають стандартам компакт-диска, то на площі $S_1 = 12 \text{ мкм}^2$ знаходиться в середньому один піт. Відповідно зона засвітки сусіднього шару буде містити в собі в середньому $n = \pi \cdot (R_1)^2 / S_1 = 67$ пітів. Ця кількість є достатньо великою, для того щоб сумарний рівень паразитного люмінесцентного сигналу був незмінним у межах одного піта. Останнє дозволить виділити корисний сигнал, що є змінним, навіть за умови, що його рівень буде в кілька разів нижчим за рівень паразитного сигналу.

Але, як показує більш детальний аналіз у загальному випадку значення I_N^Σ буде змінним навіть при достатній товщині проміжних шарів. Розглянемо такі випадки та запобіжні заходи, що дозволили би знешкодити їхній негативний вплив на процес зчитування.

Одна із причин того, що інтенсивність шуму I_N^Σ не утримується на постійному рівні полягає в тому, що інтенсивність засвітки шарів, розташованих нижче шару зчитування, буде різною в залежності від того, чи сфокусовано промінь на люмінесцентному піті, чи на прозорому проміжку між пітами шару зчитування F_n . Насправді, люмінесцентний матеріал може бути підібраний із рівнем поглинання набагато меншим ніж 100 %. Розглянемо випадок десятишарового люмінесцентного диска з люмінесцентним матеріалом, що має рівень поглинання 10 %.

Нехай інформація зчитується з верхнього інформаційного шару F_1 , вплив поглинання люмінесцентної речовини на рівень флуктуації сумарного паразитного сигналу I_N^Σ при цьому буде найбільшим. Значення коефіцієнта поглинання шарів, на яких не сфокусовано промінь k_a^1 , є добутком коефіцієнта поглинання одного піта $k_a^p = 10 \%$ та площі, що займають піти на поверхні інформаційного шару $S_p \approx 18,7 \%$:

$$k_a^1 = k_a^p \cdot S_p = 1,87 \%, \quad (7)$$

відповідно коефіцієнт пропускання шару, що не є шаром зчитування, становить: $k_t^1 \approx 98 \%$. Сумарний паразитний сигнал складає:

$$I_N^\Sigma = \sum_{n=1}^9 18,7 \% \cdot I_S \cdot (98 \%)^{n-1} = 1,55 \cdot I_S . \quad (8)$$

Якщо ж промінь, що сфокусовано на люмінесцентному піті, та площа плями сфокусованого світла менше або дорівнює площі піта, тоді:

$$I_N^\Sigma = \sum_{n=1}^9 18,7 \% \cdot I_S \cdot (90 \%)^n (98 \%)^{n-1} = 0,97 \cdot I_S . \quad (9)$$

Отже максимальне значення $\Delta I_N^\Sigma = 2,98 I_S - 1,3 I_S = 0,58 I_S$. Це означає, що вже для десяти шарів відношення сигнал–шум набуває критичного значення: $\text{SNR} < 2:1$.

SNR для FMD-носія може бути збільшене за рахунок зміни структури даних інформаційних шарів FMD-носія

При організації структури даних як на CD- та DVD-носіях довжина пітів b і довжина проміжків між пітами d змінюється в одних межах (для CD це розмір від 0,9 до 3,3 мкм). Фотоелектрична система реєстрації сигналу фіксує переходи сфокусованого променя з пітів на проміжки між пітами, та декодує сигнал як двійкові послідовності. Це послідовності одиниць у тому випадку, коли сигнал сфокусовано на піті, та послідовність нулів, коли сигнал сфокусовано на проміжку між пітами. Для FMD-носія можна запропонувати кодування інформації в дещо інший спосіб. Довжина пітів має бути незмінною, піти при такій організації даних лише фіксують перехід послідовності одиниць до послідовності нулів та навпаки, а інформація цілком кодується значеннями довжини проміжків між пітами d , що є змінною величиною. Площа поверхні піта є набагато меншою за площу плями лазерного світла, сфокусованого на піті. Нехай запис інформації здійснюється на довжині хвилі 405 нм (як в DVD-приводах), а зчитування на довжині хвилі 780 нм (як у CD-приводах). Піти займають площу $0,07 \text{ мкм}^2$, що складає 11 % від $0,64 \text{ мкм}^2$ плями сфокусованого лазерного світла. Відстань проміжку між пітами відповідає такому для CD-носіїв: 0,9–3,3 мкм, а отже, піти займають 1,5 % загальної площі інформаційного шару. Якщо коефіцієнт поглинання люмінесцентної речовини складає 10 %, то коефіцієнт пропускання одного піта $k_t^p = 100 \% - 1,5 \% = 98,5 \%$, а коефіцієнт пропускання шару, що не є шаром зчитування, — $k_t^1 = 100 \% - 0,15 \% = 99,85 \%$. У такому разі інтенсивність сигналу зчитування для двадцятишарового носія, з верхнього інформаційного шару якого зчитується інформація, складає:

$$I_N^\Sigma = \sum_{i=1}^{19} 1,5 \% \cdot I_S \cdot (99,85 \%)^{n-1} = 0,296 \cdot I_S, \quad (10)$$

якщо промінь сфокусовано на проміжку між пітами, і

$$I_N^\Sigma = \sum_{n=1}^{19} 1,5 \% \cdot I_S \cdot (98,9 \%)^n (99,85 \%)^{n-1} = 0,252 \cdot I_S, \quad (11)$$

якщо промінь сфокусовано на піті. А отже, $\Delta I_N^\Sigma = 0,296 I_S - 0,252 I_S = 0,044 I_S$, і найменше відношення сигнал–шум при такій структурі даних для двадцятишарового носія — $\text{SNR} = (0,296 I_S)/(0,044 I_S) \approx 6,7$. Таке значення сигнал–шум є цілком прийнятним, і навіть дає можливість подальшого збільшення кількості шарів.

Іншою проблемою є зчитування інформації із зовнішньої області, що розташована біля зовнішнього чи внутрішнього краю диска. У такому разі область засвічена розфокусованим лазерним світлом; на шарах, що не є шарами зчитування, буде частково виходити за межі зони запису. Це призведе до зменшення попередньо обрахованої сумарної інтенсивності паразитного сигналу й не дозволить виділити корисний сигнал. Запропонованим рішенням цієї проблеми є створення на кожному інформаційному шарі внутрішньої та зовнішньої периферійних зон. У межах цих зон мають бути сформовані доріжки подібні до інформаційних. Внут-

рішня та зовнішня периферійні зони не несуть у собі інформаційних блоків, але мають давати люмінесцентний сигнал рівний за значенням тому, що дає інформаційна область шару.

Ширина периферійних зон може бути обрахована наступним чином. Нехай інформація зчитується із крайньої зовнішньої доріжки інформаційного шару F_{20} двадцятишарового FMD-носія. При цьому пляма не сфокусованого лазерного світла на шарі I_1 є найбільшою. Мінімальна ширина периферійної зони L_{pz}^{\min} , як зовнішньої так і внутрішньої, у такому разі обраховується як різниця радіусів зон за світки на шарах F_1 та F_{20} . Якщо товщина проміжного шару $D_i \geq 100$ мкм, а інформаційного $D_f \geq 3$ мкм, то відстань між шарами F_1 і F_{20} дорівнює: $h = (n - 2) \cdot D_f + (n - 1) \cdot D_i = 18 \cdot 3 + 19 \cdot 100 = 1954$ мкм. Ширина периферійної зони $L_{pz}^{\min} = R - r = h \cdot \text{tg}(\alpha) - r = 1954 \cdot \text{tg}(17^\circ) - 0,47 \approx 0,6$ мм. Така величина периферійної зони не є значною, загальна площа, яку будуть займати зовнішня та внутрішня периферійні зони становитиме:

$$S_{pz} = (\pi R_0^2 - \pi(R_0 - L_{pz}^{\min})^2) + (\pi(R_i + L_{pz}^{\min})^2 - \pi R_i^2) \approx 436 + 190 = 626 \text{ мм}^2, \quad (12)$$

де R_0 та R_i — внутрішній та зовнішній радіуси зони запису. Загальна площа зони запису складає:

$$S_{pz} = \pi R_0^2 - \pi R_i^2 = 34,419 \text{ мм}^2, \quad (13)$$

а отже, площа периферійних зон займає лише 1,8 % зони запису і їхня наявність не вносить значних обмежень у загальну інформаційну ємність FMD-носія.

Також слід зауважити, що шари носіїв з одноразовим і багаторазовим записом мають нести структуру, подібну до структури периферійних зон диска. При записі даних структура даних зміниться, але сумарний рівень люмінесцентного сигналу інформаційного шару носія залишиться постійним.

Використання піразолінових барвників для побудови багатошарових фотолюмінесцентних дисків

У результаті досліджень запису було запропоновано використовувати для надійного одноразового запису органічні барвники денного світла, що мають досить широку смугу поглинання, в діапазоні якої можливе збудження барвника світлом ультрафіолетового лазера, або лазером видимого діапазону (здебільше для частини спектра 400–500 нм) [7, 8] без домішок рідкоземельних елементів.

Зокрема було синтезовано композитне реєструвальне середовище на основі піразолінового барвника, білого цеоліту й акрилового УФ-лаку.

Перший етап нашого дослідження складався з вивчення люмінесцентних властивостей оранжево-червоного барвника, який відноситься до класу денних люмінесцентних барвників на основі піразолінів (з іонної групи $+NCH_3$). Використання в суміші 3-метоксибензантропа дає таку яскравість світіння, що значно перевершує яскравість світіння інших барвників цього класу. Головний пік поглинання

для цього барвника локалізується на довжині хвилі $\lambda = 515$ (465–545) нм, а головний пік люмінесценції — при $\lambda = 600$ (575–645) нм, і відповідно стоксовий зсув складає приблизно $\Delta\lambda = 85$ нм.

При додаванні такого барвника до лаку фіксувалося люмінесцентне світіння у випадку опромінення його світлом ртутної лампи з довжиною хвилі 365 нм. Головний пік люмінесценції виявляється на довжині хвилі $\lambda = 618$ (600–644) нм, при додатковому опроміненні зразка світлом інфрачервоного лазера з довжиною $\lambda = 940$ нм інтенсивність ФЛ збільшується на 11 %, що, на жаль, недостатньо для надійного люмінесцентного запису.

З метою збільшення інтенсивності світіння до барвника був доданий цеоліт, характерною рисою якого є субмікронні пори. Унаслідок цього відбулося збільшення яскравості світіння на 33 %, і з'явилися додаткові максимуми на довжинах хвиль $\lambda = 560$ нм і $\lambda = 660$ нм. Головний пік люмінесценції спостерігався на довжині хвилі $\lambda = 622$ (602–635) нм. При додатковому опроміненні зразка світлом інфрачервоного лазера з довжиною $\lambda = 940$ нм інтенсивність ФЛ практично не змінилася, але зник один з додаткових максимумів ($\lambda = 560$ нм), що, однак, навряд чи можна використовувати для люмінесцентного запису, у зв'язку з його малою амплітудою.

Третім проведеним етапом стало додавання до оранжево-червоного барвника із цеолітом прозорого лаку на основі акрилу «Rengolux 3203-015 clear», що застигає при опроміненні УФ-світлом на довжині хвилі $\lambda < 260$ нм і зазвичай використовується як захисне покриття для компакт-дисків. У цьому випадку люмінесцентний спектр має складну структуру, а саме з'являються максимуми на довжинах хвиль $\lambda = 520$ нм, $\lambda = 558$ нм, $\lambda = 602$ нм, $\lambda = 649$ нм. Головний пік люмінесценції спостерігається на довжині хвилі $\lambda = 602$ (590–612) нм. Його інтенсивність при опроміненні плівки світлом інфрачервоного лазера, з довжиною хвилі $\lambda = 940$ нм, зменшується в 2,5 рази. При цьому структура максимумів люмінесценції на довжинах хвиль більше 550-ти нм цілком нівелюється. Очевидно, що створення таких плівкових структур дозволить робити як люмінесцентний запис інформації, так і захист носіїв шляхом додаткового опромінення захисного шару компакт-диска імпульсами різної довжини, нанесенням штриха-коду лазерним методом.

Збільшення інтенсивності ФЛ-світіння плівки барвника при додаванні до барвника цеоліту можна пояснити, що цеоліт, який має пористу структуру, захоплює барвник у свої субмікронні пори, створюючи, таким чином, субмікронні кластери барвника. А для наночастинок квантовий вихід ФЛ зростає згідно закону:

$$\eta = 1/(1 + \beta D^2), \quad (14)$$

де η — квантовий люмінесцентний вихід при опроміненні наночастинок; β — константа; D — діаметр однієї наночастинки. Таким чином, зменшення розміру частинки приводить до збільшення інтенсивності світіння всього зразка. У термінах атомної фізики причиною збільшення люмінесценції являється поява кластерів у порах цеоліту, яка приводить до виникнення квантово-розмірних ефектів, що змінює енергетичну молекулярну структуру барвника. Це, у свою чергу, спонукає центр випромінювання більш інтенсивно взаємодіяти з основними компонентами

барвника; останнє приводить до того, що частина заборонених переходів стає частково дозволеними [7–9]. Очевидно, що крім збільшення інтенсивності люмінесценції, це може привести й до появи додаткових максимумів, що видно з експериментальних результатів. Збільшення інтенсивності поглинання також пов'язано з тим, що заборонені переходи при додаванні цеоліту стають частково дозволеними. При поглинанні світла оранжево-червоним барвником велика частина молекул виявляються в збудженому стані, що перешкоджає подальшому поглинанню квантів світла, в результаті чого зменшується коефіцієнт поглинання світла зразком. При додаванні цеоліту до барвника додаткові переходи стають дозволеними, і збуджені молекули релаксують на нижні енергетичні рівні, а відповідно поглинання збільшується до максимально можливої величини для оранжево-червоного барвника.

Стирання одного з максимумів внаслідок опромінення зразка світлом інфрачервоного лазера з довжиною хвилі $\lambda = 940$ нм можна пояснити частковим порушенням пористої структури цеоліту, появою хімічних зв'язків між молекулами барвника та цеоліту.

При додаванні до суміші ультрафіолетового лаку в структурі люмінесцентного спектра відбуваються додаткові зміни. Міжмолекулярні взаємодії барвника й лаку можна розділити на універсальні й специфічні. Універсальні взаємодії зв'язані з колективним впливом усієї сукупності молекул лаку на молекули розчиненого барвника, до них відносяться вандерваальсівські сили. Два стани молекули барвника, основне й збуджене, змінюються на величину енергії взаємодії з оточенням, а через те, що відповідно до принципу Франка–Кондона, електронні переходи відбуваються зі швидкостями більшими за швидкості руху ядер у молекулах, структура енергетичних рівнів молекули в розчиннику стає чотирьохрівневою. Із цим пов'язана поява додаткових максимумів і зсув спектра в короткохвильову область.

Специфічні взаємодії відбуваються між декількома сусідніми молекулами, у даному випадку обумовлені водневими зв'язками. Спектральні зміни тут зв'язані з $\pi\pi^*$ -переходами, при яких молекула в збудженому стані утворює більш міцні водневі зв'язки, це призводить до довгохвильового зсуву спектра люмінесценції, що частково компенсує короткохвильовий зсув, пов'язаний з універсальною взаємодією. Те, що для суміші характерні саме $\pi\pi^*$ -переходи підтверджує й факт незначного довгохвильового зсуву її спектра поглинання. Нівелювання структури максимумів люмінесценції для $\lambda = 550$ нм при опроміненні зразка світлом інфрачервоного лазера з довжиною $\lambda = 940$ нм можна пояснити появою хімічних зв'язків лаку з барвником.

Сферою наших подальших досліджень стали спектри люмінесценції розчинів оранжево-червоного барвника різного ступеню очистки в толуолі (10 мл толуолу та 10^{-4} моль/л барвника) з добавкою полістиролу чи поліметилметакрилату (див. табл.) при опроміненні лазерним світлом на довжині $\lambda = 337$ нм.

Експерименти проводились на комплексі КСВУ-12 і включали в себе вимірювання спектрів люмінесценції в діапазоні від 370-ти до 1000-ї нм із кроком у 0,5 нм, вимірювання спектра в автоматизованому режимі в кожному випадку проходили перевірку вимірюванням у ручному режимі (із кроком 10 нм).

Класифікація композитних піразолінових барвників

Барвник 5 % домішки	Базовий піразоліновий УФ-барвник	Барвник оранжево-червоний високого ступеню очистки
Поліметілметакрилат	53SM	59HM
Полістирол	53SC	59HC
–		59M

Найбільш цікаві результати були отримані для розчину 59HM. За умови додавання до розчину УФ-лаку «Rengolux», як можна побачити на рис. 3, опромінення зразка світлом інфрачервоного лазера на довжині хвилі 940 нм значно (в 2–3 рази) зменшує інтенсивність люмінесценції в достатньо широкому спектральному діапазоні (520–720 нм), що дає можливість надійного люмінесцентного запису шляхом знебарвлювання. Також є можливість використовувати даний розчин без додавання УФ-лаку, в такому випадку після опромінення зразка люмінесценція зменшується в 2 рази для діапазону 520–950 нм, а також нівелюється пік на довжині хвилі 873 нм (зменшення люмінесценції в 3–8 разів у діапазоні 850–890 нм). Для розчину 59HC зменшення люмінесценції в 3–6 разів внаслідок опромінення зразка ІЧ-світлом спостерігалось по всьому діапазону 370–1000 нм, але квантовий вихід для частини спектра 750–1000 нм був надто малим для надійного люмінесцентного зчитування. Опромінення зразка на основі розчину 59HM із домішками цеоліту навпаки збільшило значення квантового виходу люмінесценції. Імовірно, що це пов'язано з термічним впливом ІЧ лазерного опромінення, що призвів до більш ефективного проникнення барвника в пори цеоліту. Збільшення люмінесценції, було частково знівелювано знебарвленням суміші, і максимальне значення збільшення люмінесценції сягає значення лише в 1,5 рази, що є недостатнім для надійного запису.

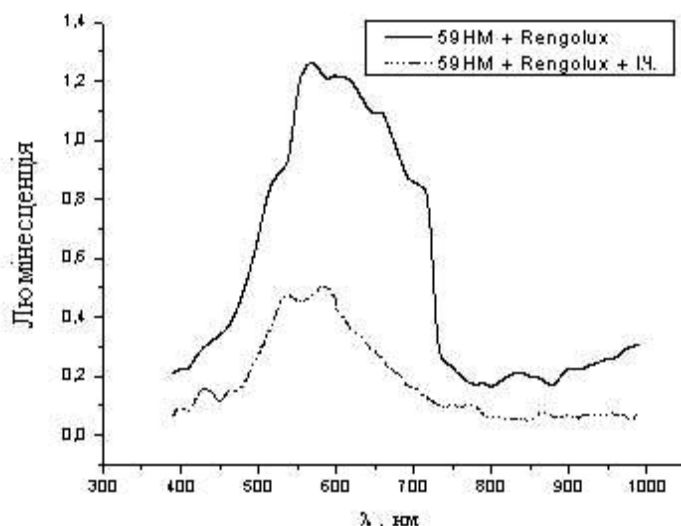


Рис. 3. Спектр ФЛ піразолінового барвника 59HM із додаванням УФ-лаку

Зважаючи на те, що довжина імпульсу зонduючого сигналу CD-привода складає 100 нс, необхідно, щоб час релаксації барвника τ_1 був меншим 100 нс. Характеристики розглянутих у роботі композитних піразолінових барвників задовольняють даній вимозі. Експериментальні дослідження, під час яких барвники опромінювалися імпульсами лазерного світла довжиною $\tau_i = 10$ нс на довжині хвилі $\lambda = 337$ нм, показали, що для даного класу матеріалів час повної релаксації складає $\tau_1 = 60 \dots 90$ нс, час релаксації по рівню $1/e^2$ $\tau_1^e = 30 \dots 60$ нс (рис. 4, 5). Найкращі результати були отримані для барвників із домішками цеоліту (рис. 5), час релаксації по рівню $1/e^2$ для яких був найменшим $\tau_1^e = 30$ нс. Залежність ФЛ-відгуку від часу в цьому випадку має більш складну структуру, вона складається з релаксаційної компоненти барвника, що входить у матрицю цеоліту й характеризується часом релаксації $\tau_1^{(1)}$, та компоненти барвника, що не входить у пори цеоліту $\tau_1^{(2)}$. Для барвника 59НМ $\tau_1^{(1)} = 10$ нс і в 5 разів менше $\tau_1^{(2)}$, для барвника 59М $\tau_1^{(1)} = 14$ нс і $\tau_1^{(2)} \approx 4 \cdot \tau_1^{(1)}$. Як показали експерименти, збільшити рівень заповнення пор цеоліту барвником (і відповідно зменшити τ_1 до 10...15 нс) можна завдяки лазерному відпалу матеріалу [7, 10].

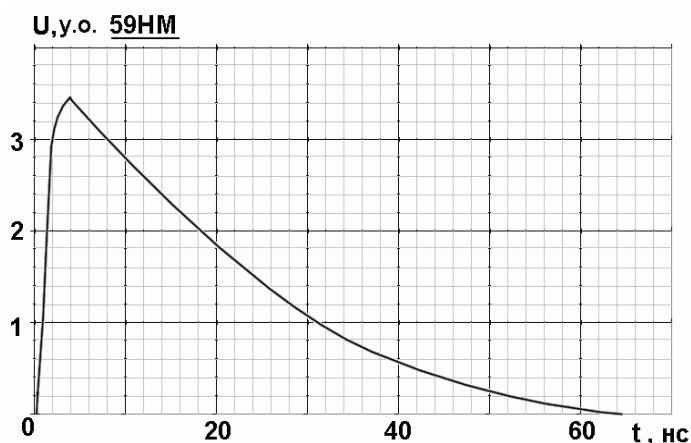


Рис. 4. Кінетика ФЛ піразолінового барвника 59НМ

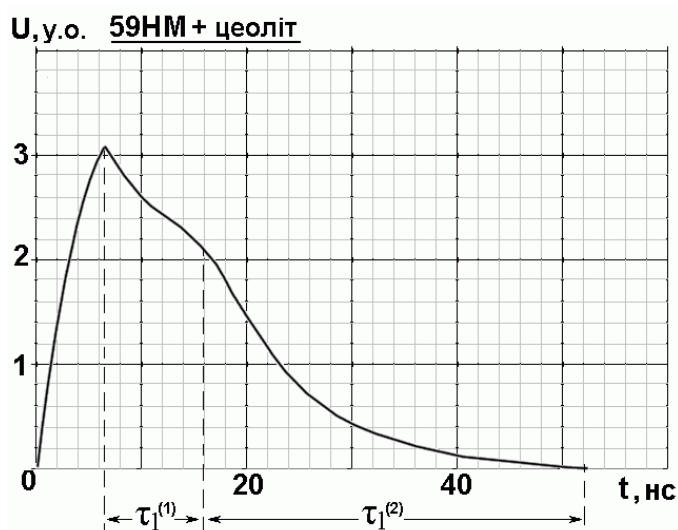


Рис. 5. Кінетика ФЛ піразолінового барвника 59НМ з домішками цеоліту

Висновки

1. Матеріали з ефектом електронного захоплення, створені на основі сульфідів лужноземельних металів із домішками рідкісноземельних іонів, при побудові багатошарових ФЛ-носіїв можуть бути використані як ефективні реверсивні середовища. Єдиним суттєвим недоліком даного підходу є те, що записана інформація частково стирається при зчитуванні.

2. Побудова багатошарових ФЛ-носіїв вимагає внесення змін як до структури інформаційних шарів (кодування інформації лише проміжками між пітами, периферійні зони тощо), так і до оптико-механічної схеми пристрою зчитування (використання асферичних лінз, системи Галілея).

3. Органічні піразолінові барвники характеризуються: високим квантовим виходом і широким спектром ФЛ (60–70 %), високою фоточутливістю барвника до опромінення сфокусованим лазерним ІЧ-світлом і стабільністю оптичних характеристик барвника як перед, так і після опромінення лазером. Таким чином, даний клас матеріалів може бути рекомендованим як реєструвальне середовище багатошарових ФЛ-носіїв із одноразовим записом.

1. Пат. 6071671 США, МКИ G11B 007/24; G11B 007/22; G11B 007/00 Fluorescent Optical Memory // Glushko; Boris Alexey (Ashdod, IL); Levich; Eugene Boris (Bamat Aviv, IL); OMD Devices LLC (Wilimington, DE) Appl. — № 944402; Заявл. 06.10.97; Опубл. 06.06.02; НКИ 430/270.11, 270.15, 139, 321, 945, 369/275.3, 284, 288, 428/64. — 427 с.

2. Пат. 6039898 США. МКИ B29D 011/00. Optical Memory Device and a Method for Manufacturing Thereof / Glushko Boris (Ashdod, IL); O.M.D. Optical Memory Device, Ltd. — N 956052; Заявл. 22.10.1997; Опубл. 21.03.2000; НКИ 264/1.33.

3. *Min Gu, Jose Omar Amistoso, Akiko Toriumi, Masashiro Irie, Satoshi Kawata.* Effect of Saturable Response to Two-Photon Absorption on the Readout Signal Level of Three-Dimensional Bit Optical Data Storage in Photochromic Polymer // Appl. Phys. Lett. — 2001. — N 2. — P. 148–150.

4. *Yamasaki K, Juodkazis S., Watanabe M., Sun H.-B., Matsuo S., Misawa H.* Recording by Microexplosion and Two-Photon Reading of Three-Dimensional Optical Memory in Polymethylmethacrylate Films // Appl. Phys. Lett. — 1999. — N 8. — P. 1000–1002.

5. *Зименко В.И.* Физико-технические основы создания элементов вычислительной техники на основе многокомпонентных слоистых систем: Дисс. ... докт. техн. наук: 05.13.05. — К., 1994. — 356 с.

6. *Wei Chen.* Ramaswami Sammynaiken and Yining Huang Photoluminescence and Photostimulated Luminescence of Tb³⁺ and Eu³⁺ in Zeolite-Y // Appl. Phys. Lett. — 2000. — Vol. 88, N 3. — С. 1424–1431.

7. *Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М.* Препаративная химия органических люминофоров. — Харьков, 1997. — С. 185.

8. *Беляк Е.В., Кравец В.Г., Крючин А.А., Косско И.А., Погодина А.А.* Использование красителей с люминесцентным откликом для создания регистрирующих сред и защиты компакт-дисков // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 2002. — Т. 4, № 3. — С. 15–22.

9. Пат. України 66954. МПК⁶ G11 В7/24. Спосіб захисту компакт-дисків з використанням люмінесцентного захисного шару / Кравець В.Г., Пригун О.В., Беляк Є.В., Крючин А.А. (Україна); Опубл. 2004; Бюл. № 6.

10. *Кравець В.Г., Беляк Е.В., Крючин А.А., Петров В.В., Шериуков В.М., Яцук В.П., Пригодюк О.А.* Регистрация информации на эффекте двухфотонного поглощения в пленках пиразолиновых красителей // Реєстрація, зберігання і оброб. даних. — 2006. — Т. 8, № 4. — С. 3–12.

Надійшла до редакції 27.04.2007