

文章编号: 0258-7025(2002)11-0972-03

光致聚合物材料中引发剂浓度的优化和 全息存储性能研究

姚华文, 黄明举, 陈仲裕, 侯立松, 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

提要 报道了一种新型的对绿光敏感的光致聚合物材料。该材料以丙烯酰胺为单体, 由光引发剂、共引发剂、成膜物等组成。本材料记录的全息图衍射效率可达 50% 以上, 对材料中染料浓度的优化实验发现其有一个最佳值。在光聚物介质上能够记录信噪比较高的图像。说明该材料适合于大容量体全息存储。

关键词 光致聚合物, 衍射效率, 全息存储

中图分类号 TP 333.4+2 文献标识码 A

Optimization of Acrylamide-based Photopolymer and Its Holographic Character Investigation

YAO Hua-wen, HUANG Ming-ju, CHEN Zhong-yu, HOU Li-song, GAN Fu-xi

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract A new acrylamide-based photopolymer sensitive to green light is reported in this paper. This material is composed of monomer, crosslinker, photoinitiator, coinitiator, and polymeric film-forming binder. Holographic diffraction efficiency as high as 50% can be attained. The best dye concentration is got by optimization of material's composition. A hologram can be stored in this photopolymer and the image can be reconstructed clearly. So this photopolymer is promising to high-density holographic recording.

Key words photopolymer, diffraction efficiency, holographic recording

1 引 言

光全息存储是一种既能并行读/写, 提高数据传输速率, 又能增大存储容量的海量存储技术, 具有高存储容量、非常高的数据传输速率和很快的存取时间以及高的冗余度等优点, 能够解决磁存储技术固有的容量小、按位存取等缺点, 所以成为当今计算机存储技术发展的主导方向^[1]。全息技术的应用在很大程度上取决于是否有合适的材料。光致聚合物材料因其具有噪声小, 不需要后湿化学处理工艺及对环境有很强的抵抗性等使其成为近年研究的热点, 已经有几种光聚物作为光全息存储材料^[2~4]。一般光致聚合物材料由单体、光引发剂、粘结剂等组

成。丙烯酰胺因为能够光聚合, 所以使用较广泛。亚甲基双丙烯酰胺能够加速光聚合, 当丙烯酰胺聚合形成空间链, 亚甲基双丙烯酰胺与这些空间链发生交连, 形成一种透明且固态的共聚物。所以将其掺杂在系统中, 材料的光聚合性能有显著改善, 衍射效率也大大提高^{5]}。

我们制备了一种用 Ar⁺ 激光器作为记录光源的以丙烯酰胺为单体, 赤藓红 B 和三乙醇胺作为引发剂, 聚乙烯醇为粘结剂, 掺杂亚甲基双丙烯酰胺的光致聚合物。通过测量材料衍射效率优化了材料的组份, 最后利用所制得的材料进行了简单的光全息存储实验, 取得了较理想的效果。

收稿日期 2001-08-28; 收到修改稿日期 2001-11-30

基金项目: 中国科学院上海光学精密机械研究所知识创新增长点课题。

作者简介: 姚华文(1975—)男, 浙江杭州人, 中国科学院上海光学精密机械研究所在读博士研究生, 主要从事光存储材料研究。E-mail: yaohuawen@263.net

2 实验

2.1 材料制备过程

所有的试剂都直接采用所能得到的最好级别,所有的样品都是在普通实验室条件下制备(22℃,相对湿度 $\approx 40\% \sim 60\%$)。本实验所制备的光聚物以丙烯酸酰胺(AA,化学纯)为单体,赤藓红 B ErB,含量不少于80%)为光引发剂,三乙醇胺(TEA,分析纯)为共引发剂,以亚甲基双丙烯酸酰胺(BAA,化学纯)为交联剂,成膜物为聚乙烯醇(PVA,分子量 ≈ 1750)。将各组分按一定比例均匀混合后制备成溶胶,取出5 ml溶液,倒在6.7 cm \times 6.7 cm的平板玻璃上,将玻璃板在暗室中放置36~48 h,样品固化后得到的薄膜厚度约为150 μm 。

2.2 实验光路

本实验中所用的光路如图1所示。 Ar^+ 激光器发射出514 nm波长的激光,经分束器分束后形成两束光,光强比可以通过调节分束器来控制,控制的方式为:将激光器功率调至较大值,用一个光功率计分别测量每束光的功率,不断调整分束器使得两束光功率相等,这时光强比为1:1。这两束光经过反射后以相同的光程照射到材料上,在材料上相互干涉。用650 nm的半导体激光在样品的Bragg角入射进行再现。测量入射光和衍射光的强度,衍射效率由衍射光强度除以入射光强度计算得到。衍射像用CCD进行捕获。

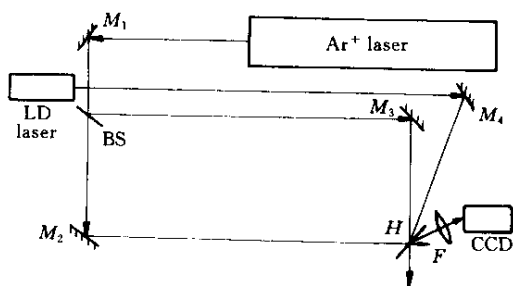


图1 实验光路简图

M :反射镜;BS:分束器; H :全息材料板;

CCD:电荷耦合器; F :滤镜

Fig.1 Schematic representation of the setup for the recording of grating

M : mirrors; BS: beam splitter; H : holographic plate;

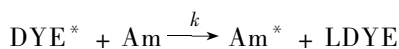
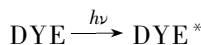
CCD: charge coupling device; F : spatial filter

3 结果和讨论

3.1 光聚物材料中光聚合化反应过程

当用波长为514 nm的光辐照材料时,便在材

料中发生一个光化学反应,染料吸收光后被激发到高能态,然后与共引发剂三乙醇胺发生电子转移反应,产生自由基而引起单体的聚合。光强高处发生聚合,暗处不发生聚合,并且聚合过程中,单体从暗处往光强高处迁移,导致折射率的不同,即光照处折射率高,暗处折射率低,于是形成折射率光栅。当折射率调制形成时,便会产生高衍射效率,而能量敏感度与聚合化速率有关^[6],曝光强度越大,聚合化速率越快。染料经过曝光,形成一种无色物质,因此光聚物材料经过充分的光照后会成为透明物质,所以是一种较理想的光记录介质。反应在聚乙烯醇薄膜中进行,并且假定聚乙烯醇并不参与反应。可能的光聚合机理如下:



其中,DYE为光引发剂,DYE*为光引发剂的激发态,LDYE为染料反应后形成的漂白产物,Am为胺,Am*为胺的激发态自由基,M为单体,P为聚合物, $h\nu$ 为一个入射光子的能量, k , k' 为反应常数。

3.2 光聚物材料的染料浓度优化

采用514 nm的 Ar^+ 激光作为光源是由所用的染料决定的,因为ErB的吸收峰位置在514 nm左右,因此激光的吸收效率较高。

由于激光器功率的提高,可以对不太敏感的材料进行曝光。本实验中所使用的曝光强度为32 mW/cm^2 ,远高于银卤化物材料的曝光强度。改变光聚物材料中染料的浓度以测试材料的衍射效率和灵敏度随染料浓度的变化关系。灵敏度表征了材料对入射光能的利用程度,材料感光量越高,其灵敏度越小。如图2,一开始,当增大染料的浓度,发现材料的灵敏度上升。从光聚合机理可以看出,随着染料浓度的升高,必然会有更多的染料分子吸收光子,染料的分子激发态越多,越容易激发三乙醇胺,从而使单体聚合的速率加快。但当染料浓度超过一定限度时,材料的灵敏度不但没有上升,反而下降,并且随染料浓度的升高,灵敏度下降较快。这可能是因为染料浓度上升后在样品中形成了染料的二聚体,使得实际参与光聚合化反应的染料分子反而下降。但是当染料参与光聚合化反应而被消耗后,生成的二聚体染料又会发生解聚,所以样品中的单体只要曝光时间足够长,能够充分聚合。但因为染料的解聚过程,从而影响了光聚合化反应速率。因此材料

的灵敏度降低,但材料的衍射效率不会发生太大的变化。所以样品中染料的浓度取 5×10^{-4} mol/L 比较合适。我们推测光聚合物中染料浓度高时发生二聚现象的依据是材料的吸收光谱。如图 3,当光聚合物中染料浓度较高时,在 485 ~ 520 nm 之间有一个很宽的吸收带,明显不同于低浓度时有一个明显的吸收峰,这与二聚现象的形成有关。由图中可以得到优化结果,即当染料浓度为 0.75×10^{-3} mol/L 时,所得材料具有较高衍射效率(可达 55%),并且灵敏度最高(为 50 mJ/cm^2)。

用一个 CCD 器件接收,然后由计算机捕获图像后显示。图 4 是衍射图像与原始图像的比较。本实验中使用的 CCD 的读出窗为 512×512 像素。

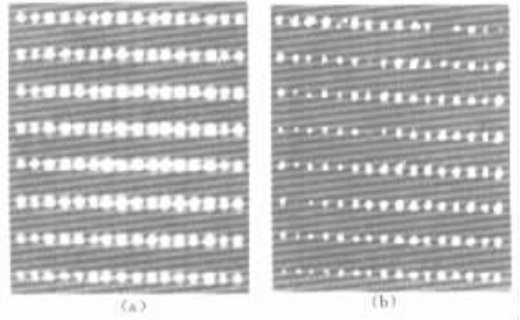


图 4 用 CCD 探测到的原始图像(a)与再现图像(b)
Fig.4 Original image (a) and reconstruction image (b) detected by CCD

图 4 中,原始图像像素尺寸为直径 0.5 mm,相邻像素点之间间隔 1 mm。再现像中各像素点清晰可见,但亮度很低,那是因为存储的是傅里叶全息图。光束经透镜会聚后光斑很小,所以只有一束光路采用透镜会聚,为了防止材料被激光烧坏,激光器的功率开到最小,即只有 1 mW,两束光的功率不等,所以得到的图像并非衍射效率很高。但我们所得到的较清晰的衍射像说明该光聚合物材料可以用来进行光全息存储。

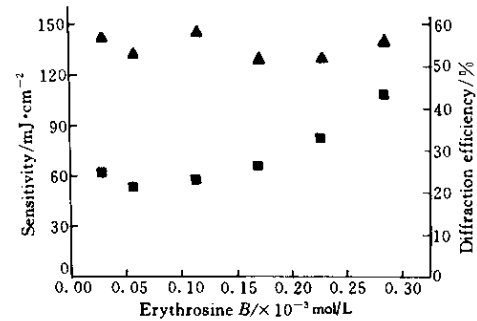


图 2 样品的衍射效率、灵敏度与染料浓度之间的关系
■ 样品灵敏度, ▲ 衍射效率
Fig.2 Relationship between diffraction efficiency and sensitivity to dye concentration
■ : sensitivity ; ▲ : diffraction efficiency of material

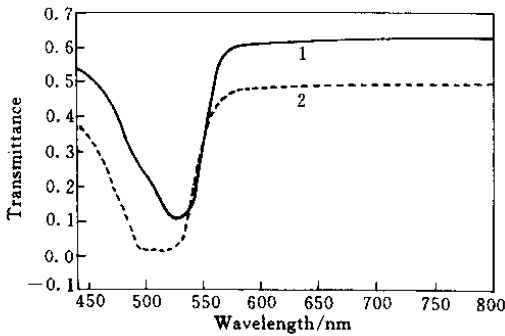


图 3 赤藓红浓度变化时材料的透过光谱图
曲线 1 为赤藓红浓度为 5×10^{-4} mol/L, 曲线 2 为 5×10^{-3} mol/L
Fig.3 Transmittance spectra of material when the concentration of ErB is changed
The curve 1 represents a concentration of 5×10^{-4} mol/L ;
The curve 2 represents a concentration of 5×10^{-3} mol/L

3.3 样品的全息存储

将图样用全息术记录在样品上,然后用再现光将所存储的图样再现,是光聚合物材料存储信息的基本原理。利用制备的光聚合物材料,进行了图像存储。

参 考 文 献

- 1 Shiquan Tao. New development of high-density optical holographic storage technology-challenge with optical disk storage [J]. *Physics (物理)*, 1997 , 26 : 75 ~ 89 (in Chinese)
- 2 G. J. Steckman , I. Solomatine , G. Zhou *et al.*. Characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) for holographic memory [J]. *Opt. Lett.* , 1998 , 23 (16) : 1310 ~ 1312
- 3 G. J. Steckman , I. Solomatine , Demetri Psaltis. Holographic recording in a photopolymer by optically induced detachment of chromophores [J]. *Opt. Lett.* , 2000 , 25 (9) : 607 ~ 609
- 4 A. Fimia , N. Lopez , F. Mateos *et al.*. New photopolymer used as a holographic recording material [J]. *Appl. Opt.* , 1993 , 32 (20) : 3706 ~ 3707
- 5 S. Martin , C. A. Feely , V. Toal. Holographic recording characteristics of an acrylamide-based photopolymer [J]. *Appl. Opt.* , 1997 , 36 (23) : 5757 ~ 5768
- 6 S. Blaya , L. Carretero , R. Mallavia *et al.*. Holography as a technique for the study of photopolymerization kinetics in dry polymeric films with a nonlinear response [J]. *Appl. Opt.* , 1999 , 38 (6) : 955 ~ 962