

文章编号: 0258-7025(2007)11-1543-05

全息记录材料光致聚合物的收缩率

嵇渡华¹, 陶世荃¹, 施盟泉², 薛建强², 赵榆霞², 吴飞鹏²

(¹ 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022; ² 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要 基于光致聚合物材料曝光后横向收缩与厚度收缩引起光栅矢量大小和方向的变化, 导出了光致聚合物的收缩率与光栅读出角的布拉格偏移之间的显性关系。并设计了两步实验法, 采用蓝光记录、红光动态扫描读出, 分别对光致聚合物中的非倾斜光栅和倾斜光栅的布拉格偏移进行了实验测量。对自行研制的两种新型蓝光敏感光致聚合物样品, 测量了其横向与厚度的收缩率, 求出了材料的体积收缩率, 其中经过优化配比的样品体积收缩率小于 0.5%。实验也表明材料的横向收缩一般是不能忽略的。通过这种简明可靠的收缩率测量方法, 可较快确定大量光致聚合物样片的收缩率, 有助于找出收缩率与材料组分的关系。

关键词 全息; 光存储; 收缩; 布拉格偏移; 光致聚合物

中图分类号 O 438.1 **文献标识码** A

Shrinkage of Photopolymer for Holographic Recording Materials

ZHUO Du-hua¹, TAO Shi-quan¹, SHI Meng-quan²,
XUE Jian-qiang², ZHAO Yu-xia², WU Fei-peng²

(¹ College of Applied Science, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)
(² Technical Institute of Physics and Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract An explicit relation between the Bragg shift of the grating readout angle and the shrinkage of photopolymer samples is presented based on the changes in amplitude and direction of the grating vector, caused by lateral shrinkage and thickness shrinkage of photopolymer after exposure. A two-step experimental method to measure the Bragg shift of the unslanted grating and slant grating in photo polymer separately is designed and implemented with blue light readin and red light readout. The lateral shrinkage and thickness shrinkage of two self-made blue-light photopolymer samples are calculated respectively, and their volume shrinkage are obtained. The results show that the volume shrinkage of the sample with modified composition is less than 0.5%. This study also shows that the lateral shrinkage of photopolymer is generally not negligible. By using this method, it is easier to measure the shrinkage of a large amount of photopolymer samples, and find the relation between shrinkage and compositions of photopolymer.

Key words holography; optical storage; shrinkage; Bragg shift; photopolymer

1 引言

光致聚合物是最有前途的全息记录材料之一^[1,2], 其作为光存储材料的基本机制是在记录曝光时引发单体聚合反应使材料折射率发生变化, 从而形成折射率调制的相位型光栅。但聚合反应通常会使材料收缩, 这是光致聚合物材料的本征特性之一^[3]。记录过程中材料的收缩是影响光致聚合物应

用于全息存储的一个重要因素, 它不仅使最佳读出条件发生变化, 还会造成信息丢失, 严重影响全息图的再现质量^[4]。材料的组分不同, 收缩程度可能会不一样, 一般情况下这种体积变化率在 0.5%~5% 之间^[3]。目前国际上性能优良的光致聚合物材料, 收缩率可抑制到 0.4%~0.1%^[5,6]。对于亚毫米厚度的聚合物膜层, 厚度变化仅有微米量级, 很难直接

收稿日期: 2007-02-09; 收到修改稿日期: 2007-05-22

基金项目: 国家自然科学基金(60477004)和北京市自然科学基金重点项目(4071001)资助课题。

作者简介: 嵇渡华(1977—), 男, 硕士研究生, 主要从事光学及高密度全息存储技术的研究。E-mail: zhuoduhua@163.com

导师简介: 陶世荃(1946—), 女, 教授, 博士生导师, 研究方向为信息光学。E-mail: shqtao@bjpu.edu.cn

测量。但这样微小的收缩仍可引起光栅读出的布拉格条件的变化,即产生布拉格偏移。对布拉格偏移的测量已成为研究体全息光栅结构变化的有效工具^[7],可通过测量布拉格角的偏移间接求出材料的收缩率。黄明举等^[8]已报道了记录角度对布拉格偏移的影响,并在忽略横向收缩的条件下,由布拉格偏移量逐步计算出材料的厚度收缩率^[9]。但横向收缩是否能忽略应当用实验来验证。因此,导出横向及纵向(厚度)收缩与布拉格偏移量之间的显性关系,并建立系统的实验测量方法,对研制抗收缩的光致聚合物材料十分必要。

本文从光致聚合物材料曝光后横向与厚度的收缩引起光栅矢量大小和方向的变化入手,导出了光致聚合物收缩率与光栅读出角的布拉格偏移之间的显性关系,并据此设计了两步实验法,求出了材料的体积收缩率。

2 布拉格偏移量与材料收缩率的关系

全息记录曝光引起的光致聚合物的收缩包括厚度收缩和横向(面内)收缩。材料通常认为是各向同性的,但由于涂敷在基片上成膜,厚度收缩率可能会不同于横向收缩率^[10,11]。材料收缩将引起全息光栅条纹间距和方向的变化,分别对应着光栅矢量大小的变化和方向的变化。图 1 给出曝光前后光栅条纹的几何关系,设曝光后光栅条纹在 x 方向的周期为 T ,条纹倾角(条纹方向与 z 轴的夹角)为 θ ,条纹间距为 Δ ,介质厚度为 d ,带有下标 0 的各量分别表示曝光前的相应的值。则横向收缩率 $\alpha_{//}$ 可定义为 $\alpha_{//} = (T - T_0)/T_0 = \Delta T_0/T_0$ ($\alpha_{//} > 0$ 表示材料膨胀,反之则收缩),纵向收缩率 α_{\perp} 可定义为: $\alpha_{\perp} = (d - d_0)/d_0 = \Delta d_0/d_0$ ($\alpha_{\perp} > 0$ 表示材料膨胀,反之则收缩)。

材料收缩引起光栅间距和条纹面倾角的改变,可以认为,条纹倾角的改变仅由于厚度变化引起,而条纹间距的改变则与横向收缩和厚度收缩都有关

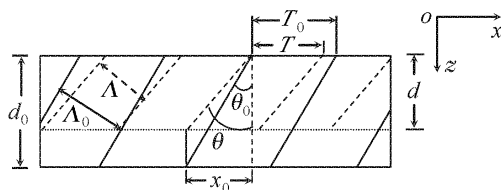


图 1 材料收缩引起光栅条纹的变化

Fig. 1 Variations of direction and spacing of grating fringes caused by material shrinkage

系。由图 1 可见, $d_0 \tan \theta_0 = d \tan \theta = x_0$ (视为常量),通过微分运算并根据 α_{\perp} 的定义可得到

$$\alpha_{\perp} = -\Delta\theta / (\sin\theta_0 \cos\theta_0), \tag{1}$$

又由于光栅条纹间距 Δ 与横向周期 T 的关系恒为 $\Delta = T \cos\theta$,则由收缩引起的条纹间距的相对变化量为

$$\frac{\Delta\Delta}{\Delta_0} = \frac{\Delta - \Delta_0}{\Delta_0} = \frac{\Delta T}{T_0} - \tan\theta_0 \Delta\theta = \alpha_{//} - \tan\theta_0 \Delta\theta, \tag{2}$$

将(1)式代入(2)式可得

$$\frac{\Delta\Delta}{\Delta} = \alpha_{//} + \alpha_{\perp} \sin^2\theta_0. \tag{3}$$

光栅条纹间距的变化引起光栅矢量的长度变化,由图 2 可见,光栅矢量 \mathbf{K}_0 变成了 \mathbf{K}' 。由于 $\mathbf{K} = \frac{2\pi}{\Delta} = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\theta_B$ (λ 为空气中的波长, n 为介质的折射率, θ_B 为布拉格角),在考虑介质折射率改变的情况下,容易求出光栅矢量长度的变化所引起的布拉格偏移量 $\Delta\theta_{B1}$

$$\frac{\Delta\mathbf{K}}{\mathbf{K}_0} = -\frac{\Delta\Delta}{\Delta_0} = \frac{\Delta n}{n} + \cot\theta_B \cdot \Delta\theta_{B1}, \tag{4}$$

式中 Δn 为曝光前后介质平均折射率的变化,通常不应当忽略。另一方面,光栅条纹面倾角变化的直接后果是使光栅矢量的方向变化了同样的角度 $\Delta\theta$,即由图 2 中的 \mathbf{K}' 变成了 \mathbf{K} 。由此引起布拉格角的变化 $\Delta\theta_{B2}$,显然 $\Delta\theta_{B2} = \Delta\theta_1$ 。

由图 2 可见,如果用参考光 R 读出,总的布拉格偏移量为 $\Delta\theta_r = \Delta\theta_{B1} + \Delta\theta_{B2}$,即 $\Delta\theta_r = \Delta\theta_{B1} + \Delta\theta_1$,结合(3),(4)两式,得出布拉格偏移量 $\Delta\theta_r$ 与纵向收缩率 α_{\perp} ,横向收缩率 $\alpha_{//}$ 的关系为

$$\Delta\theta_r = -(\alpha_{//} + \alpha_{\perp} \cdot \sin^2\theta_0 + \frac{\Delta n}{n}) \tan\theta_B - \alpha_{\perp} \cdot \sin\theta_0 \cdot \cos\theta_0, \tag{5}$$

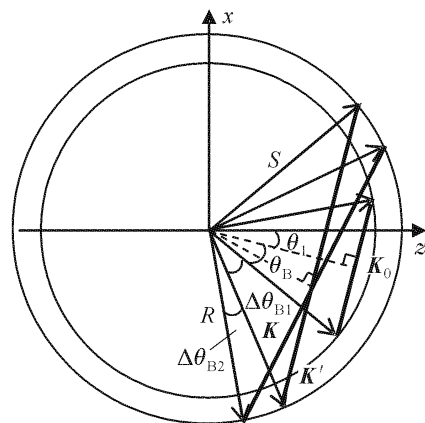


图 2 光栅矢量图

Fig. 2 Vector diagram of grating

而如果用物光 S 读出, 总的布拉格偏移量为 $\Delta\theta_s = \Delta\theta_{B1} - \Delta\theta_1$, 则有

$$\Delta\theta_s = -(\alpha_{//} + \alpha_{\perp} \cdot \sin^2\theta_0 + \frac{\Delta n}{n}) \tan\theta_B + \alpha_{\perp} \cdot \sin\theta_0 \cdot \cos\theta_0, \quad (6)$$

(5), (6) 式中的布拉格角 θ_B 及光栅条纹倾斜角 θ_0 都可由物光和参考光在材料内部与 z 轴的夹角 θ_r 和 θ_s 获得, 即 $\theta_B = (\theta_r + \theta_s)/2$, $\theta_0 = (\theta_r - \theta_s)/2$ 。(5), (6) 式对任意倾斜度的光栅都成立, 特别是对于非倾斜光栅, $\theta_0 = 0$, 简化为

$$\Delta\theta_s = \Delta\theta_r = -(\alpha_{//} + \frac{\Delta n}{n}) \tan\theta_B, \quad (7)$$

在(5)~(7)式中的各个角度均为材料内部值, 故测量和计算时要利用斯涅耳(Snell)定律将空气中可测量的值换算为材料内部的值。

3 测量方法

原则上, 记录一个倾斜光栅, 然后分别用参考光和物光扫描读出, 测量出峰值衍射效率对应的读出角度相对记录时入射角度的偏离, 即布拉格偏移量 $\Delta\theta_r$ 和 $\Delta\theta_s$, 可由(5), (6)式同时求出横向和厚度的收缩率。

由于设备和实验条件的限制, 难于进行参考光和物光双向的扫描测量, 可以采用两步方法, 仅用参考光扫描测量布拉格偏移 $\Delta\theta_r$ 。先记录一个非倾斜光栅, 测量出相应的布拉格偏移量, 利用(7)式求出 $\alpha_{//}$

$$\alpha_{//} = -\Delta\theta_r \cdot \cot\theta_B - \frac{\Delta n}{n}, \quad (8)$$

然后记录倾斜光栅, 测量出相应的布拉格偏移量, 将 $\alpha_{//}$ 代入(5)式中求出 α_{\perp}

$$\alpha_{\perp} = \frac{-1}{\sin\theta_0 \cdot \cos\theta_0 + \sin^2\theta_0 \tan\theta_B} \times \left[\Delta\theta_r + (\alpha_{//} + \frac{\Delta n}{n}) \tan\theta_B \right], \quad (9)$$

进而求出材料的体收缩系数 α

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_{//})^2 \cdot (1 - \alpha_{\perp}) \approx 2\alpha_{//} + \alpha_{\perp}, \quad (10)$$

(8)和(9)式分别针对非倾斜光栅和倾斜光栅, 其中各个角度的意义虽然相同, 但取值是不同的。

4 实验

采用透射式全息记录光路, 对自行研制的蓝敏光致聚合物样品进行了收缩率的测量。用457 nm

蓝光记录全息光栅, 直至材料的动态范围全部耗尽。在记录过程中, 用633 nm红光作为监测光通过振镜扫描系统反复读出, 得到光栅衍射功率的角度响应曲线及衍射功率的峰值位置, 通过计算得到最大布拉格偏移的数据, 即光栅记录到饱和时峰值衍射效率的读出角位置与记录的初始阶段峰值衍射效率的读出角位置之差。实验光路如图3所示。

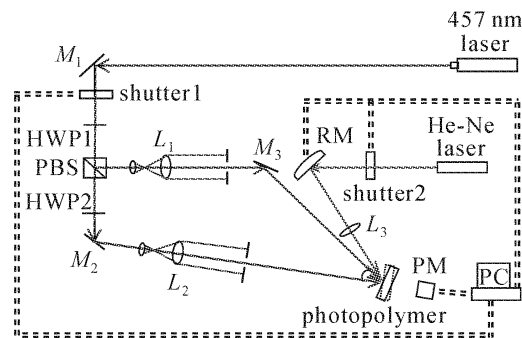


图3 实验光路图

Fig. 3 Experimental setup

两个快门(shutter1, shutter2)分别控制记录光和监测光。偏振分束镜(PBS)和两个半波片(HWP1, HWP2)的组合构成光束比连续可调的分束器, 两束写入光(457 nm)的夹角固定为 30° , 通过改变样片的方位来控制光栅倾角^[12]。由透镜 L_3 和扫描振镜(RM)组成的 $4f$ 系统能够保证监测光(633 nm)以不同的角度扫描入射时, 在介质面上入射点的位置不变。振镜扫描的角度分辨率为 0.01° 。监测光读出的衍射光功率用功率计(PM)接收。

实验分两步进行, 即先用对称光路, 记录非倾斜光栅, 用红光读出, 得到非倾斜光栅的布拉格偏移量; 再采用非对称光路, 记录倾斜光栅, 用红光读出, 获得倾斜光栅的布拉格偏移量。

实验的几何参量列于表1中。用蓝光记录、红光读出, 其中的角度关系可根据斯涅耳定律和变波长的布拉格条件计算得到。曝光前后材料的折射率分别为1.554和1.558 ($\Delta n = 0.004$)。这些数据是事先用实验测量得出的。

对两种样品进行了测量。这两种样品有相同的化学组成, 但各成分的配比不同。每次测量得到的布拉格偏移量及最终的计算结果列于表2。

由表2可见, 在纵向收缩率非常大的情况下(例如样品2的纵向收缩率是横向收缩率的15倍), 横向收缩相对而言可以忽略; 但当追求抑制收缩率的目标(例如样品1, 体积收缩系数小于0.5%), 纵向收缩率与横向收缩率将处于同一数量级, 此时横向

收缩对整体收缩的影响不能忽略。同时也可知,光致聚合物的收缩率与样片的成分关系密切,即使两种样品的单体浓度相接近,但树脂和固化剂的配比

不同也使收缩特性有很大差别。在一定范围内降低固化剂的用量可以增加成膜树脂的交联度,使其刚性增强,有利于抑制样品曝光后的收缩。

表 1 两步法测量的实验参数

Table 1 Parameters of two-step experimental method

(°)

		Unslanted grating	Slant grating
Recording (457 nm)	Signal beam angle (external)	15.0	0.0
	Reference beam angle (external)	15.0	30.0
	Slant angle θ_0 (internal)	0.0	9.4
Reconstruction (632.8 nm)	Reference beam angle θ_{r0} (external)	21.0	36.4
	Reference beam angle θ_r (internal)	13.3	22.4
	Bragg angle θ_B (internal)	13.3	13.0

表 2 测量数据及计算结果

Table 2 Measurement data and results

	Samples	Sample 1	Sample 2
Components	Monomers	27%	28.9%
	Curing agent	13.5%	28.8%
	Epoxy resin	44.9%	34.0%
Unslanted grating	Bragg shift $\Delta\theta_{r0}$ (external)	0.02°	0.06°
	Bragg shift $\Delta\theta_r$ (internal)	-0.023°	0.002°
	Lateral shrinkage $\alpha_{//}$	-0.09%	-0.27%
Slant grating	Bragg shift $\Delta\theta'_{r0}$ (external)	0.12°	0.80°
	Bragg shift $\Delta\theta'_r$ (internal)	-0.006°	0.388°
	Thickness shrinkage α_{\perp}	-0.30%	-4.03%
	Volume shrinkage α	-0.48%	-4.55%

5 结 论

导出了光致聚合物纵向、横向收缩率与光栅读出角的布拉格偏移之间的显性关系,并进行了实验,在自行研制的新型光致聚合物的基础上,通过记录非倾斜光栅和倾斜光栅,分步测出了材料曝光后的横向收缩率和纵向收缩率,进而求出了材料的体积收缩率。实验表明,材料的横向收缩一般是不能忽略的,自行研制的蓝敏光致聚合物经适当调整配方已经达到体积收缩率小于0.5%。通过这种简明可靠的收缩率测量方法,可以较快地确定大量光致聚合样片的收缩率,有助于找出收缩率与材料组分的关系,为研制性能优良的光致聚合物材料提供有益的指导。

参 考 文 献

- 1 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Optimization of a monomers-based photopolymer used for holographic recording [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 632~635
- 2 Liu Xuezhong, Chen Zhongyu. Photopolymer holographic recording material sensitized to two wavelength [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8):1099~1102
- 3 Yao Huawen, Chen Zhongyu, Hou Lisong. Introduction of holographic data storage-based organic photopolymers [J]. *Progress in Physics*, 2001, **21**(4):459~468
- 4 R. M. Shelby, D. A. Waldman, R. T. Ingwall. Distortions in pixel-matched holographic data storage due to lateral dimensional change of photopolymer storage media [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(10):713~715
- 5 Howard Edan Katz, Lisa Dhar. Material exhibiting compensation for polymerization induced shrinkage and recording medium formed therefrom [P]. US Patent, US 6, 221,536, 2001-04-24
- 6 P. Wang, B. Ihas, M. Schnoes *et al.*. Photopolymer media for holographic storage at 405 nm [C]. *Optical Data Storage*, 2004. 249~251
- 7 S. Tao, Z. H. Song, D. R. Selviah. Bragg-shift of holographic gratings in photorefractive Fe:LiNbO₃ crystals [J]. *Opt. Commun.*, 1994, **108**(1-3):144~152
- 8 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*

姚华文,黄明举,陈仲裕等.多种单体的全息光聚合物材料组分的优化[J].*光学学报*,2002,**22**(5):632~635

2 Liu Xuezhong, Chen Zhongyu. Photopolymer holographic recording material sensitized to two wavelength [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8):1099~1102

刘学璋,陈仲裕.双波长敏感的光致聚合物全息存储材料[J].*光学学报*,2004,**24**(8):1099~1102

3 Yao Huawen, Chen Zhongyu, Hou Lisong. Introduction of holographic data storage-based organic photopolymers [J]. *Progress in Physics*, 2001, **21**(4):459~468

姚华文,陈仲裕,侯立松.作为光存储材料的有机光致聚合物材料研究进展[J].*物理学进展*,2001,**21**(4):459~468

4 R. M. Shelby, D. A. Waldman, R. T. Ingwall. Distortions in pixel-matched holographic data storage due to lateral dimensional change of photopolymer storage media [J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(10):713~715

5 Howard Edan Katz, Lisa Dhar. Material exhibiting compensation for polymerization induced shrinkage and recording medium formed therefrom [P]. US Patent, US 6, 221,536, 2001-04-24

6 P. Wang, B. Ihas, M. Schnoes *et al.*. Photopolymer media for holographic storage at 405 nm [C]. *Optical Data Storage*, 2004. 249~251

7 S. Tao, Z. H. Song, D. R. Selviah. Bragg-shift of holographic gratings in photorefractive Fe:LiNbO₃ crystals [J]. *Opt. Commun.*, 1994, **108**(1-3):144~152

8 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*

- Relationship of Bragg-mismatch and recording angles of holographic photopolymer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(11):975~978
- 黄明举,姚华文,陈仲裕 等. 记录角度对光聚合物全息存储布拉格偏移的影响[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(11):975~978
- 9 F. T. O'Neill, J. R. Lawrence, J. T. Sheridan. Thickness variation of self-processing acrylamide-based photopolymer and reflection holography [J]. *Opt. Eng.*, 2001, **40**(4):533~539
- 10 D. A. Waldman, H.-Y. S. Li, E. A. Cetin. Holographic recording properties in thick films of ULSH-500 photopolymer [C]. *SPIE*, 1998, **3291**:89~103
- 11 Mei-Li Hsieh, Ken Y. Hsu. Grating detuning effect on holographic memory in photopolymers [J]. *Opt. Eng.*, 2001, **40**(10):2125~2133
- 12 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. Study of high-density holographic characteristics of a novel green-sensitive photopolymer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(8):748~750
- 黄明举,姚华文,陈仲裕 等. 一种新型绿光敏感高密度全息光聚合物的记录特性研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(8):748~750

中国科学院上海光学精密机械研究所第四届光学设计高级讲习班圆满谢幕

中国科学院上海光学精密机械研究所第四届光学设计高级讲习班于 2007 年 10 月 22~26 日在上海光机所如期举行。来自大族激光、宝钢集团、三洋光部品(惠州)有限公司、苏州一光仪器、成都光电所、西北核技术研究所、上海技术物理研究所、长春光机所、中国兵器工业 205 所、中科大、哈工大、华南师大、厦门大学、南昌大学等单位的 92 名从事应用光学和光机设计的学员参加了培训。

光学设计和光机设计等课程在国际光学界是非常重要的且非常实用的课程,在一些重要的国际学术会议如 SPIE 会议上,都经常举办此类讲习班,对光学企业面临的实际问题具有明显的针对性和一定的普适性,因此,此类讲习班一直深受各类企业和科研院所的欢迎。

在国内,上海光机所拥有一批以王之江院士领衔的高水准的光学工程专家队伍,在教学内容、设计实践等方面具有相当的权威性,对光学工程的发展和前景也有一定的前瞻性。自 2004 年以来,在王之江院士的倡导下,该所已连续举办四届光学设计高级讲习班,深受各界学员的欢迎。



讲习班师生合影

本届讲习班内容分为光学系统设计、光机系统设计、光学加工与检测技术、光学薄膜四个方向,分别由上海光机所的王之江院士及朱健强研究员、徐文东研究员、范正修研究员主讲。在教学内容上,本次讲习班除了讲授基础理论外,更注重设计实例的分析,研究的经验的分享,授课方式上则更注重学员与老师的互动。学员纷纷反映:经过此次培训,对我国目前的光学、光机设计有了整体了解和把握,受益匪浅。很多学员表示,此次讲习班不仅解决了工作、研究中遇到的众多难题,更多的是在几位专家身上学到了解决问题的方法。

讲习班也受到了相关光学设计软件公司的关注。如研发 CODE-V 光学设计软件的美商 Optical Research Associates 公司总裁兼首席执行官 Robert S. Hilbert 介绍公司概况以及软件使用情况,ASAP 的软件代理商上海康世通信技术有限公司也邀请原厂工程师 Howard Huang L. 讲解了软件使用知识。

本次培训班由上海光机所人教处和光学期刊联合编辑部联合承办,根据学员的强烈要求,2008 年的光学设计高级讲习班仍将在 10 月份举办。在明年的讲习班课程中,主办方将安排 1~2 天的上机课程,而与软件公司联合举办的“第一届光学设计大赛”及“第一届光学设计论坛”将同期举行,欢迎广大光学设计工作者踊跃参与。

(高福海)