

文章编号: 0258-7025(2009)04-0928-06

四种光敏剂共敏化光致聚合物的全息性能研究

肖 勇 王素莲 唐道广 王 艳 黄明举

(河南大学物理与电子学院 光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004)

摘要 基于增宽光致聚合物存储材料的感光光谱范围,增大材料存储密度,制备了四种共同敏化的光致聚合物样品,该样品的最大衍射效率在 632.8 nm,514.5 nm 和 448 nm 三种波长下分别高达 61%,47%和 44%,曝光灵敏度分别为 1.92×10^{-3} , 9.28×10^{-4} 和 5.63×10^{-4} ,折射率调制度分别为 4.7×10^{-4} , 3.34×10^{-4} 和 2.93×10^{-4} 。将该敏化宽带增宽光致聚合物样品的曝光特性与各光敏剂敏化样品的作对比,发现其衍射效率、曝光灵敏度、折射率调制度等曝光性能有所降低;同时初步研究了不同厚度的共敏化宽带敏感光致聚合物在相同曝光光强下的性能变化,所得结果都为多波长复用及稀疏波长-角度复用提供了可靠的实验依据。

关键词 光全息存储;光致聚合物;光敏剂;曝光特性参数;稀疏波长-角度复用

中图分类号 O438.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093604.0928

Holographic Characteristics of the Photopolymer Sensitized by Four Photosensitizers

Xiao Yong Wang Sulian Tang Daoguang Wang Yan Huang Mingju

(*Institute of Photon & Optoelectronics Technique, College of Physics and Electronics,*
Henan University, Kaifeng Henan 475004, China)

Abstract A novel photopolymer sensitized by four photosensitizers is prepared in order to broaden the photosensitive spectrum and increase the recording density and capacity. The holographic recording properties such as diffraction efficiency, exposure sensitivity and the refractive index of the photopolymer are studied. The results show that the maximum diffraction efficiencies reach 61%, 47% and 44%, at three different exposure wavelengths of 632.8 nm, 514.5 nm, and 488 nm. The sensitivities reach 1.92×10^{-3} , 9.28×10^{-4} , and 5.63×10^{-4} . The refractive indexes reach 4.7×10^{-4} , 3.34×10^{-4} , and 2.93×10^{-4} . Comparing the characteristics of the samples such as diffractive efficiency, exposure sensitivity, refractive index modulation ect., it is found that for performance of the system all the parameters decrease. But the effect on the reconstruction is little. At the same time, the properties of different thickness samples with the same exposure intensity are preliminarily studied. The results show that the broadening photopolymer is propitious to wavelengths multiplexing and sparse-wavelength angle-multiplexing, and all the results provide a reliable test basis.

Key words holographic storage; photopolymer; photosensitizer; exposure parameters; sparse-wavelength angle-multiplexing

1 引 言

21 世纪,人类进入信息化、数字化时代,计算机、通讯等各领域处理和存储的信息量日趋加大,特别是对多媒体数据的处理更是与日俱增。为了适应信息时代的需求,人们一方面探索数据的压缩方法,

另一方面投入了大量的人力物力来研制海量高速的新型信息存储器件和系统。但要实现实用的全息存储系统,存储材料是物质基础和关键技术之一。光致聚合物因具有制备方法简单、成本低廉、易于处理、较高的衍射效率、感光灵敏、高分辨率、高信噪比

收稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-07-08

基金项目: 河南大学自然科学基金重点项目(06ZDZR002)资助课题。

作者简介: 肖 勇(1978—),男,硕士研究生,主要从事光学高密度全息存储技术的研究。E-mail: xiaoyong359@163.com

导师简介: 黄明举(1965—),男,教授,硕士生导师,主要从事光信息存储和非线性光学的研究。E-mail: hmingju@163.com

等诸多优点,而成为近十几年来的研究热点^[1~6]。该系统一般由单体、光敏剂、光引发剂和粘结剂等物质组成。光致聚合物系统由于加入不同的光敏剂而对不同波段的光敏感^[7~10],从而激发单体发生聚合反应,利用全息成像原理记录位相型光栅,即存储了由物光所携带的全部信息。本文在已报道的能作为理想光敏剂染料的基础上,合成了以亚甲基蓝(MB)、番红花红 T(ST)、曙红 Y(EY)和吡啶橙(AO)共同敏化的光致聚合物^[11~14],较详细地研究了四种染料共同敏化样品的各种全息存储记录性能,由于使用了多种混合染料共同敏化,从而大大拓宽了材料的感光光谱范围,使材料可以对多种波长的光响应,适合用于多波长全息存储。实验采用了稀疏波长-角度复用存储技术^[15,16],即用三种波长依次通过改变角度存储并再现了 30 幅全息图,取得了比较理想的实验结果。

2 样品的制备及样品吸收谱

在温度为 20~25 ℃ 和相对湿度为 35%~55% 的暗室内,先取 3 g 聚乙烯醇 (polyvinyl-alcohol PVA) 溶解在温度为 80 ℃,体积约 30 mL 的去离子水中,用磁力搅拌器搅拌至均匀透明。而后分别取 0.9 g 丙烯酰胺 (acrylamide AA) 和 0.3 g 亚甲基双丙烯酰胺 (N, N'-methylene-bis-acrylamide) 混合单体溶解在 40 ℃ 的适量去离子水中,搅拌均匀后再加入 3.0 mL 的三乙醇胺 (triethanolamine TEA) 溶液。将以上两种溶液混合搅拌约 30 min 后,加入适量吡啶橙 (AO)、曙红 Y (EY)、番红花红 T (ST) 和亚甲基蓝 (MB) 等光敏剂水溶液,充分搅拌成均匀的凝胶水溶液。最后取一定量制备好的混合溶液,滴涂在 6.0 cm×6.0 cm×1.0 mm 洁净的光学玻璃片上,放置约 48 h 后,自然晾干并固化成膜。样品的厚度由滴涂溶液体积来控制,通过将干燥厚膜从玻璃基底上剥离叠层后,用螺旋测微器测量。

用紫外-可见-近红外分光光度计测试未经曝光样品的吸收谱如图 1 所示,可以看出,混合后样品的吸收谱是各种光敏剂 (浓度一致时) 吸收谱的叠加,由于 EY 在 500~550 nm 波长范围内吸收较强,致使 AO 和 ST 的原有吸收峰位显示不明显。由于三者在此处相互增强,吸收峰位增高;而且三者都对 600 nm 以后的波长无吸收,因此 MB 混合前后的样品吸收峰 (625 nm, 665 nm) 不变,同时混合光敏剂敏化的样品几乎覆盖了整个可见光区 (350~700 nm),可以

对多波长光敏感。本实验分别采用 476 nm, 514.5 nm 和 633 nm 波长光进行记录。

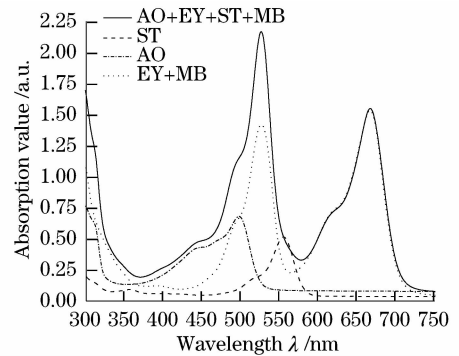


图 1 多种光敏剂敏化的光致聚合物吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of the photopolymer sensitized by different sensitizers

3 实验结果与分析

3.1 实验装置图

衍射效率通常定义为全息图衍射的一级衍射有效光通量与照射全息光栅的有效入射光通量之比,它是全息存储的一个重要参数。可表示为

$$\eta = I_d / (I_i - I_r),$$

其中 η 为衍射效率, I_d 为衍射光强度, I_i 为入射光强度, I_r 为材料表面的反射光强度。衍射效率不仅直接影响页面再现时的亮度,而且决定了在同一体积中可以存储的页面数目。影响衍射效率的因素有材料的化学组成、记录光强及物光和参考光的光强比等^[17]。衍射效率测试实验装置如图 2 所示。

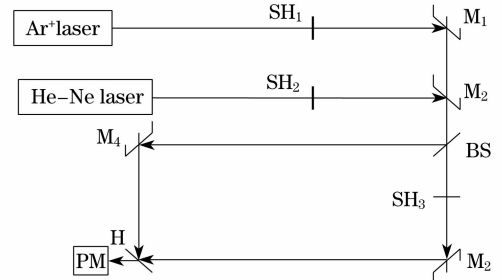


图 2 曝光特性测试实验装置图

Fig. 2 Experimental setup for exposure characteristics testing

图中 M_1, M_2, M_3, M_4 为反射镜, BS 为渐变分束镜, SH_1, SH_2, SH_3 为快门。PM 为激光功率计, H 为要进行测量的光致聚合物样品。He-Ne 激光器或 Ar^+ 激光器发出的光被分束镜 (BS) 分成两束光强比为 1:1 的参考光和物光。记录非倾斜光栅时参、物光束对称入射到样品上,光束与样品法线夹角均为 45°。

3.2 曝光特性曲线与特性参数

采用图 2 的实验装置对样品进行全息特性测试,图 3,图 4 分别为四种光敏剂单独敏化和共同敏化的特性曲线。AO,EY,MB 单种光敏剂敏化样品的记录波长分别为 488 nm,514.5 nm,633 nm,曝光强度分别为 21.3 mW/cm²,21.3 mW/cm² 和 11.8 mW/cm²,由于 ST 敏化样品的曝光强度大、时间长。混合光敏剂共敏化样品的曝光强度分别为 32.5 mW/cm²,43.9 mW/cm² 和 16.9 mW/cm²。样品厚度均约为 260 μm。

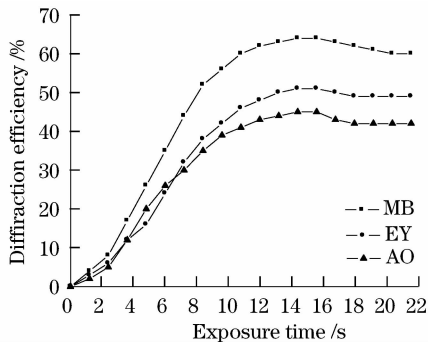


图 3 单光敏剂敏化样品的衍射效率随曝光时间的变化关系

Fig. 3 Relation between diffraction efficiency and exposure times under single photosensitizer

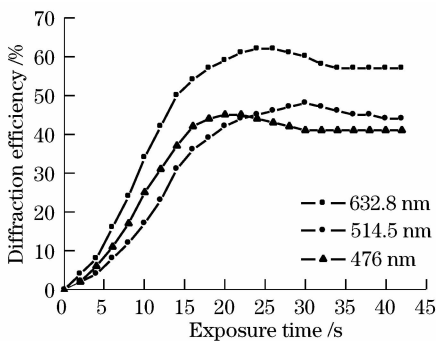


图 4 混合光敏剂敏化样品的衍射效率随曝光时间的变化关系

Fig. 4 Relation between diffraction efficiency and exposure times under mixed photosensitizer

从图 3 可见,AO 敏化样品在 488 nm 记录波长下的衍射效率为 45%,EY 敏化样品在 514.5 nm 波长下为 51%,MB 敏化样品在 633 nm 波长下为 64%。由于样品厚度较大,饱和反应时间较长,达到最大衍射效率的时间约为 13~15 s,尤其 ST 敏化样品的反应时间更长,在 514.5 nm 波长下达最大衍射效率 37%的时间约 30 s(图中未给出),且曝光光强为 38.2 mW/cm²。

从图 4 可见,在 633 nm 波长下经 24 s 达最大

衍射效率 61%,在 514.5 nm 波长下经 30 s 达最大衍射效率 48%,在 476 nm 波长下经 22 s 达最大衍射效率为 44%,衍射效率均在 30%以上,能满足透射型光栅的要求。图 3,图 4 中对应波长下的曝光特性曲线趋势一致。算出该样品的全息性能参数^[2,5,13,17,18],如表 1 和表 2 所示。

表 1 单光敏剂敏化的样品在不同曝光波长下的全息特性参数

Table 1 Holographic characteristic parameters of the photopolymer sensitized by single photosensitizer under different exposure wavelengths

Wavelength λ / nm	Max. DE η_{\max} / %	Intensity I / (mW / cm ²)	Refractive index Δn	Sensitivity S / cm ² / mJ
476(AO)	45	21.3	2.97×10^{-4}	2.24×10^{-3}
514.5(EY)	52	21.3	3.49×10^{-4}	2.4×10^{-3}
514.5(ST)	37	38.2	2.88×10^{-4}	5.31×10^{-4}
632.8(MB)	64	11.8	4.86×10^{-4}	4.80×10^{-3}

DE: diffraction efficiency

表 2 混合光敏剂敏化的样品在不同曝光波长下的全息特性参数

Table 2 Characteristic parameters of the photopolymer sensitized by mixed photosensitizers under different exposure wavelengths

Wavelengths λ / nm	Max. DE η_{\max} / %	Intensity I / (mW / cm ²)	Refractive index Δn	Sensitivity S / cm ² / mJ
476	44	32.5	2.93×10^{-4}	9.28×10^{-4}
514.5	47	43.9	3.34×10^{-4}	5.63×10^{-4}
632.8	61	16.9	4.7×10^{-4}	1.92×10^{-3}

从表 1 和表 2 对比分析可明显看出,混合光敏剂敏化样品的反应时间较长,感光灵敏度相对较低,而折射率调制度的变化并不十分明显,可能原因是在曝光过程中,光敏剂总体浓度过大,光敏剂分子间发生二次聚合反应,不能有效地与电荷转移剂发生电子交换,降低了量子产率。

3.3 不同厚度样品的曝光特性曲线与特性参数

由于厚度对衍射效率、折射率调制度、感光灵敏度等性能参数有较大影响,研究了三种曝光波长下不同厚度的混合光敏剂敏化样品的曝光特性。476 nm,514.5 nm,632.8 nm 三种曝光波长的光强分别为 32.5 mW/cm²,43.9 mW/cm²,16.9 mW/cm²。样品的全息特性参数如表 3 所示。

从表 2、3 可描绘样品在三种曝光波长下最大衍射效率、曝光灵敏度、折射率调制度随厚度的变化曲线,如图 5、6、7 所示。从图 5 可看出,当曝光强度一定时,在三种波长下最大衍射效率随厚度变化趋势相似,先随厚度的增加(0~120 μm)而变大,厚度达

到一定值(120~320 μm)之后,衍射效率趋于稳定,如果继续增大厚度值(大于 320 μm),衍射效率会很快降低。图 6 中三条曲线走势也较为相似,说明当曝光强度一定时,折射率调制度先缓慢降低或变化较小(0~120 μm),而后迅速降低(120~320 μm),当厚度大于 320 μm 之后,折射率调制度趋近一个较

小值。图 7 中当曝光强度一定时,三种波长下曝光灵敏度随厚度变化趋势相似,先迅速变小(0~220 μm),而后趋于一个较小值。

由以上分析并结合参考文献[18],可给出各敏感波长下从 0~500 μm (目前光致聚合物单膜层还较难达到这一厚度)的理想模拟曲线,如图 8 所示。

表 3 三种曝光波长下不同厚度的混合光敏剂敏化样品的全息特性参数

Table 3 Characteristic parameters of the photopolymer sensitized by mixed photosensitizers under different thickness and different exposure wavelengths

Wavelength λ / nm	Thickness $d / \mu\text{m}$	Max. DE $\eta_{\text{max}} / \%$	Intensity $I / (\text{mW} / \text{cm}^2)$	Refractive index Δn	Sensitivity $S / (\text{cm}^2 / \text{mJ})$
476	60	18	6	7.81×10^{-4}	2.17×10^{-3}
	100	38	12	7.13×10^{-4}	1.58×10^{-3}
	140	43	15	5.38×10^{-4}	1.34×10^{-3}
	200	45	18	3.87×10^{-4}	1.14×10^{-3}
	320	32	30	2.13×10^{-4}	5.80×10^{-4}
514.5	60	17	8	1.90×10^{-4}	1.17×10^{-3}
	100	38	14	8.19×10^{-4}	1.01×10^{-3}
	140	46	18	7.60×10^{-4}	8.58×10^{-4}
	200	48	24	6.05×10^{-4}	6.58×10^{-4}
	320	32	34	4.60×10^{-4}	4.01×10^{-4}
632.8	60	25	5	1.23×10^{-3}	6.59×10^{-3}
	100	46	9	1.04×10^{-3}	4.46×10^{-3}
	140	59	12	8.67×10^{-4}	3.78×10^{-3}
	200	62	18	6.20×10^{-4}	2.58×10^{-3}
	320	42	28	3.09×10^{-4}	1.46×10^{-3}

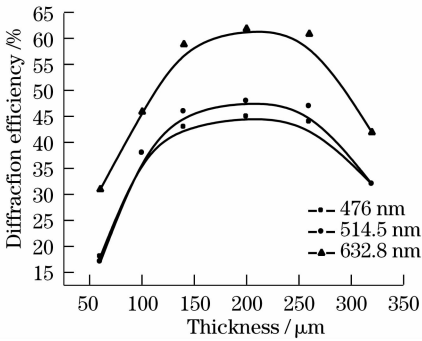


图 5 衍射效率随厚度的变化关系

Fig. 5 Relation between diffraction efficiency and thickness

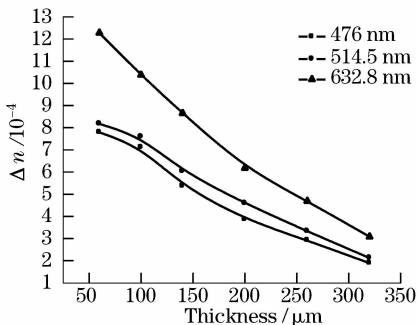


图 6 折射率调制度随厚度的变化

Fig. 6 Relation between refractive index and thickness

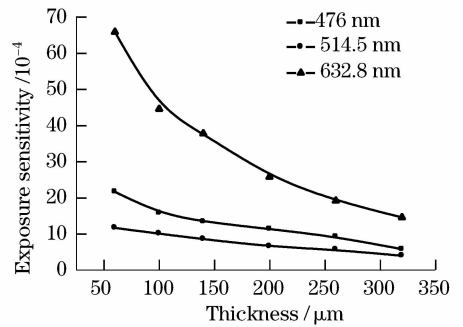


图 7 感光灵敏度随厚度的变化

Fig. 7 Relation between exposure sensitivity and thickness

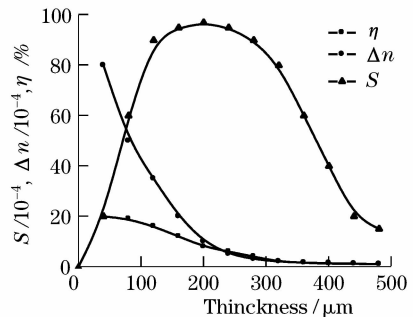


图 8 DE, S 和 Δn 随样品厚度的理想变化模拟图

Fig. 8 diffraction efficiency, S, and Δn versus thickness

从图 8 可见,感光灵敏度随着样品厚度的增加一直在变低,样品越薄,灵敏度越高,样品越厚,灵敏度越低,即其从一个较大值迅速下降(此时厚度约为 200 μm),而后趋于平缓。当厚度小于 100 μm 时,折射率调制度随着厚度的增加而变化不大,或几乎不变,而当最大衍射效率不再随着厚度(大于 120 μm)增加时,其值随着厚度增加而迅速降低,最后(大于 400 μm)缓慢趋近于一个最小值。一般制备的光致聚合物样品厚度在 100~260 μm 较好。为增大存储容量,样品厚度选择 260 μm 。

3.4 稀疏波长-角度复用全息存储

稀疏波长-角度复用全息存储实验装置如图 9 所示,一束光经模拟物体或空间光调制器(SLM)调制而携带信息,即为物光束;另一束光即参考光与物光在样品上相干形成干涉场并记录了体相位型光栅,形成全息图。由于物光是利用 SLM 调制二值化信息加载到光束上而形成的,所以全息图记录了物光携带的信息。图中 L_1 为准直透镜, L_2 为扩束透镜;PC 为计算机;SLM 为空间光调制器,把计算机显示的图像以光信息的形式输出; L_3, L_4 为焦距为 f 的傅里叶透镜;H 为光致聚合物;PM 为激光功率计;CCD 为电荷耦合器件;BM 为振镜,与透镜 L_5 构成参考光光路。其中 L_5 透镜的直径为 4 cm,焦距 f 为 12 cm,根据几何知识可算出转动光路与主轴夹角为 4.78° (参考角度约在 40° 至 50° 之间变化),同一位置可存储 48 幅模拟图。参照相关文献,

知道实验角度选择性小于 0.2° ,波长选择性小于 1 nm(参考角与物光角度近似相等约 45°),所选三种波长互不影响,可存储 48×3 幅图像。

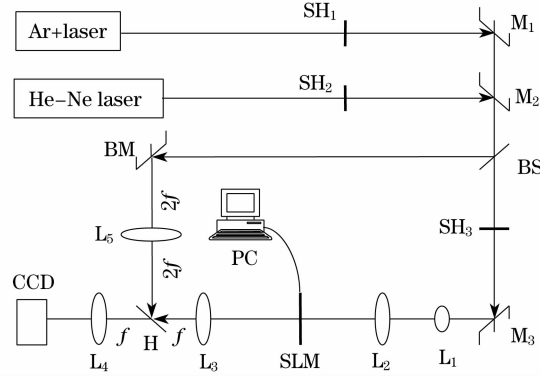


图 9 高密度数字全息存储系统

Fig. 9 High-density digital holographic storage system

运用图 9 的实验光路,分别采用 476 nm, 514.5 nm 和 632.8 nm 三种波长并分别依次改变参考光入射角度 0.3° ,存储了 30 幅模拟全息图(5 行 7 列),而后在相应波长和角度下分别再现;图 10 所示为每种波长下任意挑选两幅的再现图。从六幅再现图来看,几乎每幅图像都可全部再现;但再现效果不及单幅存储再现效果好。原因可能是同位复用存储多幅全息图,每幅全息图的衍射效率都低于单幅存储的衍射效率的缘故。且仍然是中间时间段内再现图像较为清晰,这是因此段时间内的平均衍射效率较高于开始段和趋于稳定时间段的平均衍射效率。

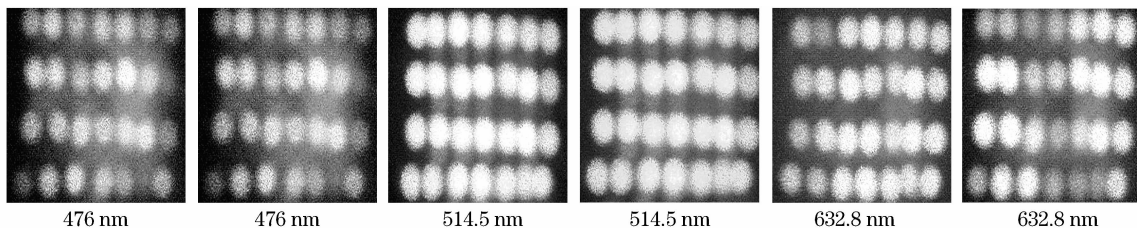


图 10 稀疏波长-角度复用的多幅再现全息图像

Fig. 10 Reconstructed images from successive-wavelength-multiplexing recording

4 结 论

研究了四种光敏剂共同敏化的宽带增宽光致聚合物全息存储特性,并与四种光敏剂敏化分别敏化的光致聚合物衍射效率、曝光灵敏度、折射率调制度等特性参数做了对比,发现不同程度上特性参数均有所降低。研究了共敏化宽带增宽的不同厚度光致聚合物在相同曝光光强下的性能变化趋势,在三种波长下的各性能做了对比分析,发现最大衍射效率、曝光灵敏度和折射率调制度等各自有相似的变化趋

势,并给出了制备样品的理想模拟曲线。采用三种波长依次改变角度的方法存储了 30 幅模拟全息图,再现效果相对比较理想,为多波长复用及稀疏波长-角度复用提供了可靠的实验依据。

参 考 文 献

1 Yao Huawen, Chen Zhongyu, Hou Lisong *et al.*. Introduction of holographic data storage-based organic photopolymers [J]. *Progress in Physics*, 2001, 21(4):459~468
姚华文,陈仲裕,侯立松等. 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

- 2 Gong Qiaoxia, Wang Sulian, Huang Mingju *et al.*. A new photopolymerizable recording material based on acrylamide and N-hydroxymethyl acrylamide[J]. *Chin. Phys.*, 2005, **14**(10): 2004~2008
- 3 Menke Neimule, Yao Baoli, Wang Yingli *et al.*. Holographic recording characteristics of a rewritable Fulgide/PMMA film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 819~822
门克内木乐,姚保利,王英利等.可擦写俘精酸酐/PMMA 薄膜的全息记录特性研究[J]. *光子学报*,2003,**32**(7):819~822
- 4 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. Relationship of Bragg-mismatch and recording angles of holographic photopolymer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **29**(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,**29**(11):975~978
- 5 Zhuo Duhua, Tao Shiquan, Shi Mengquan *et al.*. Shrinkage of photopolymer for holographic recording materials[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11):1543~1547
嵯渡华,陶世全,施盟泉等.全息记录材料光致聚合物的收缩率[J]. *中国激光*, 2007,**34**(11):1543~1547
- 6 Lu Hai, Li Ruoping, SunCaixia *et al.*. Photochemistry dynamics of photopolymer holographic recording material based on methylene blue and erythrosin B[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9):1675~1681
路海,李若平,孙彩霞等.双染料敏化光致聚合物的光化动力学研究[J]. *光学学报*,2007, **27**(9):1675~1681
- 7 Ushamani M, Sreekumar K, Kartha C *et al.*. Fabrication and characterization of methylene blue-doped polyvinyl alcohol-polyacrylic acid blend for holographic recording[J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**(18):3697~3703
- 8 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. Study on the character of novel green light sensitive high-density digital holographic photopolymer[J]. *Acta Physica Sinica*, 2002, **51**(11): 2536~2541
黄明举,姚华文,陈仲裕等.新型绿光敏感光致聚合物高密度全息存储特性[J]. *物理学报*,2002,**51**(11):2536~2541
- 9 Xiao Yong, Sun Caixia, Tang Daoguang *et al.*. A novel safranin T sensitized photopolymer for holographic recording[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(4):2278~2283
肖勇,孙彩霞,唐道广等.番红花红 T 光敏感光致聚合物全息存储材料[J]. *物理学报*, 2008, **57**(4):2278~2283
- 10 Zhai Fengxiao, Wang Airong, Yin Qiong *et al.*. Riboflavin sensitized photopolymer materials for holographic storage[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2005, **22**(11): 2843~2846
- 11 Xu Min, Zhu Jianhua, Chen Li *et al.*. Spatial resolution of polyvinyl alcohol/acrylamide based photopolymer holographic recording material[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4):616~620
徐敏,朱建华,陈力等.红敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物全息记录材料的空间分辨力增强研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4):616~620
- 12 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Preparation of green sensitive photopolymer and investigation of its holographic data storage characteristics[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8):1021~1024
姚华文,黄明举,陈仲裕等.绿敏光致聚合物的制备及其光全息存储性能研究[J]. *光学学报*,2002,**22**(8):1021~1024
- 13 Liu Xuezhang, 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
- 14 Huang Minju, Wang Sulian, Wang Airing *et al.*. High-density holographic recording parameters under different wavelength of a two dyes sensitized photopolymer[J]. *Optik.*, 2006, **117**(5): 231~235
- 15 S. Campbell, X. Yi, P. Yeh. Hybrid sparse-wavelength angle-multiplexed optical data storage system[J]. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(24):2161~2163
- 16 S. Campbell, P. Yeh. Sparse-wavelength angle-multiplexed volume holographic memory system: analysis and advances[J]. *Appl. Opt.*, 1995, **35**(14):2380~2388
- 17 Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings [J]. *The Bell Syst. Tech. J.*, 1969, **48**(9): 2909~2947
- 18 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. Dependence of the high-density holographic recording parameters of photopolymers on sample thickness[J]. *Optik*, 2002, **113**(5): 197~200