

文章编号: 0258-7025(2009)05-1150-06

天青 I 敏化的红敏光致聚合物全息存储特性

成建群 陈 珂 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 为寻找一种新型的红敏光致聚合物, 用干法处理制备了一种天青 I 敏化的光致聚合物材料, 并研究了它的全息存储特性。用 He-Ne 激光器 632.8 nm 波长的光对材料进行曝光, 通过实验装置测量和相应的公式计算, 得到材料的透过率、衍射效率、感光灵敏度以及折射率调制度, 发现该材料最大衍射效率达到了 66%, 材料的最佳厚度为 140 μm , 最大透过率接近 80%, 最大感光灵敏度为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$, 最大折射率调制度为 9.7×10^{-4} , 将模拟图像存入样品, 得到的透射图像与衍射再现图像保真度较高, 所有这些结果表明该光致聚合物适合用于高密度全息存储。

关键词 全息存储; 天青 I; 红敏光致聚合物; 透过率; 衍射效率

中图分类号 O438.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1150

Holographic Characteristics of Red-Sensitive Photopolymer Sensitized by Azure I

Cheng Jianqun Chen Ke Huang Mingju

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

Abstract In order to find a novel red-sensitive photopolymer, a photopolymer material sensitized by azure I as a dye is fabricated by dry processing, and its holographic storage characteristics are investigated. It is illuminated under the incident wavelength of 632.8 nm of He-Ne laser. Through the measurement of experiment and the computation of corresponding formulas, the holographic parameters of material, such as transmittance, diffraction efficiency, exposure sensitivity, and refractive index modulation, are gained. It is discovered that the maximum diffraction efficiency reaches 66%, the best thickness is 140 μm , the maximum transmittance approaches 80%, the maximum exposure sensitivity is $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$, and the maximum refractive index modulation is 9.7×10^{-4} . The analog image is stored in the material and the transmittance and reconstructed holograms have good fidelity. All of the results demonstrate that the material is appropriate for high-density holographic storage.

Key words holographic storage; azure I; red-sensitive photopolymer; transmittance; diffraction efficiency

1 引 言

光致聚合物由于具有高灵敏度、高分辨率、高衍射效率、光谱响应宽、加工简便、存储稳定等优点, 是一种比较理想的全息存储材料, 因而在国外成为研究和开发的热点^[1,2], 在国内也引起了研究人员的极大兴趣, 其中徐成刚等^[3]研究了低折射率的水溶性甲基丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯-甲基丙烯酸共聚物为成膜物质的含氟红敏光致聚合物全息材料, 徐

敏等^[4]对红敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物全息记录材料的空间分辨力的增强进行了研究, 嵯渡华等^[5]研究了全息记录材料光致聚合物的收缩率。

但光致聚合物也存在不足之处——干法处理后衍射效率不太高, 根本原因在于其折射率调制度不够, 因此一切有利于折射率调制度提高的措施都会提高衍射效率。通常有三种方法: 一是采

收稿日期: 2008-06-10; 收到修改稿日期: 2008-07-17

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: 成建群(1976—), 男, 硕士研究生, 主要从事高密度全息存储方面的研究。E-mail: chengjianqun2007@yahoo.cn

导师简介: 黄明举(1965—), 男, 教授, 主要从事高密度全息存储方面的研究。E-mail: hmingju@163.com

用折射率较大的单体或多种单体(本文采用丙烯酸酰胺单体和 N,N'-亚甲基双丙烯酸酰胺多功能性单体),单体的选择要使其与成膜物(本实验采用的是聚乙烯醇)的折射率差比较大,这样聚合后才能得到较大的折射率调制度^[6,7];二是单体不变,选择折射率较低的成膜物^[8](本文采用低折射率的聚乙烯醇,其性能优于明胶);三是使用合适的引发系统,引发效率要高^[9]。本文侧重于第三种方法寻找一种合适的引发系统,用天青 I (Azure I) 染料替代传统的亚甲基蓝红敏染料,其与三乙醇胺(TEA)组成的引发系统引发效率较高,使制备的材料取得了高的衍射效率。

2 实验

2.1 样品的制备

样品的制备方法如文献^[10,11]:在普通实验室条件下(20~25 °C 温度,40%~60%相对湿度),取适量的各实验样品按步骤依次溶于去离子水中,搅拌均匀后得到约 30 mL 的混合液,取相同量的混合液滴涂在 60 mm×60 mm×1.1 mm 干净的玻璃片上,将玻璃片在暗室中自然干燥 36~48 h,样品固化后得到厚度约为 110~220 μm 的薄膜,优化配比后,最终光致聚合物溶液的各组分含量如表 1 所示。

表 1 光致聚合物溶液中各组分的浓度
Table 1 Concentration of every composition
in the photopolymer

Composition	Concentration
Polyvinyl alcohol (PVA) / %	10
Acrylamide (AA) / (mol/L)	0.28
N, N'-methylene-bis-acrylamide (BAA) / (mol/L)	0.043
Triethanolamine (TEA) / (mol/L)	0.3
Azure I / (mol/L)	9×10^{-4}

2.2 透过率测试实验光路

利用图 1 所示的实验装置,对样品的透过率随时间变化关系进行测量,图中 SH 是快门,M 是反射镜,样品是光致聚合物厚膜,PM 为激光功率计。让样品对单光束激光曝光,并且要求激光方向与样品表面方向垂直。用功率计分别测量照射样品的入射光强 I_i 和透射光强 I_t ,则样品的透过率为

$$T = I_t / I_i \quad (1)$$

2.3 衍射效率测试实验光路

全息图衍射效率定义为:在全息光栅成像时,一级衍射有效光通量与照射全息光栅的有效入射光

通量之比用 η 表示,它是全息存储器的一个重要参数。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。对于体全息存储,衍射效率不仅直接影响页面再现时的亮度,而且决定在同一体积中可以存储的页面数目。

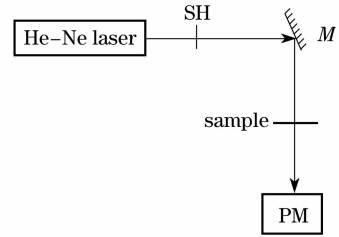


图 1 透过率测试装置

Fig. 1 Experimental setup of transmittance testing

用激光功率计分别测量参考光强度 I_i ,材料表面的反射光强度 I_r 和衍射光强度 I_d ,则衍射效率 η 为

$$\eta = I_d / (I_i - I_r) \quad (2)$$

实验所用光路如图 2 所示,图中 He-Ne 激光器是记录和读出时所用的激光器, M_1 、 M_2 、 M_3 是反射镜,快门 SH_1 和 SH_2 可以控制曝光的时间。这种装置采用了对称入射光路记录非倾斜光栅,由激光器发出的光,经渐变分束器(BS)分束后形成物光和参考光,其光强比可以通过调节渐变分束器来控制,实验中参、物光光强之比为 1:1,光束与样品法线夹角均为 45°;当两束光经过反射镜反射后,以相同的光程照射到样品上,在样品上形成干涉条纹;读出时,关闭 SH_2 ,只用参考光照射样品,用激光功率计可测得样品的衍射光强。

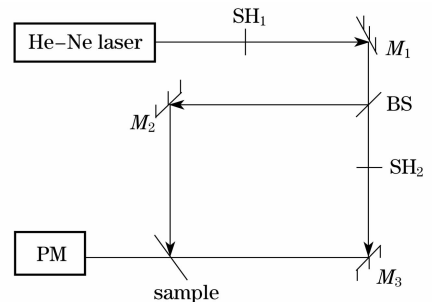


图 2 测衍射效率的实验装置

Fig. 2 Experimental setup of diffraction efficiency testing

3 结果和讨论

3.1 样品感光光谱范围

天青 I 的分子式为 $C_{14}H_{14}N_3ClS$,分子量为 291.80,是一种噻嗪染料,化学名为二甲基硫堇,而亚甲基蓝(四甲基硫堇)比天青 I 多了两个甲基,

参看文献[12]知, 噻嗪染料的最大吸收波长应随甲基取代程度的增加而逐渐红移, 天青 I 最大吸收波长为 649 nm, 与亚甲基蓝最大吸收波长 666 nm 比较, 更接近 He-Ne 激光器的 632.8 nm, 而且染料漂白速率随甲基取代程度的增加而逐渐减少, 意味着天青 I 的漂白速率要快于亚甲基蓝, 从而使单体的聚合速率要快于亚甲基蓝。综合这两方面可知天青 I 的全息性能应该要优于亚甲基蓝。

用紫外-可见-近红外分光光度计测得的光致聚合物成膜后的样品的吸收光谱如图 3 所示: 吸收光谱峰值为 649 nm, 半峰全宽约 100 nm, 有利于提高存储密度, He-Ne 激光器的 632.8 nm 波长位于样品最大吸收峰附近, 所以实验中用 He-Ne 激光作为记录和读出光, 染料可以提高对光子的吸收率, 从而使单体更易发生聚合, 形成较高的折射率调制度。

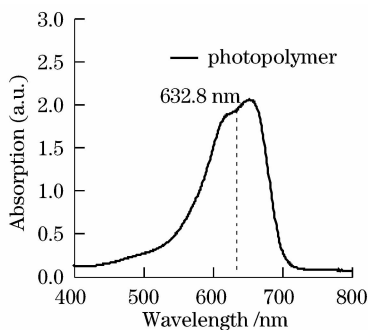


图 3 天青 I 敏化的光致聚合物吸收光谱图

Fig. 3 Absorption spectra of the photopolymer film sensitized by azure I

3.2 样品内部均匀性测试分析

在全息存储技术中, 由于记录材料的不均匀性使光向各个方向发生散射, 易产生散射噪声光栅, 这种噪声光栅对体全息存储技术有着重要的影响, 它将使样品的衍射效率减小和信噪比降低。从图 4 可知, 开始时透过率随曝光时间的延长而快速增大, 随后增加缓慢, 最后趋于平缓。原因可能是: 初始阶段, 样品中大量的染料分子吸收光子被漂白, 消耗了大量的光能, 使透过的光能减小, 导致透过率较小, 同时随着未被漂白的染料分子数快速减少, 对光的吸收下降, 透过率就快速增加; 随着时间的延长, 未被漂白的染料分子数越来越少, 透过率增长缓慢; 当染料分子完全漂白后, 透过率也趋于饱和。图中没有发现透过率随曝光时间增加反而大幅下降的现象, 说明曝光过程中样品中的散射较少, 表明样品内部均匀性较好, 没有明显的噪声光栅形成。

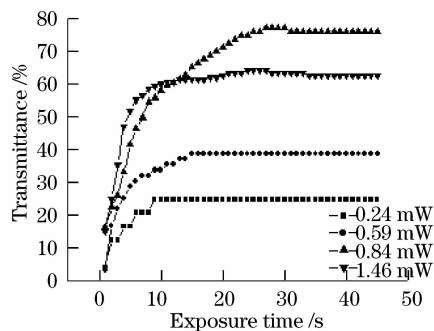


图 4 样品透过率随曝光强度的变化曲线

Fig. 4 Transmittance versus exposure intensity

在透过率随时间变化的实验曲线上并没有出现较低的谷, 与 C. Zhou 等^[13]观察到的不一样, 可能是所用材料以及曝光条件不同, 当光强小于 0.84 mW 时, 透过率最大值随光强增大而增加, 当增大到 1.46 mW 时, 透过率最大值随光强增大反而有些下降, 这可能在 0.84 mW 时, 提供给样品的能量大到使该位置附近所有的天青分子都漂白到无色状态后, 即使再增大光强, 也没有未反应的染料分子了, 也即透过的光能达到了饱和不再增长, 根据透过率定义(1)式知, 当透过光强不变时, 入射光强增大, 比值会减少。

3.3 引发剂三乙醇胺浓度的优化

TEA 在全息材料中有两方面的作用: 一是作为引发剂, 与染料发生光化学反应, 产生自由基, 引发单体聚合; 另一方面, 因 TEA 是液体, 能作为塑性剂和溶剂使体系易形成一个均匀膜, 提高样品质量, 减少单体在样品表面的沉积, 从而有效减少散射光栅的形成。在其他量不变并保持天青 I 的浓度 9×10^{-4} mol/L, 当光强为 39 mW/cm^2 时, 从图 5 知, TEA 的量较少时, 如 TEA 浓度从 0.15 mol/L 增大到 0.3 mol/L 过程中, 增加它的含量能大大提高材料的衍射效率, 使衍射效率从 15% 增大到 66%; 但当浓度达到一定程度约 0.3 mol/L 时, 衍射效率达最大值 66%, 此时这两方面的作用都已达到饱和, 再增加衍射效率反而下降, 如浓度增大到 0.35 mol/L 时, 衍射效率仅 25%, 且若再增加, 过量的 TEA 使薄膜易收缩, 会影响全息性能。

三乙醇胺浓度的最优值为 0.3 mol/L, 这与姚华文等^[14]三乙醇胺浓度的最优值为 0.27 mol/L 很接近。

3.4 染料天青 I 浓度的优化

在其他量不变并保持 TEA 的浓度为 0.3 mol/L, 当参考光强保持 39 mW/cm^2 时, 如图 6 所示, 染料天青 I 浓度低于 9×10^{-4} mol/L 时, 增大染料浓度, 衍

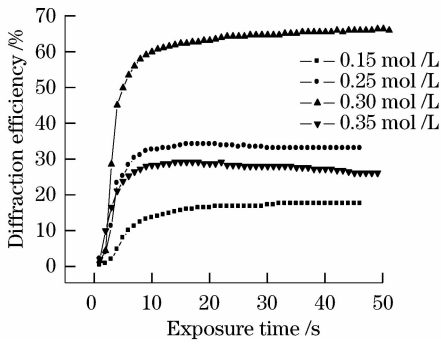


图 5 衍射效率随 TEA 浓度的变化

Fig. 5 Diffraction efficiency versus the concentrations of triethanolamine

射效率也随之增大,浓度为 9×10^{-4} mol/L 时衍射效率达到最大值,此值稍高于姚华文等^[15]的 7.5×10^{-4} mol/L 最优值,但是浓度超过 9×10^{-4} mol/L 后继续增大,衍射效率反而减小。原因可能是:从光聚合机理来看,开始时,染料天青 I 的含量增加,必然有更多的染料分子吸收光子,染料分子激发态越多,激发三乙醇胺产生的自由基越多,引发更多的单体聚合,从而使衍射效率增大;但当浓度超过一定限度时,过量天青 I 的屏蔽作用会使到达薄膜底部的光子数减少,影响薄膜底部的光聚合,致使衍射效率有所下降。

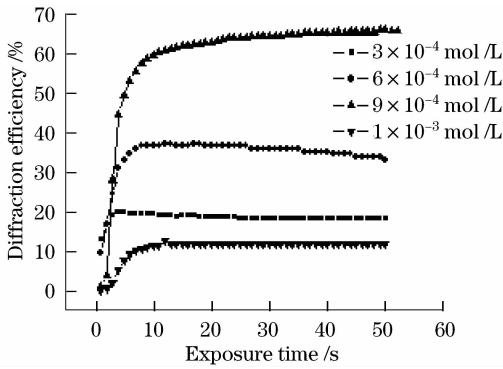


图 6 衍射效率随染料浓度的变化

Fig. 6 Diffraction efficiency versus the concentrations of azure I

由图 5,6 可知,对于表 1 中的一定量单体,当引发剂三乙醇胺的浓度为 0.3 mol/L 和染料天青 I 浓度为 9×10^{-4} mol/L 时,可以组成一个最佳的引发系统,使样品达到最大衍射效率。

3.5 感光灵敏度和折射率调制度

记录材料的感光灵敏度直接影响到内存的写入速度及写入过程的能耗,因此感光灵敏度也是评价记录材料的一个重要性能参数。感光灵敏度是指记录介质受到光照后,其响应的灵敏程度,一般定义为

具有最大衍射效率时所需要的曝光量。在全息术中,记录介质的感光灵敏度表示为

$$S = \frac{\sqrt{\eta_{\text{sat}}}}{mE}, \quad (3)$$

式中 η_{sat} 为饱和(最大)衍射效率, E 为平均曝光量, $E = (P \times t) / A$, 其中 P 为参考光的入射功率, t 为达到饱和衍射效率时所需要的时间, A 为参考光束的横截面积, $A = \pi r^2$, r 为参考光束的半径, m 为曝光强度的条纹调制度,当物光强与参考光强为 1:1 时, $m = 1$ 。

光致聚合物材料的折射率调制度 (Δn) 是材料全息存储最原始的参数,根据 Kogelnik 耦合波理论^[16],对于非倾斜光栅,材料所具有的最大衍射效率和折射率调制度的关系为

$$\Delta n = \arcsin(\eta_{\text{max}})^{1/2} \lambda \cos \theta / \pi d, \quad (4)$$

其中 η_{max} 为材料最大衍射效率, d 为材料的厚度, λ 为记录波长即 632.8 nm, θ 为记录时参考光的入射角,由于是等倾角非倾斜对称入射,所以 $\theta = 45^\circ$ 。

根据(3)式和(4)式,得到不同厚度时的光致聚合物薄膜的全息特性参量如下表 2 所示。

表 2 光致聚合物薄膜在不同厚度时的全息特性参量
Table 2 Holographic characteristic parameters of the photopolymer under different thickness

Thickness / μm	Maximum diffraction efficiency $\eta_{\text{max}} / \%$	Exposure sensitivity $S / (\text{cm}^2 / \text{mJ})$	Refractive index modulation Δn
110	34	9.7×10^{-4}	7.6×10^{-4}
140	66.13	7.7×10^{-4}	9.7×10^{-4}
180	53	1.2×10^{-3}	6.5×10^{-4}
220	22.4	1.5×10^{-3}	3.2×10^{-4}

从表 2 可知,材料的最佳厚度为 140 μm ,感光灵敏度最大值为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{mJ}$,最大折射率调制度为 9.7×10^{-4} ,说明材料写入速度快,能耗少,而且折射率调制度 Δn 较高,符合高密度全息存储材料对 Δn 的要求。

4 模拟图像全息存储实验

模拟图像存储实验装置见图 7,其中 O 是待存储的物, L_1, L_2, L_3, L_4 是凸透镜, L_1 是准直透镜, L_2 是扩束透镜, L_1, L_2 构成空间滤波扩束系统,它将物光束进行扩束和空间滤波,而且 L_3, L_4 焦距相等均为 f ,其中 O, L_3 , 样品, L_4 , CCD 组成傅里叶变换体全息存储的 $4f$ 系统, CCD 是电荷耦合器件摄像机, C 是与摄像机相连的计算机。

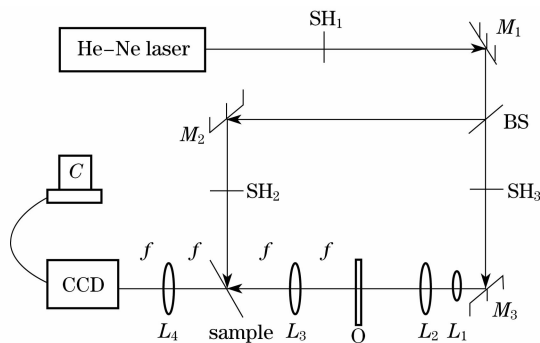


图 7 模拟全息存储实验装置

Fig. 7 Experimental setup of the analog holographic storage

具体实验过程为:先把物体放在 $4f$ 系统的输入面上, CCD 放在输出面上并且不放样品,让物体通过透镜直接成像在 CCD 上, CCD 摄像后输入到

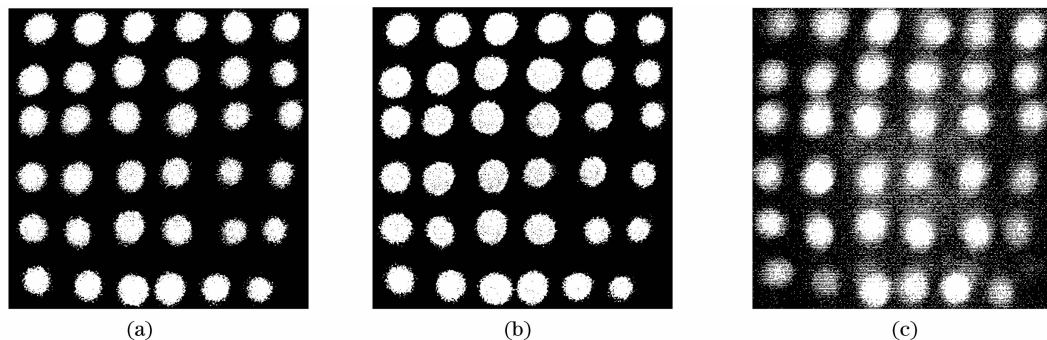


图 8 全息存储实验结果。(a)原始图像;(b)透射图像;(c)衍射再现图像

Fig. 8 Experimental result of holographic storage. (a) original image; (b) transmission image; (c) reconstruction image

5 结 论

通过实验对制备的新型红敏天青 I 敏化的光致聚合物材料进行了研究,发现该材料的最大吸收峰比亚甲基蓝更接近 He-Ne 激光器的 632.8 nm,更易受此波长的光激发,对引发系统优化后,发现材料内部均匀性较好,最大衍射效率达到了 66%,材料的最佳厚度为 140 μm ,感光灵敏度最大达到了 $1.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$,最大折射率调制度为 9.7×10^{-4} ,并进行了模拟图像全息存储,透射图像与衍射图像保真度较高,但是衍射图像存在少量散射,光斑像稍微有点变形。

研究表明染料天青 I 可替代传统的亚甲基蓝红敏染料,天青 I 敏化的光致聚合物材料是一种良好的感光全息记录材料,适合用于高密度全息存储。本文的研究将有助于新型红敏全息存储材料的开发和利用。

计算机中保存成为原始图像,接着把光聚物样品放在频谱面上,携带物体信息的物光束与经反射镜的参考光束以近似相同的光程照射到样品上,在样品上形成干涉条纹,从而记录了物光中的全部信息;读出时,用快门 SH_3 关闭物光,用参考光照射样品,即可将原物图像再现到 CCD 的接收面上,可以用 CCD 拍摄并输入到计算机中得到衍射再现图像;最后打开 SH_3 关闭 SH_2 , CCD 拍摄到物体的透射图像并保存到计算机中。

实验结果如图 8 所示,其中 (a) 为物体直接成像, (b) 为物体透过样品成像, (c) 为物体再现成像。可以看出,透射图像、衍射图像与原始图像相比较,十分清晰,保真度较高,其中透射图像保真度要优于衍射图像,但衍射图像由于少量散射的作用,光斑像稍微有点变形。

参 考 文 献

- 1 Yasuo Tomita, Hiroshi Nishibiraki. Improvement of holographic recording sensitivities in the green in SiO_2 nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymers doped with pyrromethene dyes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(3):411~412
- 2 Won Sun Kim, Yong-Cheol Jeong, Jung-Ki Park. Organic-inorganic hybrid photopolymer with reduced volume shrinkage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**:012106
- 3 Xu Chenggang, Zhu Jianhua, Wang Yuechuan. Composition optimization of fluoro-containing red-sensitive photopolymer holographic materials[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1):26~30
徐成刚,朱建华,王跃川. 含氟红敏光致聚合物全息材料的组成优化[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1):26~30
- 4 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率增强研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4):616~620
- 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, 陶世荃, 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 Yao Huawen, Huang Mingju, Chen Zhongyu *et al.*. Optimization of a monomers-based photopolymer used for holographical recording[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 633~635
- 姚华文, 黄明举, 陈仲裕 等. 多种单体的全息光聚物材料组分的优化[J]. 光学学报, 2002, **22**(5):633~635
- 7 W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, H. P. Weber *et al.*. Multicomponent photopolymer systems for volume phase holograms and grating devices[J]. *Appl. Opt.*, 1976, **15**(2):534~540
- 8 Zhang Cunlin, Yu Meiwen, Yang Yongyuan *et al.*. Novel photopolymer holographic recording material and applications[J]. *Acta Optica Sinica*, 1993, **13**(8):728~733
- 张存林, 于美文, 杨永源 等. 新型防潮的光致聚合物全息记录材料及其应用[J]. 光学学报, 1993, **13**(8):728~733
- 9 Cunlin Zhang, Meiwen Yu, Yongyuan Yang *et al.*. A new initiation system for holographic recording material [C]. *SPIE*, 1993, **1914**: 115~119
- 10 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
- 11 Yao H. W., Huang M. J., Chen Z. Y. *et al.*. Optimization of two-monomer-based photopolymer used for holographic recording[J]. *Materials Letters*, 2002, **56**: 3~8
- 12 Feng Minhui, Yu Mengcheng, Liang Zhaoxi. Study on the photofading behaviour of thiazine dyes in the photopolymerization system induced by He-Ne Laser[J]. *Universitatis Sunyatseni (Acta Scientiarum Aturalium)*, 1995, **34**(1):123~125
- 冯敏辉, 余孟成, 梁兆熙. He-Ne 激光诱导光聚合体系中染料褪色行为的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1995, **34**(1):123~125
- 13 C. Zhou, D. Wang, S. Tao *et al.*. Dynamic hologram recording characteristics in photopolymer films[J]. *SPIE*, 2002, **4930**:443~451
- 14 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):633~635
- 姚华文, 黄明举, 陈仲裕 等. 多种单体的全息光聚物材料组分的优化[J]. 光学学报, 2002, **22**(5):633~635
- 15 Yao Huawen, Huang Mingju, Cheng Zhongyu *et al.*. Optimization of acrylamide-based photopolymer and its holographic character investigation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(11):973~974
- 姚华文, 黄明举, 陈仲裕 等. 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[J]. 中国激光, 2002, **A29**(11):973~974
- 16 H. Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings [J]. *The Bell. Syst. Tech.*, 1969, **48**(9):2909~2947