

新型防潮的光致聚合物全息记录材料 及其应用*

张存林 于美文

(北京理工大学工程光学系, 北京 100081)

杨永源 冯树京

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

提 要

本文研制出一种新型兰敏的光致聚合物全息记录材料, 并提出再聚合固定全息再现峰值波长的方法. 这种记录材料由增感剂, 引发剂, 链转移剂, 单体和成膜物组成. 用本材料记录的全息图衍射效率可达95%以上, 且能防潮, 耐高温.

关键词 光致聚合物, 全息记录材料.

1 引 言

全息术的应用在很大程度上取决于是否有合适的全息记录材料. 常用的全息材料中, 银盐具有高的灵敏度, 但是衍射效率较低. 即使采用漂白或稀释显影的方法衍射效率也只得40%左右. 用重铬酸盐明胶制作的全息图具有很高的衍射效率, 可达90%以上. 市场上见到的激光宝石, 以及很多全息元件都是用此材料制成. 但其也有不利的因素, 如感光度低, 感光版要随用随制作, 不能长期保存等, 它的致命弱点是用此材料制作的全息图受环境的影响很大, 在湿度比较大的环境中很容易消象. 光致聚合物材料可以克服上述材料的一些缺点. 近期文献报道杜邦公司^[1], 宝丽来公司^[2], 佳能公司^[3], 富士公司^[4]和北京理工大学^[5,6]等都在光致聚合物全息记录材料方面作了大量工作. 但这些记录材料^[5]记录过全息图以后, 需要化学试剂处理. 在处理过程中, 由于记录介质膜的膨胀与收缩会引起全息图条纹的变形, 甚至损坏全息图. 本文报道作者新研制出的兰敏光致聚合物全息记录材料具有高衍射效率, 保存期长, 较高灵敏度, 不需化学试剂处理和防潮等显著优点. 这为全息透镜, 全息光学元件以及激光宝石的制作提供了一种较理想的记录介质.

2 实 验

2.1 实验装置

收稿日期: 1991年8月5日; 收到修改稿日期: 1992年6月8日

* 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题.

实验装置如图 1 所示. 采用记录反射光栅的光路. 由氩激光器发出一束激光分成光强相等的两束. 使参考光及物光从干版的两边入射到记录介质上. 调节反射镜使参考光与物光的光程相等.

2.2 样品的制备

配制感光液要在红灯下进行. 增感剂 *Dye1* 为二乙胺基-亚苄基环戊酮, 引发剂为二苯基碘铀盐*. 单体选用 N-乙基吡啶与甲基丙烯酸苄酯配合使用. 成膜物为聚醋酸乙酯, 交联剂为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯. 链转移剂为硫醇. 将上述药品按一定比例顺序放入锥形瓶中, 用溶剂使其逐一溶解. 感光液配好以后, 将其涂在玻璃片基上, 然后放在水平平台上自然干燥.

2.3 全息记录

记录光路如图 1 所示. 由氩激光器发出的 488 nm 兰光记录反射式全息光栅.

3 结果和讨论

为使单体聚合成聚合物有两个必要条件: 其一为合适的单体. 单体的选择要使其与成膜物的折射率差值比较大, 这样聚合后才能得到较大的折射率调制, 达到提高衍射效率的目的; 其二为引发体系, 产生自由基引发单体聚合.

所用的引发体系包含有引发剂和光谱增感剂. 因引发剂只在紫外有较强的吸收, 加入增感剂后可使感光版增感到兰光区域. 记录介质用氩激光曝光时, 增感剂 *Dye1* 吸收光, 被激发到激发态, 然后将能量传递给引发剂 *In*, 激发的引发剂离解出自由基 $R\cdot$. 链转移剂 *CT* 是起加速自由基产生的作用.



式中 *Dye1* 为增感剂, *In* 为引发剂, $R\cdot$ 为自由基, *CT* 为链转移剂, *M* 为单体, *P* 为聚合物. 经研究发现加入适量的交联剂可以改进图象的质量和聚合物的物理性质, 并可以加大折射率的调制, 提高衍射效率.

全息记录介质中所记录的是物光和参考光相互作用形成的干涉条纹. 光化学反应只发生在干涉条纹的亮区. 而不是暗区. 初始曝光会使一部分单体聚合, 聚合的程度是曝光光强的函数. 由于在干涉条纹的亮区有单体形成聚合物, 使得单体浓度在亮区与暗区分布不均, 导致单

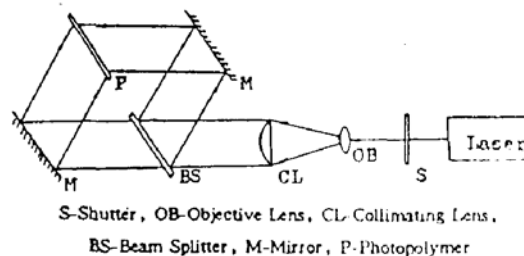


Fig. 1 Apparatus for recording reflection holographic gratings

* 所用引发体系未见报道.

体由暗区向亮区扩散. 如此建立起单体的浓度和密度梯度. 聚合物的不均匀分布产生了折射率的变化, 而全息图恰好是通过记录介质曝光后产生的折射率变化形成的. 相干曝光后, 用非相干光或相干光均匀曝光定影, 使余下没有聚合的单体完全聚合. 全息图不仅不会被这均匀曝光破坏, 而且会起到增加衍射效率和定影的作用, 还可以通过加热或溶剂处理的方法大大加大折射率的调制, 提高衍射效率.

3.1 再聚合定影方法

众所周知, 布拉格定律为:

$$2nd \sin(\theta/2) = \lambda \quad (4)$$

式中 n 为记录介质的平均折射率, λ 为探测光束的波长, θ 为探测光束在介质内与全息图条纹面的夹角, d 为光栅常数. 据(4)式, 当观察角 θ 给定, 如果 d 增加, 全息图的再现峰值波长(探测光束波长)将向长波方向移动(红移). 如果 d 减小, 峰值波长向短波方向移动(兰移). 全息图加热处理后一般都要兰移, 可将其浸入有机溶剂中, 使介质膜膨胀达到峰值波长红移的目的. 但是如果把全息图从有机溶剂中取出, 则峰值波长又会慢慢地回到近乎原来的数值. 为了固定全息图的峰值波长和增大折射率的调制. 本文提出了再聚合定影方法. 此方法包括光再聚合定影方法和热聚合定影方法.

3.1.1 光再聚合定影方法

光再聚合膨胀定影液由单体、光引发剂和有机溶剂组成. 膨胀定影液涂布在经过相干曝光, 均匀曝光定影和热处理以后的全息图上. 如果膨胀定影液进入介质太慢, 有可能损坏全息图. 为使膨胀定影液很快进入介质膜中, 可以给全息图稍加热, 等到峰值波长红移到所需的数值时, 用紫外灯曝光进行光聚合. 单体聚合成聚合物后峰值波长即固定下来.

3.1.2 热再聚合定影方法

热再聚合膨胀定影液由单体、热引发剂和有机溶剂组成. 膨胀定影液涂布在经过相干曝光, 均匀曝光定影和热处理以后的全息图上. 当峰值波长红移到所需数值时, 放入烘箱进行热聚合. 单体聚合成聚合物后峰值波长被固定下来.

3.2 应 用

3.2.1 三基色滤光片

全息滤光片是近期随着全息术和位相记录介质的发展出现的一种新型滤光片, 它与干涉滤光片在原理上有相似之处. 全息滤光片作为一种光学元件虽然尚未完全进入实用阶段, 但已显示出它的很多独特优点. (a) 全息滤光片具有良好的可调谐性, 在调谐过程中频率和带宽的变化都很小. (b) 全息滤光片本身具有相当好的单峰性, 在整个可见光范围内只有一个峰值, 而干涉光片存在次峰. 消除次峰会降低效率. (c) 干涉滤光片的面积较小, 直径大时均匀性较差, 而且很贵. 全息滤光片是用全息照相方法制作的, 可用很低的价格制作大面积的滤光片, 而且均匀性很好, 衍射效率也很高. (d) 同干涉滤光片一样, 全息滤光片的反射和透射光谱是互补的, 分别为一窄的单峰和吸收带. 因此, 全息滤光片以反射使用选择出所需波长, 也可以透射使用滤掉需要的波长, 还可以两种形式同时使用. 再利用面积大的特点, 全息滤光片已在美国空军战斗机的平视显示器(HUD)装置中得到实际应用.

全息滤光片可以使用本文介绍的光致聚合物材料制作,我们已用再聚合定影法制作了三基色滤光片.三个反射全息光栅可以按图 1 所示光路在同一条件下拍摄.热处理以后,三个反射全息光栅按再聚合定影方法分别处理后,就得到红、绿、兰三个滤色片.实验结果如图 2 所示.

3.2.2 假彩色全息图

彩色全息图可以再现彩色象,一单色激光制作的全息图在某个角度只能见到一个单色象.彩色全息图可以用白激光器或用一个 He-Ne 激光器发射的红光(633 nm)与一个氩激光器发射的绿光(514 nm)和兰光(488 nm)制作.可用再聚合定影法,用单谱线激光制作假彩色全息图.两个全息图可以用氩激光器的 488 nm 谱线制作.加热处理后,两个全息图分别按再聚合定影方法处理.在同一观察角度,两个全息图可处理成使其再现象具有红、绿两个不同颜色,二个合在一起就形成一个假彩色全息图.

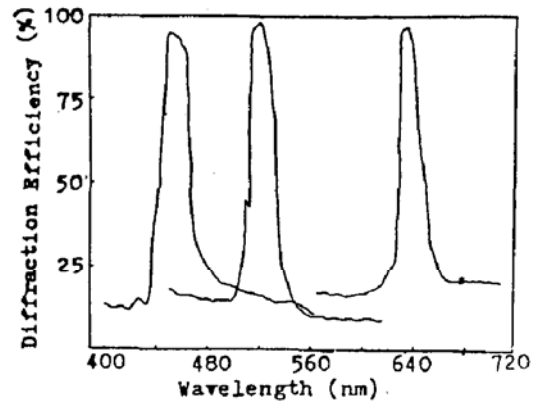


Fig. 2 Trichromatic holographic reflection filters

4 光致聚合物全息记录材料特性

全息记录材料的特性可以用灵敏度、衍射效率、环境稳定性、能否实时显示等表征,本文介绍的光致聚合物的特性如下:

4.1 灵敏度

这种光致聚合物全息记录材料用氩激光 488 nm 曝光,能量感光灵敏度范围为 30~300 mJ/cm².此材料感光度比 Polaroid 公司^[2] DMP-128 的感光度低(30 mJ/cm²),但比 FUJITSU LTD.^[4]全息版的感光度高(500 mJ/cm²).

4.2 分辨率

分辨率可以由(4)式来计算

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin(\theta_1/2)}$$

式中 n 为记录介质的平均折射率, λ 为记录光束在自由空间的波长, θ_1 为参考光束和物光束在记录介质中的夹角, d 为光栅常数,其倒数便是分辨率.此记录材料可以拍摄 Lippman 全息图,此时 $\theta_1 = 180^\circ$, $n = 1.5$, $\lambda = 488 \text{ nm}$.

$$\frac{1}{d} = \frac{2n}{\lambda} = 6148 \text{ l/mm}$$

所以此材料的分辨率超过 5000 l/mm.

4.3 衍射效率

衍射效率(η) 定义为衍射的探测光强 I_d 与入射的探测光强(I_0) 之比

$$\eta = \frac{I_d}{I_0}$$

全息图的衍射效率不仅与记录材料本身有关,还取决于曝光量,干涉条纹的可见度,参考光与物光的夹角、记录介质的膜厚、处理方法等.实验结果表明,用此光致聚合物全息记录材料制作的全息图再现象的亮度可以与重铬酸盐明胶及文献所报导的光致聚合物材料制作的全息图相比似.实测的衍射效率可以达 95% 以上.

4.4 全息材料的实时性

全息术在有些应用中需实时显示,全息干涉术中的单次曝光法就是典型例子.

银盐、重铬酸盐明胶以及有些光致聚合物全息材料^[2,3]用于单次曝光法,要解决的一个关键问题就是全息干版在处理以后要准确地复位.做过这个实验的都知道,要想准确复位是相当困难的,而用我们这种光致聚合物材料,曝光以后,不需处理就可以观察结果,这给无损检测带来很大方便.

一些需要化学试剂处理的全息材料,在处理过程中,由于记录介质膜的膨胀与收缩会引起全息图条纹的变形,甚至损坏全息图.本文研究的光致聚合物全息记录材料不需化学试剂处理,用光强调制的相干光曝光后,只需用均匀光曝光即可定影.

4.5 全息图的稳定性

重铬酸盐明胶制备与加工简单,几乎无散射,分辨率高达 5000 1/mm 以上,衍射效率高达 90% 以上,所以它是一种较理想的全息记录材料,但它有一个致命的弱点在于此材料制成的全息图受环境的影响很大,在湿度比较大的环境中很容易消象.全息图制好后需要进行封装或其它后处理,有些光致聚合物材料^[2,5]也存在同样问题,这给全息图保存带来很大困难.本文研制的光致聚合物全息记录材料制出的全息图不仅防潮,而且防水.将全息图放入水中,二天后取出全息图的物理性质没有变化.通过环境实验发现,全息图在 120 °C 的条件下无变化.全息图在自然环境中也很稳定.

5 结 论

光致聚合物全息记录材料具有高的分辨率,高的衍射效率和较高的灵敏度.全息图防潮,耐高温且在自然环境下很稳定.制作全息图不需化学处理,只需稍加热便可大大提高衍射效率.为了加大折射率的调制度和固定全息图再现的峰值波长,我们提出了再聚合物定影方法.并用此方法制作了三基色滤色片和假彩色全息图.这种光致聚合物全息记录材料是较理想的全息记录材料.

参 考 文 献

- [1] Joyce Harley, Heat is on with new du pont photopolymers. *Holographic International*, Winter 1989, 26
- [2] R. T. Ingwall, H. L. Fielding, Hologram recording with a new photopolymer system. *Opt. Engng.*, 1985, 24:808~811
- [3] K. Matsumoto, T. Kuwayama, M. Matsumoto *et al.*, Holographic optical elements using polyvinyl carbazole

- holographic material. *Proc. SPIE*, 1985, **600**:9~13
- [4] Yasuo Yamagishi, Takeshi Ishizuka, Teruo Yagishita *et al.*, Holographic recording material containing poly-N-vinyl carbazole. *Proc. SPIE*, 1985, **600**:14~19
- [5] 马春荣, 郎恒元, 新型光聚合体系的全息记录材料. 北京工业学院学报, 1988, **8**(2):75~78
- [6] Zhang Cunlin, Yu Meiwen, Yang Yongyuan *et al.*, Photopolymer material for holography. *J. Photopolym. Sci. & Tech.*, 1991, **4**(1):139~144

Novel photopolymer holographic recording material and applications

ZHANG Cunlin YU Meiwen

(*Optical Engineering Department, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*)

YANG Yongyuan FENG Shujing

(*Institute of Photographic Chemistry, Academic Sinica, Beijing 100101*)

(Received 5 August 1991; revised 8 June 1992)

Abstract

Holography with a blue sensitive photopolymer system and novel repolymerizing fixing methods have been developed. The experimental result is shown in Fig 2. The photosensitive medium is composed of photosensitizing dye, chain transfer agent, initiator, monomer and polymeric film-forming binder. Coatings are cast from solution onto a washed glass plate.

Key words holographic recording material, photopolymer.