

文章编号 : 0253-2239(2002)08-1021-04

绿敏光致聚合物的制备及其光全息存储性能研究^{*}

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与机械研究所, 上海 201800)

提要: 报导了一种新型的对绿光敏感的光致聚合物材料。该材料以丙烯酸胺为单体, 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 55%。在光聚物上采用角度复用技术存储了 10 幅图像, 得到的再现像信噪比较高。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; 角度复用

中图分类号: TQ597.92 文献标识码: A

1 引 言

今天, 人们用各种各样的光敏感材料制备全息光学器件, 器件的应用要求和制备过程决定了记录介质的选择。自从 20 世纪 60 年代以来, 光聚物薄膜就被用来作全息记录^[1,2], 并且这些年来因为商业原因光聚物材料受到了越来越多的重视。因为光聚物材料具有噪声小, 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重点。但是到目前为止, 全息材料的研究主要还集中在重铬酸盐明胶和精细银卤颗粒溶胶上^[3]。实际上, 从光学、计算机、远程通信到宇宙飞船显示器, 图像艺术和安全器件等各个方面体全息技术都具有广阔的市场前景, 因此一些公司申请了光聚物材料的制备和体全息图的记录技术专利^[4]。其中美国 Du Pont 公司对光聚物的开发一直走在世界的前列^[5]。一般光聚物系统包括单体、引发剂、共引发剂和粘结剂等。丙烯酸胺因为能够聚合因此被大量地使用。亚甲基双丙烯酸胺能够加速光聚合, 当丙烯酸胺聚合形成空间链, 亚甲基双丙烯酸胺与这些空间链发生交连, 形成一种透明且固态的共聚物。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^[6]。所以使用丙烯酸胺与亚甲基双丙烯酸胺作为单体的光聚物系统的研究较多。

为了提高光聚物材料的体全息存储容量, 已经研制出了许多全息存储方案, 即全息图的的复用技

术^[7]。其中基于厚全息图的布拉格选择性的角度复用、波长复用和相位复用技术研究较多^[8]。我们首先制备了以丙烯酸胺为单体的光聚物材料, 然后利用角度复用技术在光聚物上存储了 10 幅全息图, 并对其中的一幅全息图进行了布拉格角度选择性测试, 取得了较理想的效果。

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, 样品都是在普通实验室条件下制备的(22 °C, 相对湿度约为 40% ~ 60%)。将 2 g 的聚乙烯醇(PVA, $M_r = 1750$)溶解于蒸馏水并加热到 80 °C, 搅拌使其溶解, 最后得到 PVA 的质量分数为 0.1 的 PVA 溶液。将 2 ml 三乙醇胺(TEA, 分析纯, 上海化学试剂公司)溶解于 3 ml 蒸馏水中, 搅拌均匀后加入到 PVA 溶液中。赤藓红 B(ErB, 含量不少于 0.8, 上海化学试剂三厂)晶体溶解于蒸馏水中得到染料溶液(4.6734×10^{-3} mol/l), 往 PVA 溶液中加入 1 ml 染料溶液, 往 PVA 溶液中加入适量丙烯酸胺(AA, 化学纯, 上海化学试剂公司)单体 0.6 g 和亚甲基双丙烯酸胺(BAA, 化学纯, 上海化学试剂公司)单体 0.2 g 均匀搅拌后得到约 25 ml 的溶液; 取出 3 ml 溶液, 倒在 6.7 cm × 6.7 cm 的平板玻璃上, 将玻璃板放在暗室中放置 36 h ~ 48 h, 样品固化后薄膜厚度约为 100 μm。

2.2 实验所用光路

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。这两

^{*} 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。

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。调节角度复用器可以控制光线的入射角。通过测量入射光和衍射光的强度便可以计算出衍射效率。

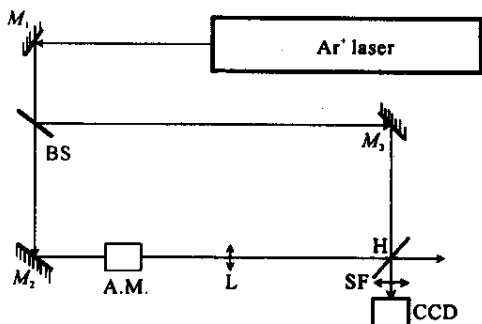
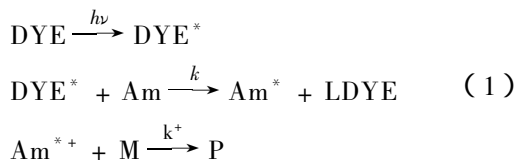


Fig. 1 Schematic representation of the setup for the recording of grating. M_1 , M_2 and M_3 : mirror; BS: beam splitter; H: holographic plate; CCD: charge-coupled device; SF: spatial filter; A.M.: angular multiplexing element; L: lens

3 结果和讨论

3.1 光聚物材料中光聚合反应过程

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,产生离子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,而能量敏感性与聚合化速率有关^[9],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。可能的光聚合机理如下。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。



式中, DYE 为光引发剂, DYE^* 为光引发剂激发态, LDYE 为引发剂漂白态, Am 为三乙醇胺, $\text{Am}^{\cdot+}$ 为三乙醇胺离子自由基, M 为单体, P 为光聚物, $h\nu$ 为入射光子能量, k 、 k^+ 为反应常数。

3.2 样品的曝光时间与衍射效率曲线

典型的光栅生长曲线如图 2 所示,记录光强为

20 mW/cm^2 。从图中可以看到在最初阶段,薄膜的衍射效率与曝光时间成比例,但当曝光时间达到一定的程度,则薄膜的衍射效率达到一个最大值,再增大曝光时间,衍射效率不再增加,反而有所下降。当曝光量为 100 mJ/cm^2 时,我们可以得到最大衍射效率 55%。从图 2 我们可以作如下推测:光聚物材料的折射率调制与聚合的单体浓度成正比;单体受到光照射时,扩散速率远大于光聚合速率;在曝光初始阶段,局部光聚合程度与曝光量成正比;当光聚物层的曝光量达到一定程度,折射率调制便达到饱和,再增大曝光量,薄膜的衍射效率也不会上升,曝光达到饱和后,继续曝光反而使衍射效率下降的原因可能是光聚物层的窜扰噪声增大所致。

光聚物材料中的窜扰噪声主要有三个来源,即玻璃衬底的缺陷和非均匀性造成的对输出光的散射,曝光过程中材料本身的缺陷和不均匀性对输入信号的散射,形成相变光栅的光聚物材料对输出信号光的随机散射。随着曝光量的继续增大窜扰噪声上升得更快,就有更多的输出光被散射,导致衍射效率的下降。

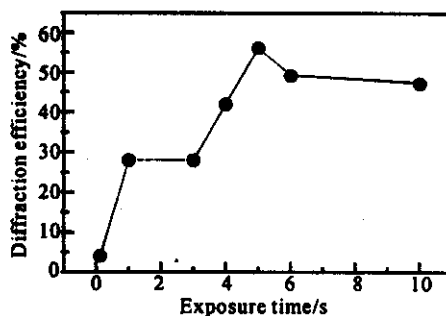


Fig. 2 The relationship between exposure time and diffraction efficiency. The chemical composition of the materials is $C(\text{AA}) = 0.21 \text{ mol/L}$; $C(\text{BAA}) = 0.0324 \text{ mol/L}$; $C(\text{TEA}) = 0.38 \text{ mol/L}$

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,是光聚物材料存储信息的基本原理。本试验中我们利用制备的光聚物材料,进行了图像存储。用一个 CCD 器件接收,然后由计算机捕获图像后显示。因为光线入射角的调节量为 2° ,因此在进行角度复用时,每个样品角相差 2° ,即存储时入射角每隔 2° 在光聚物材料上存储 1 幅图片,总共存储了 10 幅图片。另外为了作比较,又在另外一个位置以 0° 样品角存储了 1 幅图片。以下是再现图像与原始图像的比较。

从图 3 中我们可以看出,衍射像的各个点清晰可见。说明信噪比较高。当只存储了 1 幅图像时,

所得到的再现像清晰明亮,而存储了 10 幅图像后, 得到的再现像就比较暗。

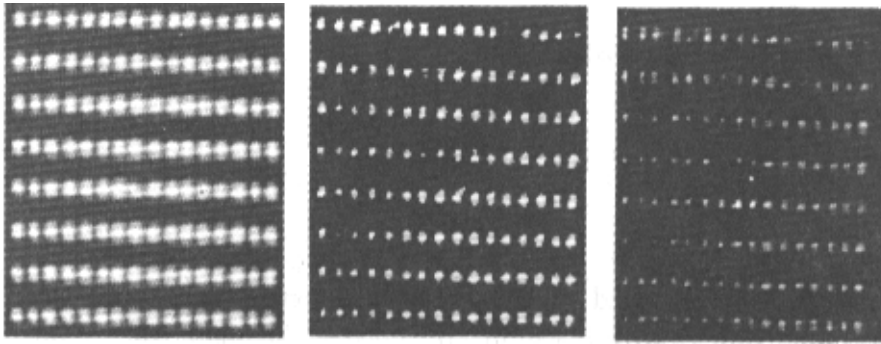


Fig.3 The original image (left) and reconstruction image (the one in the middle is the only image stored in the photopolymer, and the right image is one of the 10 holograms stored in the photopolymer)

图 4 为用角度复用技术存储了 10 幅图像后经过测量得到的每幅再现像的衍射效率图。

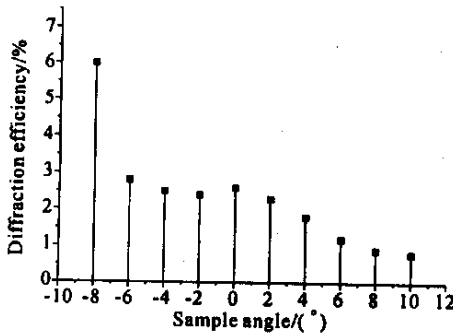


Fig.4 Curve of diffraction efficiencies and sample angle of the 10 holograms stored in photopolymer

每张角度复用存储的全息图的写入角相差 2°。从上图可以看到总的再现像的衍射效率还是比较高的。另外我们从这 10 幅图中选择了 1 幅图做角度选择性曲线,所得结果如图 5 所示,与科杰尔尼克 (Kogelnik) 的耦合波理论^[10]符合较好。充分说明该光聚物材料可以使用角度复用的方式来进行大容量体全息存储。另外也可以根据每幅全息图的衍射效率计算出光聚物材料的动态范围。

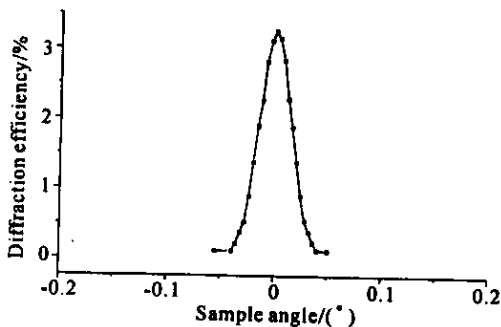


Fig.5 The angular selective curve of a hologram in one of the 10 holograms

结论 通过对所制备的光聚物材料的性能测试得到了材料的衍射效率与曝光时间之间的关系。得到该材料的最大衍射效率达 55% 左右,灵敏度为 100 mJ/cm²。在样品的某点存储了 10 幅图像,得到的再现像清晰可见,对某幅全息图进行了角度选择性测试发现能够很好地符合科杰尔尼克 (Kogelnik) 理论,充分说明该材料具有较好的光全息存储性能。

参 考 文 献

[1] Sheridan N K. Production of blazed hologram. *Appl. Phys. Lett.*, 1968, **12**(9) 316 ~ 322

[2] Jenney J A. Holographic recording with photopolymers. *J. Opt. Soc. Am.*, 1970, **60**(9) :1155 ~ 1162

[3] Barachevsky V A. Russian advances in holographic recoring media. *Proc. SPIE*, 1998, **3417** :142 ~ 153

[4] Haugh E F. Hologram recording in photopolymerizable layers. U. S. Patent 3,658,526 (1972), assigned to E. I. Du Pont de Nemours and Company

[5] Smothers W K, Monroe B M, Weber A M *et al.*. Photopolymers for holography. *Proc. SPIE*, 1990, **1212** : 20 ~ 28

[6] Blaya S, Carretero L, Mallavia R *et al.*. Optimization of an acrylamide-based dry film used for holographic recording. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(32) :7604 ~ 7610

[7] Tao Shiquan. *Holographic Storage* (光全息存储). Beijing: Beijing Industrial University Press, 1998. 264 ~ 298 (in Chinese)

[8] Jan J S, Shin D H, Park Y S. Holographic data storage by combined use of peristrophic, angular, and spatial multiplexing. *Opt. Engng.*, 2000, **39**(11) 2975 ~ 2981

[9] Blaya S, Carretero L, Mallavia R *et al.*. Holography as a technique for the study of photopolymerization kinetics in dry polymeric films with a nonlinear response. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(6) 955 ~ 961

[10] Kogelnik H. Coupled wave theory for thick holograms gratings. *Bell Syst. Tech. J.*, 1969, **48**(7) :2909 ~ 2947

Preparation of Green Sensitive Photopolymer and Investigation of Its Holographic Data Storage Characteristics

Yao Huawen Huang Mingju Chen Zhongyu Hou Lisong Gan Fuxi

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

(Received 27 August 2001; revised 10 October 2001)

Abstract: A new type of green light sensitive photopolymer material is prepared. The photosensitive medium is composed of acrylamide monomer, photoinitiator, coinitiator and polymeric film-forming binder. With holograms recorded in this material, the diffraction efficiency of the photopolymer as high as 55% is obtained. 10 holograms are stored in this medium using angular multiplexing technology and the SNR of the reconstruction images is high. It proves that the photopolymer is suitable for high density volume data storage.

Key words: photopolymer; diffraction efficiency; holographic data storage; angular multiplexing

(上接封四)

3.8 资助来源 所投文章项目受到资助的,应标明资助名称及编号。在审稿结论相同的情况下,符合以下条件的予以优先发表:1)属省、部級以上的重大科技成果、获奖项目和具有明显经济效益的项目(均请在来稿中注明);2)有国家级或省部级基金资助项目的论文。

3.9 投寄要求 所投稿件需一式三份,注明稿件联系人姓名、地址、邮政编码、联系电话和电子信箱(用于编辑部通知作者收到稿件),以便联系,以及标明“稿件内容不涉及国家机密”、“此稿无一稿两投”、“作者排名不再随意更改”的证明文件(盖章),一并挂号寄往:201800 上海 800-211 信箱 光学学报编辑部(请不要寄交个人,以免延误稿件的受理时间)。

3.10 本刊现已进入《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和《万方数据数字化期刊网》,不再另行通知作者,对版权有特殊要求者,请事先声明。

4 审稿程序 论文类稿件收到评审费后分送两位同行评议(必要时需作者修改及复审,作者对于审稿意见应当逐一给出书面回答),主编终审、择优录用,编辑部自收稿日起4个月内将初审意见函告作者,逾期,作者可另行处理原稿,但需告知编辑部。

5 录用与否 编辑部有权对录用稿件作编辑意义的增删加工。录用稿作者应遵照中国科协有关文件精神,支付适量版面费以聊补期刊的高额亏损。录用稿一经本刊刊登,本刊享有版权,并向作者酌付稿酬,该期期刊一册和抽印本20份。作者如不同意本刊录用刊登稿件由本刊供它刊转载、译载、引摘,务请在投稿时声明。编辑部负责向作者退回不录用稿件及先期收到的版面费。