

文章编号: 0253-2239(2007)04-0616-5

# 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\*

徐 敏<sup>1</sup> 朱建华<sup>1</sup> 陈 力<sup>1</sup> 郭小伟<sup>1</sup> 冯 立<sup>2</sup> 夏传琴<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)  
(<sup>2</sup> 四川大学化学学院, 成都 610064)

**摘要:** 针对目前聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物材料的空间分辨力不高的问题,提出了一种采用低相对分子质量的聚乙烯醇作为成膜剂来改进光致聚合物分辨力的新方法。采用不同相对分子质量(72000,15000,9000)的聚乙烯醇成膜剂制成光致聚合物,对其衍射效率和空间分辨力等指标进行了对比实验。实验表明选用低相对分子质量(9000)的成膜剂可将该体系光致聚合物的分辨力提高到 3000 line/mm 以上,实验中仅需 40 mJ/cm<sup>2</sup> 左右的曝光量即可获得 85% 的衍射效率。另外,还对该材料的全息存储特性及其在角度复用全息存储方面的初步应用结果进行了报道。

**关键词:** 光学材料; 全息记录材料; 光致聚合物; 空间分辨力; 全息存储

中图分类号: O438.1 文献标识码: A

## Spatial Resolution of Polyvinyl Alcohol/Acrylamide Based Photopolymer Holographic Recording Material

Xu Min<sup>1</sup> Zhu Jianhua<sup>1</sup> Chen Li<sup>1</sup> Guo Xiaowei<sup>1</sup> Feng Li<sup>2</sup> Xia Chuanqin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064)  
(<sup>2</sup> Department of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract:** Polyvinyl alcohol/acrylamide based photopolymer system has a relatively low spatial resolution, which limits its wide applications in the fields such as reflection display holography, high-density holographic data storage, etc. A new strategy of employing low molecular-weight polyvinyl alcohol as binder to improve the spatial resolution of such photosensitive system is proposed. The comparative experiments of different photosensitive system with various molecular weights (72000,15000,9000) are conducted to study their effects on the diffraction efficiency and spatial resolution. The experimental results show that the photosensitive system with low molecular weight of 9000 has much higher resolution and diffraction efficiency, and bright volume transmission grating with spatial frequency of 3000 line/mm and diffraction efficiency higher than 85% can be recorded successfully on the optimum photopolymer material at the exposure level of 40 mJ/cm<sup>2</sup>. Finally, the preliminary applications of angular multiplexing holographic storage are successfully demonstrated.

**Key words:** optical material; holographic recording material; photopolymer; spatial resolution; holographic storage

### 1 引 言

全息技术发展到今天,全息记录材料的性能已成为影响其推广应用和发展的关键因素之一。目前常用的全息记录材料有卤化银乳胶、重铬酸盐明胶、光致聚合物等。卤化银乳胶具有灵敏度高、光谱响

应范围宽等优点,但衍射效率不高;重铬酸盐明胶具有高分辨力、高衍射效率和高信噪比等优点,已成功用于全息光学元件和反射型全息显示中,但重铬酸盐明胶感光度低,且对环境湿度敏感、需要密封才能长期保存。光致聚合物材料能避免以上材料的缺

\* 国家自然科学基金(60678044)资助课题。

作者简介: 徐 敏(1980-),女,重庆涪陵人,硕士研究生,主要从事光电信号处理和全息记录材料方面的研究。

E-mail: 61599@yeah.net

导师简介: 朱建华(1970-),男,江苏兴化人,教授,硕士生导师,主要从事信息光学、全息记录材料及全息术、微光学等方面的研究。E-mail: zhujh123@hotmail.com

收稿日期: 2006-08-09; 收到修改稿日期: 2006-11-02

点,具有良好的环境稳定性和较高的衍射效率及感光灵敏度,同时它还具有自显影、动态范围较高等优点,这些特性使得它在全息信息存储、全息显示和全息干涉测量等领域有着广阔的应用前景<sup>[1,2]</sup>。

近年来,由于基于聚乙烯醇/丙稀酰胺体系的光致聚合物具有较高的感光灵敏度和衍射效率、制作方便、成本低等优点,且该水溶性体系与已报道的油溶性体系相比还具有无毒环保的优点,引起了国内外研究人员的广泛关注。目前它相对较低的空间分辨力(1000~2000 line/mm)<sup>[3~8]</sup>极大地限制了其在反射型显示全息、高密度全息存储等领域的应用,特别是用红光作为记录光源、空间频率高于2000 line/mm时很难获得高的衍射效率。

本文提出了一种可有效增强该体系光致聚合物空间分辨力的新方法。实验中通过采用低相对分子质量的聚乙烯醇作为成膜剂,使红敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物材料的空间分辨力和高频全息光栅的衍射效率得到了明显的提高。

## 2 光致聚合物膜层的制备

作为全息记录材料的光致聚合物体系一般包含光敏剂、光引发剂、一种或多种单体、成膜剂等。制备的全息干版采用丙烯酰胺作为主要单体,亚甲基双丙烯酰胺和丙烯酸作为促进剂和补充单体,亚甲基蓝作为光敏剂,三乙醇胺作光引发剂,用不同相对分子质量的聚乙烯醇作为成膜剂,配方中还添加了其他化学助剂(如分散剂、流平剂等)。为了获得性能优化的全息光栅,实验中经过配方优化<sup>[9]</sup>得到各主要试剂的优化浓度分别为聚乙烯醇5%质量分数,丙烯酰胺2.4%质量分数,亚甲基双丙烯酰胺0.45%质量分数,丙烯酸2%体积分数,三乙醇胺0.2%体积分数,亚甲基蓝 $2 \times 10^{-3}$ 质量分数。将制备好的不同厚度的聚合物干版置于暗室中,在实验室条件(温度20~25℃,湿度50%~70%)下干燥两天备用。

## 3 光致聚合物材料的空间分辨力增强

### 3.1 对比实验研究

为了研究成膜剂的相对分子质量对光致聚合物材料的空间分辨力和衍射效率的影响,采用不同相对分子质量的聚乙烯醇成膜剂(相对分子质量分别是9000,15000和72000)制备了不同厚度的全息干版,并利用氦氛激光记录不同空间频率的非倾斜透射全息光栅来考察光致聚合物全息干版的感光特性。

首先采用三种不同相对分子质量的成膜剂制备了膜厚为40 μm的全息干版,图1是记录的空间分辨力为1200 line/mm的光致聚合物全息透射光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线,可以发现相对分子质量为72000的光致聚合物全息光栅的衍射效率最高不超过30%,灵敏度也不高(大约只有0.01 cm<sup>2</sup>/mJ)。而采用相对分子质量为9000及15000的光致聚合物干版所记录的全息光栅就能达到很高的衍射效率(近90%)和较高的灵敏度(大约是相对分子质量为72000的干版的两倍)。

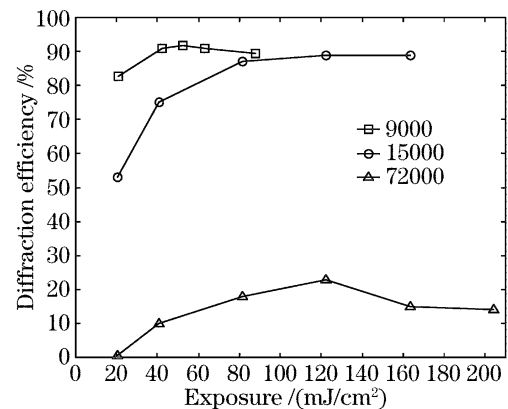


图1 空间频率为1200 line/mm、膜厚为40 μm的光致聚合物全息光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线

Fig.1 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure for different relative molecular mass of binder (the spatial frequency of grating is 1200 line/mm, thickness is 40 μm)

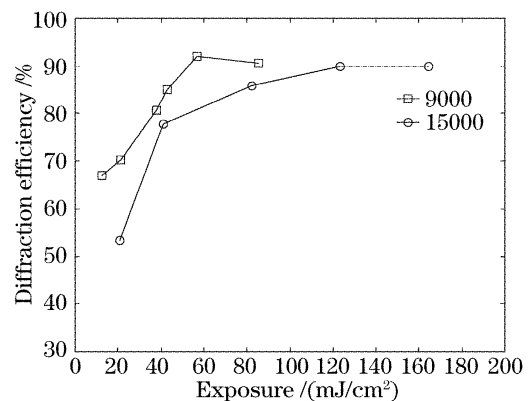


图2 空间频率为2000 line/mm、膜厚为40 μm的光致聚合物全息光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线

Fig.2 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure for different relative molecular mass of binder (spatial frequency is 2000 line/mm, thickness is 40 μm)

下面通过对比实验考察聚乙烯醇成膜剂相对分子质量分别为9000和15000的光致聚合物材料的全息记录特性。图2、图3给出空间分辨力为2000 line/mm、膜厚分别为40 μm和60 μm时所记

录的全息透射光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线。由图 2 和图 3 可以发现当空间分辨力为 2000 line/mm 时,采用相对分子质量为 9000 及 15000 的成膜剂制作的光致聚合物全息光栅均可以获得大于 90% 的高衍射效率,而且两者具有相当的灵敏度(大约为  $0.02 \text{ cm}^2/\text{mJ}$ )。因此采用这两种相对分子质量的成膜剂所制备的全息干版在空间频率为 2000 line/mm 时的全息记录特性没有明显的区别,即两者的空间分辨力都高于 2000 line/mm。

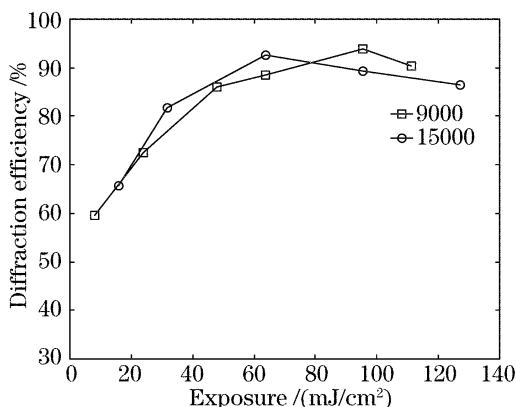


图 3 空间频率为 2000 line/mm、膜厚为  $60 \mu\text{m}$  的光致聚合物全息光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线

Fig. 3 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure for different relative molecular mass of binder (spatial frequency is 2000 line/mm, thickness is  $60 \mu\text{m}$ )

图 4 和图 5 给出了成膜剂相对分子质量分别为 9000 和 15000、厚度分别为  $40 \mu\text{m}$  和  $60 \mu\text{m}$  的光致聚合物干版所记录的 3000 line/mm 全息透射光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线。由图 4 可见对于厚度为  $40 \mu\text{m}$  的全息干版,采用相对分子质量为 9000 及 15000 的成膜剂制作的光致聚合物全息光栅几乎具有同样高的衍射效率,但峰值衍射效率均较 2000 line/mm 全息光栅有明显下降;另外,采用 9000 相对分子质量的光致聚合物达到峰值衍射效率所需要的曝光量比 15000 相对分子质量的光致聚合物要小得多(仅为后者的 1/3 左右),这说明前者比后者具有更高的灵敏度。从图 5 我们可以发现对于厚度为  $60 \mu\text{m}$  的全息干版,采用相对分子质量为 9000 的成膜剂制作的光致聚合物高频全息光栅的衍射效率明显高于成膜剂相对分子质量为 15000 的光致聚合物光栅,且前者的灵敏度仍然远远高于后者。可见采用相对分子质量为 9000 的成膜剂制作的光致聚合物比采用相对分子质量为 15000 的成膜剂所制作的光致聚合物具有更高的空间分辨力、感光灵敏度和衍射效率。成膜剂相对分子质量为

9000 的光致聚合物体系具有高于 3000 line/mm 的空间分辨力,实验中仅需  $40 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  左右的曝光量即可获得大于 85% 的衍射效率。

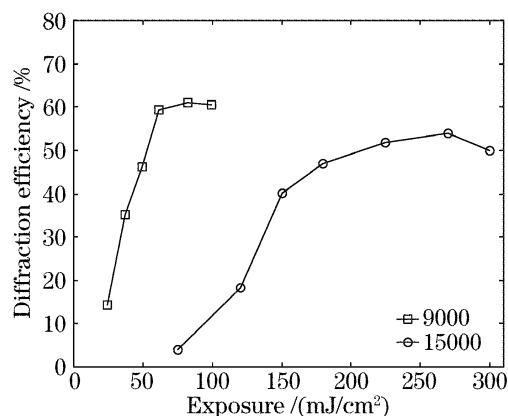


图 4 空间频率为 3000 line/mm、膜厚为  $40 \mu\text{m}$  的光致聚合物全息光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线

Fig. 4 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure for different relative molecular mass of binder (spatial frequency is 3000 line/mm, thickness is  $40 \mu\text{m}$ )

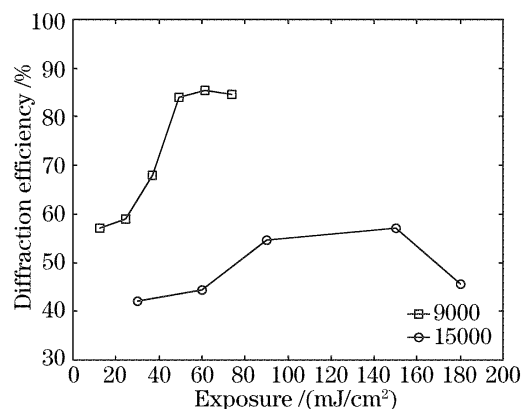


图 5 空间频率为 3000 line/mm、膜厚为  $60 \mu\text{m}$  的光致聚合物全息光栅的衍射效率与曝光量的关系曲线

Fig. 5 Diffraction efficiency of holographic gratings as a function of exposure for different relative molecular mass of binder (spatial frequency is 3000 line/mm, thickness is  $60 \mu\text{m}$ )

由图 1 到图 5 可见,成膜剂的相对分子质量对光致聚合物体系的空间分辨力、感光灵敏度和衍射效率均具有非常大的影响。随着相对分子质量从 72000、15000 递减到 9000,光致聚合物的空间分辨力从大约 1000 line/mm、2000 line/mm 上升到超过 3000 line/mm,同时灵敏度也随之上升。可见从成膜剂的相对分子质量着手对配方进行优化是提高聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物材料空间分辨力的一条有效途径。

### 3.2 分析与讨论

通过减小聚乙烯醇成膜剂的相对分子质量来改善光致聚合物材料空间分辨力、感光灵敏度、衍射效率的微观机理尚有待进一步的研究,可以从材料成膜性能、光聚合反应速度等方面对其进行讨论:

1) 聚乙烯醇是一种含有大量亲水性羟基的高分子聚合物,其相对分子质量  $M$  是其重复单元相对分子质量  $M_0$  与聚合度  $n$  (即重复单元数) 的乘积:  $M=n \cdot M_0$ , 相对分子质量的大小表征了分子链结构的长短;从而小相对分子质量聚乙烯醇的分子链结构更短,相互间的缠结更少,这样的成膜剂可使其他组分更均匀地分散其中,提高感光胶的成膜性能、降低感光单元尺寸,有助于提高成像质量及空间分辨力;

2) 低相对分子质量的聚乙烯醇可以降低感光胶的粘度,这样光聚合反应过程中单体迁移受到的阻力小,一方面可以更容易地从暗区向明区迁移,提高感光成像速度;另一方面可以促使更多的单体在明区聚合,增大明区的折射率,从而提高材料的折射率调制度、增大衍射效率。

## 4 角度复用全息存储

### 4.1 光致聚合物全息光栅的角度选择性

由 Kogelnik 的耦合波理论<sup>[10]</sup>,无吸收体积型透射相位光栅的衍射效率可由下式表示:

$$\eta = \frac{\sin^2(\nu^2 + \xi^2)^{1/2}}{1 + (\xi/\nu)^2}, \quad (1)$$

其中  $\nu$  表示光栅的有效光学厚度,表示为

$$\nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda (\cos \theta_r \cos \theta_s)^{1/2}}, \quad (2)$$

$\Delta n$  是折射率调制,  $d$  是光栅厚度,  $\lambda$  是再现光波长.  $\theta_r$  和  $\theta_s$  分别是照明光波和衍射光波与光栅平面法线的夹角。

$\xi$  表示布拉格失匹配因子。当再现光波长与记录波长一致时,可用再现光波入射角与布拉格角  $\theta_b$  之间的偏移量  $\delta\theta$  来表示:

$$\xi = \frac{K d \sin(\Phi - \theta_r)}{2 \cos \theta_s} \delta\theta, \quad (3)$$

$K$  表示光栅的传播矢量,等于  $2\pi/\Lambda$ , 表示光栅的周期.  $\Phi$  表示光栅传播矢量与光栅表面法线的夹角,  $n$  是光栅的平均折射率。

对非倾斜体积型透射光栅而言,  $\Phi = \pi/2$ ,  $\theta_r = -\theta_s$ , 这时,

$$\nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda \cos \theta_r}, \quad \xi = \frac{2\pi n d \sin \theta_b}{\lambda} \delta\theta. \quad (4)$$

由(1)式可知,随着布拉格失匹配因子的增加,位相型

体积透射全息光栅的衍射效率急剧下降。当光栅的衍射效率下降到零时,相应的布拉格偏移因子  $\xi$  约为 2.72, 这时布拉格选择角宽度  $\Delta\theta$  可由(4)式推导出

$$\Delta\theta = \frac{2.7\lambda}{2\pi n d \sin \theta_b}. \quad (5)$$

$\Delta\theta$  决定了进行角度复用全息存储时在全息材料上同一位置处不产生串话可以存储的最大全息图数。对所制备的光致聚合物透射体积光栅(空间频率 2000 line/mm, 膜层厚度  $60\mu\text{m}$ , 平均折射率 1.5) 的角度选择性进行了测量,并与理论值进行了对比。如图 6 所示。

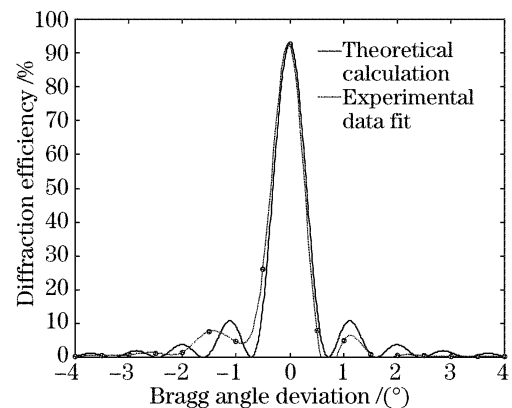


图 6 体积型光致聚合物透射相位光栅的角度选择性曲线  
Fig. 6 Angular selectivity curve of a photopolymer volume transmission grating

由图 6 可以看出,当再现光波的入射角与布拉格角之间的偏移量增加时,全息光栅的衍射效率从 90% 很快下降到零,实验测得的演化趋势曲线与理论值吻合得较好,其对应的布拉格选择角宽度(即曲线主瓣的半峰全宽,FWHM)约为  $0.71^\circ$ 。这样就保证了在全息记录材料的同一位置处可以通过改变参考光夹角记录多幅全息图,而不会在再现时引起全息图之间的干扰,产生串话。

### 4.2 角度复用全息存储实验

为了验证该光致聚合物用于角度复用全息存储的可能性,改变入射光的角度,在干版的同一位置记录了三幅图像。实验装置如图 7 所示。分束器将入

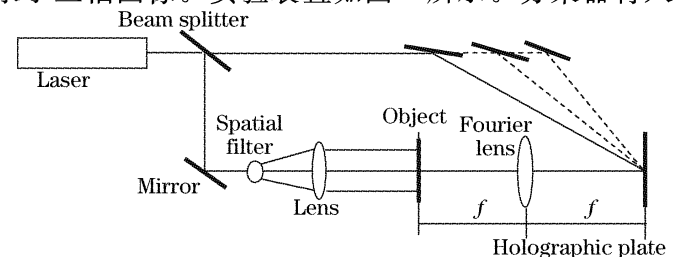


图 7 空间复用和角度复用全息存储实验装置图  
Fig. 7 Experimental setup for spatial and angular multiplexing holographic storage

射的 He-Ne 激光分为两束,其中一束(物光)经过空间滤波和准直后照射在物面上,物面位于傅里叶变换透镜的前焦面。将全息干版放置在傅里叶变换透镜的后焦面附近,用来记录物体的傅里叶变换谱与参考光干涉后形成的干涉条纹。通过改变参考光的入射角,可在干版的同一位置处记录多幅全息图。但为了避免相邻全息图之间的串话,记录角之间的

间隔必须大于布拉格选择角。故所使用的全息记录材料的布拉格选择角宽度越小,理论上可以获得更高的存储密度。

图 8 是分别采用与原记录参考光相同角度的再现光波照明全息图时读出的三幅图像的数码照片,再现像清晰且相互之间无明显的串扰。

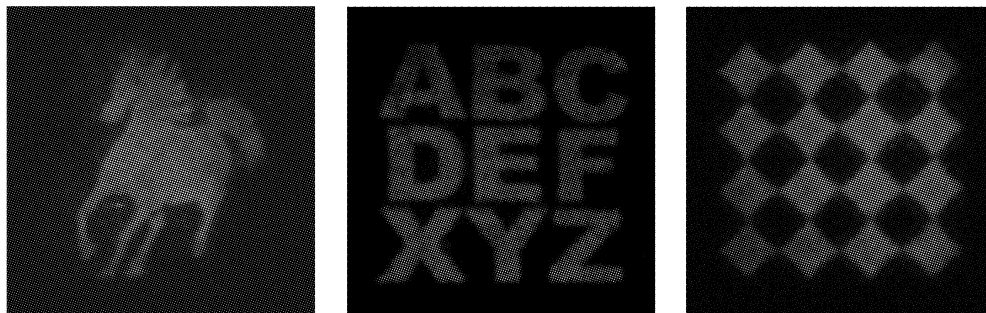


图 8 采用光致聚合物进行角度复用全息存储的再现图像

Fig. 8 Reconstructed images of angular multiplexing holographic storage

## 5 结 论

通过引入低相对分子质量的聚乙烯醇作为成膜剂,有效地将红敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物全息记录材料的空间分辨力从 1000~2000 line/mm 提高到 3000 line/mm 以上,对 3000 line/mm 的高空频体积透射位相光栅,仅需 40 mJ/cm<sup>2</sup> 左右的曝光量就可获得大于 85% 的高衍射效率。初步实验表明该光致聚合物全息材料具有良好的角度选择性,在角度复用高密度数字全息存储等领域有良好的应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 S. Martin, C. A. Feely, J. T. Sheridan *et al.*. Applications of a self developing photopolymer material; Holographic interferometry and high efficiency diffractive optical elements[C]. *Proc. SPIE*, 1998, **3294**: 60~70
- 2 Huawen Yao, Mingju Huang, Zhongyu Chen *et al.*. Optimization of two-monomer-based photopolymer used for holographic recording[J]. *Mater. Lett.*, 2002, **56**(1~2): 3~8
- 3 R. Mallavia, A. Fimia, C. Garcia *et al.*. Two dyes for holographic recording material panchromatic ion pair from rose Bengal and methylene blue[J]. *J. Mod. Opt.*, 2001, **48**(6): 941~945

- 4 Cristian Neipp, Sergi Gallego, Manuel Ortuno *et al.*. Characterization of a PVA/acrylamide photopolymer; Influence of a cross-linking monomer in the final characteristics of the hologram[J]. *Opt. Commun.*, 2003, **224**(1~3): 27~34
- 5 S. Martin, C. A. Feely, V. Toal. Holographic recording characteristics of an acrylamide-based photopolymer[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(23): 5757~5768
- 6 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 (in Chinese)  
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
- 7 C. Garcia, A. Fimia, I. Pascual. Holographic behavior of a photopolymer at high thickness and high monomer concentrations; mechanism of photopolymerization[J]. *Appl. Phys. B: Lasers and Optics*, 2001, **72**(3): 311~316
- 8 C. Neipp, A. Belendez, S. Gallego *et al.*. Angular responses of the first and second diffracted orders in transmission diffraction grating recorded on photopolymer material [J]. *Opt. Exp.*, 2003, **11**(16): 1835~1843
- 9 Xiaowei Guo, Jianhua Zhu, Chuanqin Xia *et al.*. Characterization of a real-time high-sensitivity photopolymer for holographic display and holographic interferometry[C]. *Proc. SPIE*, 2005, **5636**: 528~537
- 10 Herwig Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings[J]. *the Bell System Technical Journal*, 1969, **48**(9): 2909~2947