

## 绿敏全息记录介质的光敏剂合成及性能研究

张荻琴<sup>1,4</sup>, 赵宇<sup>2\*</sup>, 张震<sup>3</sup>, 朱建华<sup>3</sup>, 赵榆霞<sup>1,4\*</sup><sup>1</sup>中国科学院理化技术研究所光化学转换与功能材料重点实验室, 北京 100190;<sup>2</sup>中国工程物理研究院流体物理研究所光电技术与装备研发中心, 四川 绵阳 621900;<sup>3</sup>四川大学物理学院, 四川 成都 610065;<sup>4</sup>中国科学院大学, 北京 100049

**摘要** 全息记录介质中光敏剂的用量非常少,但对记录波长的选择起到决定性的作用。针对最常用的 532 nm 激光器,设计并合成一系列环戊酮类光敏剂,研究它们的光谱特性、敏化引发单体聚合的反应动力学及其在光致聚合物型全息记录介质中的应用性能。结果表明,含有 BTMI(2,5-bis(2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)ethylidene)cyclopentanone)的样品具有最优的全息记录性能,在总曝光量为 64 mJ/cm<sup>2</sup> 的情况下单光栅衍射效率达到 90%,折射率调制为  $4.14 \times 10^{-4}$ , Bragg 光栅选择角的半峰全宽为 0.90°。在单个激光脉冲(波长为 532 nm,脉宽为 150~200 ps,能量密度为 25 mJ/cm<sup>2</sup>)的曝光下,该样品能够获得衍射效率为 7%的全息光栅,说明可以实现信息的快速记录。通过配方的优化,BTMI 有望应用于制备快速且高密度的全息存储介质。

**关键词** 全息; 全息存储; 光致聚合物; 感绿光敏剂; 衍射效率; 单脉冲曝光

中图分类号 O438.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0209001

## Synthesis and Properties of Photosensitizer for Green-Sensitive Holographic Recording Medium

Zhang Diqin<sup>1,4</sup>, Zhao Yu<sup>2\*</sup>, Zhang Zhen<sup>3</sup>, Zhu Jianhua<sup>3</sup>, Zhao Yuxia<sup>1,4\*</sup><sup>1</sup>Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials,

Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

<sup>2</sup>Optoelectronic Technology and Equipment R&D Center, Institute of Fluid Physics,

China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China;

<sup>3</sup>College of Physics, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, China;<sup>4</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** The amount of photosensitizer in holographic recording media is very small, but it plays a decisive role in the selection of recording wavelength. A series of cyclopentanone photosensitizers are designed and synthesized for 532 nm laser, and their spectral characteristics, reaction kinetics to induce monomer polymerization, and application performance in photopolymer for holographic recording are studied. The results show that the sample containing BTMI (2,5-bis(2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)ethylidene)cyclopentanone) has the best holographic recording performance, and the diffraction efficiency of single grating reaches 90% when the total exposure dosage is 64 mJ/cm<sup>2</sup>, the refractive index modulation is  $4.14 \times 10^{-4}$ , and the full width of half peak of Bragg grating selection angle is 0.90°. Under the exposure of a single laser pulse (wavelength is 532 nm, pulse width is 150~200 ps, energy density is 25 mJ/cm<sup>2</sup>), the sample can obtain a holographic grating with diffraction efficiency of 7%, indicating that information can be recorded quickly. By optimizing the formulation, BTMI is expected to be applied to fabricate fast and high density holographic storage media.

收稿日期: 2021-06-22; 修回日期: 2021-07-20; 录用日期: 2021-08-09

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFA0200500)、中物院院长基金(YZJLX2019002)

通信作者: \*yuxia.zhao@mail.ipc.ac.cn; \*\*yu\_zhao@caep.cn

**Key words** holography; holographic storage; photopolymer; green-sensitive photosensitizers; diffraction efficiency; single-pulse exposure

## 1 引言

随着人类社会信息化的高速发展,大容量、高效和快速的信息存储与传输成为了当今社会迫切需要解决的问题<sup>[1-3]</sup>。根据国际数据公司(IDC)统计,2019 年全球数据量已达到 45 ZB,预计 2025 年增长至 175 ZB,其中“冷数据”量约占总数据量的 80%<sup>[4]</sup>。体全息存储技术具有能耗低、容量大、存取速度快和使用寿命长的优点,是新一代高密度存储技术的强力竞争方案之一<sup>[5-7]</sup>。在全息存储实用化的过程中,信息记录介质作为其载体扮演着十分重要的角色。经过近 60 年的发展,光致聚合物因其具有高灵敏度、高衍射效率、大动态范围、制造工艺简单和无需化学后处理等优点,被认为是最具实用潜力的介质之一<sup>[8-10]</sup>。

光致聚合物的主要成分包括成膜树脂、聚合单体、光敏剂、引发剂和增塑剂等,其是利用光照使单体聚合后与成膜树脂形成折射率调制的位相型全息光栅以记录与再现信息。光敏剂作为光致聚合物的组成部分之一,尽管质量所占比例非常小,但对波长的选择起到决定性作用。光敏剂通过吸收光子可以敏化引发剂产生活性的自由基或阴阳离子,从而引发单体的聚合反应,最终影响全息光栅的形成<sup>[11-13]</sup>。掺杂光敏剂的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料,如掺杂菲醌的 PMMA(PQ/PMMA)或掺杂茂钛的 PMMA(TI/PMMA),具有良好的光学质量、体积收缩小(仅 0.1%)和角度选择性高(小于 0.2°)的优点,但受到敏化引发剂和记录单体的限制,其灵敏度和折射率调制度均偏低,通常数百毫焦的曝光量下才可达 10<sup>-4</sup> 的折射率调制度,而环氧-胺或硫醇-烯可为成膜树脂基光致聚合物材料组合多种敏化引发剂和单体,所以全息性能的提升空间较大<sup>[14]</sup>。

环戊酮类光敏剂是一类在可见光区具有较好光敏化性能的常见染料<sup>[15]</sup>,可在 400~600 nm 的宽波段范围内选择与波长匹配的各类商用激光器作为信息记录光源,从而引发丙烯酸酯类或烯类单体的聚合,进一步利用角度复用和/或波长复用的技术手段可以实现信息的海量存储<sup>[5]</sup>。美国 DuPont 公司<sup>[16-17]</sup>最先发布一系列双(对二烷基-氨基-苯基)- $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酮类/环酮类光敏剂,将其与引发剂 HABI(Hexaarylbiimidazoles)复配扩大了光致聚合物的

使用波长范围。Tao 等<sup>[18]</sup>以丙烯酸酯单体和/或乙烯基单体作为记录介质,为了改善光致聚合物在蓝绿色波长下的全息性能,选用了本课题组合成的三种感绿环戊酮光敏剂,如 BDEA(2,5-bis(4-(diethylamino)-benzylidene)cyclopentanone)、BTCP(2,5-bis(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-ylidene)cyclopentanone)和 DEAMC(7-diethylamino-3-(4-dimethylamino-benzylidene)-2-oxocyclopentylidenemethylchromen-2-one)进行对比研究。实验结果表明,BTCP 在三者中表现出最优异的全息性能,并通过相同的光学系统实现了 457 nm 和 532 nm 双波长复用的全息图。

本文针对最常用的 532 nm 激光器,在本课题组已有 BTCP 研究的基础上<sup>[18-19]</sup>进一步合成三种对绿光敏感的环戊酮类光敏剂,对比研究它们的光谱特性、敏化引发单体聚合的反应动力学及其在全息记录介质中的应用性能,包括记录介质的单光栅衍射效率、感光灵敏度、分辨率和角度选择性,以及单脉冲曝光的响应性能和全息图像的再现性能,以期对绿敏型全息存储介质的研制提供更多的候选光敏剂。

## 2 实验部分

### 2.1 光敏剂的合成

图 1 中 4 个光敏剂均是通过环戊酮和对应醛的 Adol 缩合反应制备而得的<sup>[19]</sup>,合成过程如下,其中光敏剂 BTCP 和 PRZA(2,5-bis((5-(dimethylamino)thiophen-2-yl)methylene)cyclopentanone)的合成过程参照文献<sup>[19]</sup>。

光敏剂 BTMI(2,5-bis(2-(1,3,3-trimethylindolin-2-ylidene)ethylidene)cyclopentanone)的合成过程:在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 2.27 g 的费舍尔氏醛(物质的量为 11.3 mmol)、0.46 g 的环戊酮(物质的量为 5.5 mmol)、0.50 g 的 NaOH(物质的量为 12.0 mmol)以及 30 mL 的无水乙醇(溶剂),加热回流并搅拌,反应约 6 h,使用薄层色谱(TLC)法来监控合成进度。采用旋蒸的方式除去溶剂后使用甲醇重结晶和抽滤,然后使用甲醇和冰水混合液进行冲洗,干燥后得到墨紫色晶体 1.12 g,产率为 45%,经核磁氢谱、碳谱和质谱表征后确定目标产物为 BTMI。

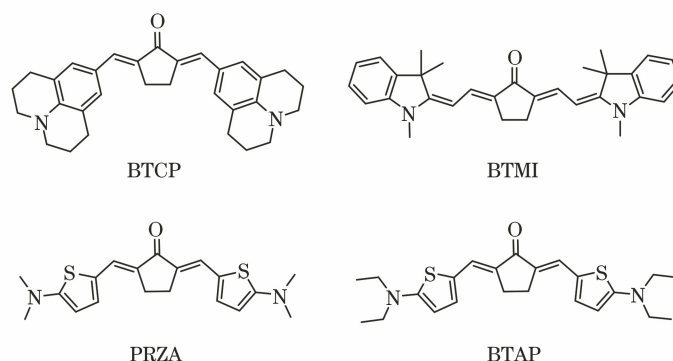


图 1 感绿环戊酮类光敏剂的分子结构式

Fig. 1 Molecular structural formula of green-sensitive cyclopentanone photosensitizer

光敏剂 BTAP (2, 5-bis((5-(diethylamino)thiophen-2-yl)methylene)cyclopentanone) 的合成过程: 在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 1.46 g 的 5-(二乙胺基)-2-噻吩甲醛(物质的量为 8.0 mmol)、0.30 g 的环戊酮(物质的量为 3.5 mmol)、0.30 g 的氢氧化钠(物质的量为 7.5 mmol), 加热回流并搅拌, 反应约 4 h 后析出墨绿色晶体, 使用 TLC 来监控合成进度。将反应溶液进行冰浴冷却和抽滤, 然后使用冰水冲洗, 干燥后得到紫黑色晶体 1.03 g, 产率为 69%, 经核磁氢谱、碳谱和质谱表征后确定目标产物为 BTAP。

## 2.2 光聚合反应动力学

在暗室中, 将 4 种不同的光敏剂分别与单体、光引发剂和溶剂按照相同的比例混合配置成预聚物溶液, 光敏剂(PS)的质量分数为 0.02%, 混合搅拌均匀后注入到 0.5 mm 厚的样品池中。在光束功率密度约为 20 mW/cm<sup>2</sup>、波长为 532 nm 的激光照射下, 使用实时-傅里叶变换红外光谱仪(RT-FTIR)来监测预聚物溶液中碳碳双键(C=C)在 6120~6250 cm<sup>-1</sup> 吸收谱带上的强度变化, 通过 Omnic 仪器对谱带的吸收峰面积进行积分, 利用

$$C_{C=C} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

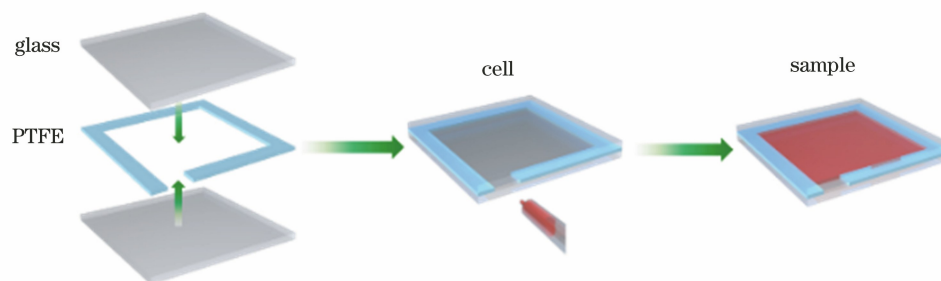


图 2 全息光致聚合物样品的制作流程

Fig. 2 Fabrication process of holographic photopolymer samples

可以计算得到 C=C 的转化率随光照时间的变化规律, 对曲线进行拟合求导可以计算得到单体的聚合反应速率。式中:  $C_{C=C}$  表示 C=C 的转化率;  $A_0$  表示光照前 C=C 在 6120~6250 cm<sup>-1</sup> 吸收谱带上的吸收峰面积;  $A_t$  表示光照  $t$  秒后 C=C 在 6120~6250 cm<sup>-1</sup> 吸收谱带上的吸收峰面积。

## 2.3 全息记录介质的制作

本文的全息记录介质以环氧-胺固化体系为成膜树脂<sup>[20]</sup>, 其中环氧树脂为丁二醇二缩水甘油醚, 固化剂为三乙烯四胺, N-乙烯基咪唑和 2-苯氧基乙基丙烯酸酯为记录单体, 邻氯六芳基双咪唑为引发剂, 4-甲基-4H-1, 2, 4-三唑-3-硫醇为链转移剂。将 4 种光敏剂分别与一定量的单体、引发剂、链转移剂、环氧树脂和胺固化剂等按照相同的比例混合均匀, 其中光敏剂的质量分数为 0.02%, 使用孔径为 0.45 μm 的有机微孔膜过滤器过滤溶液, 将过滤后的溶液注入自制样品池中并在暗室放置 3~4 天, 最终制备得到含不同光敏剂的全息记录介质样品。制作流程如图 2 所示, 样品尺寸为 5 cm×5 cm, 厚度为 0.5 mm, 其中 PTFE 为聚四氟乙烯。

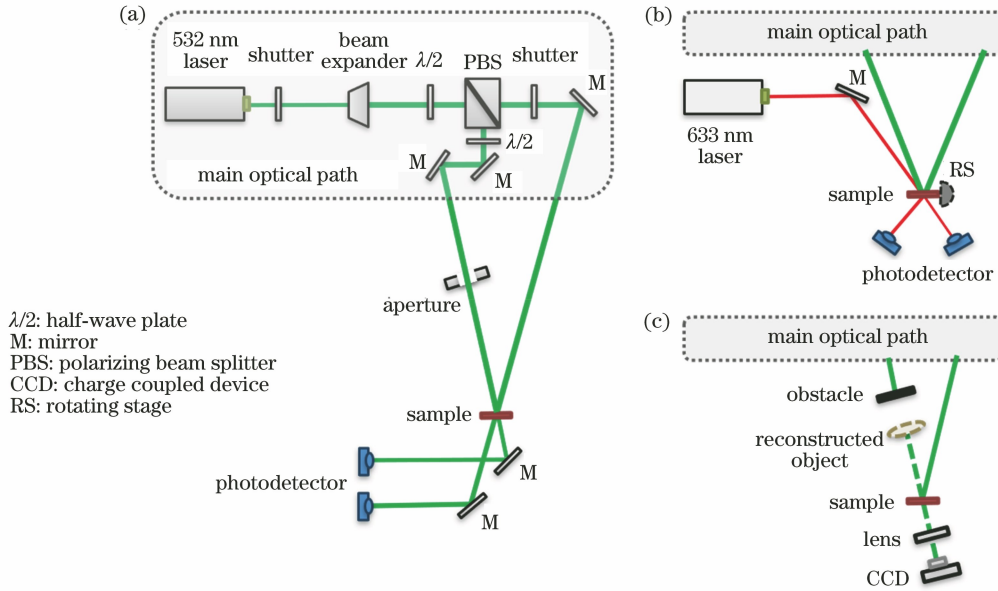
## 2.4 全息性能测试

理想的全息记录材料应具有高的衍射效率、感光灵敏度和分辨率, 以及短的响应时间、较宽的动态

范围、低噪声和较长的保存时间等性能,以实现快速且高容量的信息存储<sup>[14]</sup>。本文对含不同光敏剂的样品在 532 nm 波长下的衍射效率、感光灵敏度和角度选择性,以及单脉冲曝光的响应性能和全息图像的再现性能进行评价,全息测试光路如图 3 所示,实验采用透射式全息干涉曝光,其中  $\lambda$  为记录波长。

图 3(a)为基于时分复用原理的曝光特性测试

光路<sup>[21]</sup>,两束光的夹角为  $23.5^\circ \sim 23.8^\circ$ 。工作状态下,分束器(PBS)后的快门(Shutter)处于周期性的开关状态,当打开时该过程为全息干涉曝光,当关闭时该过程为衍射效率测试,曝光时间为 1.98 s,测试时间为 0.02 s,每 2 s 测量一次。使用光电探测器(采样频率为 10 MHz)来实时监测衍射光与透射光,具体方法见文献<sup>[21]</sup>。



$\lambda/2$ : half-wave plate  
M: mirror  
PBS: polarizing beam splitter  
CCD: charge coupled device  
RS: rotating stage

图 3 全息测试的光路。(a)曝光特性的测试;(b) Bragg 光栅角度选择性的测试;(c)全息图的再现

Fig. 3 Optical path of holographic test. (a) Test of exposure characteristics; (b) test of angle selectivity of Bragg grating; (c) reconstruction of hologram

全息曝光所形成的光栅符合 Bragg 定律<sup>[22]</sup>,在图 3(b)的光路中通过改变两相干光束的夹角 ( $64.2^\circ \sim 64.3^\circ$ ) 可以调整光栅的空间频率为 2000 line/mm,同时使用波长为 633 nm 的激光作为检测光并从 Bragg 角入射曝光区。当衍射光的探测值达到最大时,停止曝光,样品的衍射效率( $\eta$ )、感光灵敏度( $S$ )和折射率调制度( $\Delta n$ )<sup>[23]</sup>的表达式分别为

$$\eta = \frac{I_d}{I_d + I_t} \times 100\%, \quad (2)$$

$$S = \frac{\sqrt{\eta_{\max}}}{I \cdot t} = \frac{\sqrt{\eta_{\max}}}{\Delta E}, \quad (3)$$

$$\Delta n = \frac{\arcsin \sqrt{\eta_{\max}} \cdot \lambda' \cdot \cos \theta}{d\pi}, \quad (4)$$

式中: $I_d$  表示衍射光强; $I_t$  表示透射光强; $I$  表示曝光强度; $\Delta E$  表示达到最大衍射效率所需的曝光量; $\lambda'$  表示再现波长; $\theta$  表示 Bragg 角; $d$  表示材料的厚度; $\eta_{\max}$  表示最大衍射效率。旋转样品来改变探测光的入射角,取衍射效率降至最大值一半的角宽度(半峰全宽)为选择角( $\Delta\theta$ ),若选择角越小,角度的

选择性越高,则同等材料厚度下可用于角度复用的密度越大。

在高密度的光存储器中,信息的存储速度也很重要,这要求记录介质具备快的光响应速度。选用 532 nm 波长的 Nd:YAG 脉冲激光器对光致聚合物样品进行单脉冲全息曝光,脉冲宽度为 150 ~ 200 ps。为了避免多脉冲的累加,本文采用固定单脉冲能量先曝光后测试衍射效率的方法。同时,图像的记录与再现性能十分关键,将图像插入其中一支光路并使用直径约为 8 mm 的光斑对样品进行曝光,在样品曝光区中记录图像信息,随后对其进行日光均匀曝光定影,再利用图 3(c)中的光路对记录的全息图进行再现。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 光敏剂的光物理与光化学性质

光敏剂的紫外-可见吸收光谱如图 4(a)所示,相关的光物理性质如表 1 所示,其中溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),环戊酮类光敏剂的分子骨架为

给体- $\pi$  桥-受体- $\pi$  桥-给体 (D- $\pi$ -A- $\pi$ -D) 结构。从表 1 可以看到,随着不同杂环骨架结构的引入,光敏剂 BTCP、BTMI、PRZA 和 BTAP 在 DMF 溶液中的最大吸收波长  $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$  分别为 498, 521, 526, 538 nm, 与商用 532 nm 激光器的发射光谱的匹配度逐渐提

高,且 4 种光敏剂在 532 nm 波长处的摩尔吸光系数  $\epsilon$  从大到小的顺序为 BTMI、BTAP、PRZA 和 BTCP,分别为  $9.16 \times 10^4$ ,  $7.98 \times 10^4$ ,  $6.35 \times 10^4$ ,  $1.80 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,说明光敏剂的吸收均较强,均适用于 532 nm 激光器曝光。

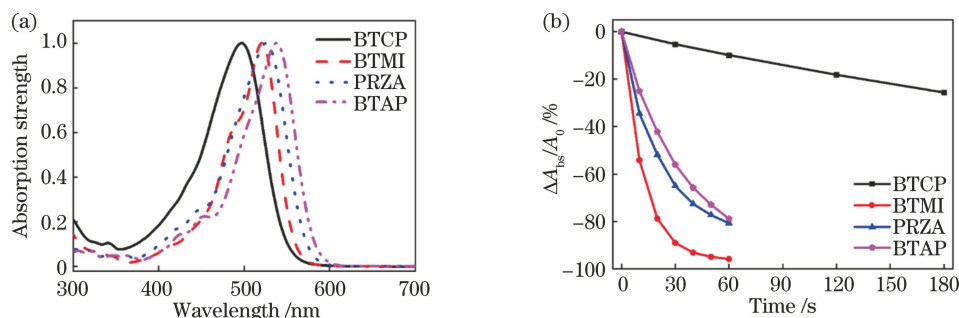


图 4 光敏剂在 DMF 溶液中的光物理和光化学性质。(a) 归一化的紫外可见吸收光谱; (b) 在 532 nm 激光照射下光敏剂的紫外-可见吸收强度随光照时间的变化曲线

Fig. 4 Photophysical and photochemical properties of photosensitizer in DMF solution. (a) Normalized UV-VIS absorption spectra; (b) UV-VIS absorption intensity of photosensitizer under 532 nm laser irradiation varies with light time

表 1 光敏剂在 DMF 溶液中的光物理性质

Table 1 Photophysical properties of photosensitizers in DMF solution

Photosensitizer	$\lambda_{\max}^{\text{abs}} / \text{nm}$	$\epsilon_{\max} / (10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{532 \text{ nm}} / (10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
BTCP	498	5.13	1.80
BTMI	521	11.20	9.16
PRZA	526	6.54	6.35
BTAP	538	8.22	7.98

使用 532 nm 激光照射 4 种含有光敏剂的 DMF 溶液,光束的功率密度约为  $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ,测试它们的紫外-可见吸收强度随光照时间的变化情况来研究它们的光稳定性,结果如图 4(b)所示,其中  $\Delta A_{\text{abs}}$  为照射一定时间后 532 nm 处的吸光强度变化值,  $A_0$  为 532 nm 处初始吸光强度。从图 4(b) 可以看到,光敏剂在 532 nm 激光的照射下均发生不同程度的光降解;BTCP 的光稳定性最好,光降解速率远低于 BTMI、PRZA 和 BTAP,曝光 3 min 后吸光度仍有 74%;BTMI 的光降解速率最快,曝光 10 s 后吸光度下降 54%,曝光 60 s 后几乎无吸收;PRZA 和 BTAP 曝光 60 s 后吸光度分别仅剩 19% 和 21%,光稳定性一般。光敏剂发生光降解的原因有很多,其中光致裂解或光致氧化还原可以产生自由基等活性物种,这对后续的聚合是利好因素,但在实际应用中会影响样品在曝光前的存储稳定性,特别需要注意避光保存。

### 3.2 光聚合动力学研究

光照下光敏剂吸收光子后由基态跃迁到激发态 ( $\text{PS}^*$ ),通过分子间的能量传递等失活回到基态,并且在由光致聚合物制成的记录介质上形成明暗相间

时将部分能量传递给引发剂 (PI),使得引发剂分解为活性自由基 ( $\text{R}\cdot$ ),活性自由基与单体反应后生成单体自由基,并持续打开更多单体分子的碳碳双键,促使链增长 ( $\text{P}\cdot$ ) 直至大的活性链相互碰撞终止,最终得到聚合物<sup>[11]</sup>。

在 532 nm 激光 (曝光强度为  $20 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ) 的照射下,实时红外监测仪监测得到含有质量分数为 0.02% 光敏剂的预聚物溶液的光聚合反应动力学曲线如图 5 所示,其中  $R_p$  为单体聚合反应速率。从图 5 可以看到,在敏化单体聚合前期,4 种染料敏化单体聚合速率增长很快,单体中碳碳双键的转化率相差较小;在敏化单体聚合中后期,光敏剂 BTAP 敏化单体聚合的速率远高于另外三种,仅 1 min 后可聚合双键全部转化,而光敏剂 BTCP、BTMI 和 PRZA 三者敏化单体聚合的速率相对慢一点,但照射 2.5 min 后单体也几乎完全聚合。

### 3.3 全息记录介质的性能研究

#### 3.3.1 532 nm 曝光特性曲线

在全息曝光的情况下,两束相干光相互干涉并的干涉条纹。在亮条纹区,单体发生聚合并迅速链

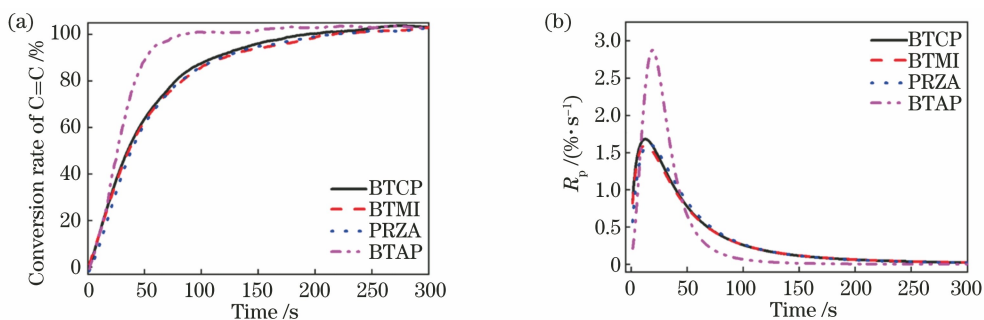


图 5 在 532 nm 激光的照射下含有质量分数为 0.02% 光敏剂的预聚物溶液的光聚合反应动力学曲线。

(a) 碳碳双键转化率随时间变化的曲线; (b) 单体聚合反应速率随时间变化的曲线

Fig. 5 Photopolymerization kinetics of prepolymer solution containing 0.02% photosensitizer under 532 nm laser irradiation.

(a) Curves of carbon-carbon double bond conversion rate with time; (b) curves of monomer polymerization rate with time

增长,其被大量消耗使浓度降低;在暗条纹区,单体极少发生聚合。因此,单体浓度在明暗条纹区呈梯度分布,这会促使暗条纹区的单体向亮条纹区迁移,直至单体完全聚合或者体系固化而导致单体无法迁移。曝光后,亮条纹区的折射率接近单体发生聚合后的折射率,暗条纹区的折射率接近成膜树脂的折射率,这就形成折射率调制的位相型全息光栅<sup>[24]</sup>。

使用 4 种光敏剂分别制备膜厚为 0.5 mm 的全息记录介质样品,光敏剂的质量分数为 0.02%,其他组分和占比均相同,对它们进行 532 nm 激光的干涉曝光,条纹的空间频率为 770 line/mm,曝光强度为 0.7~1.2 mW/cm<sup>2</sup>,干涉夹角为 23.5°~23.8°,测得的曝光特性曲线如图 6 所示,计算得到样品的全息性能参数如表 2 所示。从图 6 和表 2 可以看到,在空间频率为 770 line/mm 的情况下,含有 4 种光敏剂的样品的最大衍射效率( $\eta_{\max}$ )相差较小,均达到 88% 以上,折射率调制度( $\Delta n$ )在  $4 \times 10^{-4}$  以上;感光灵敏度(S)从大到小的排序为 BTMI、PRZA、BTAP 和 BTCP,分别为  $1.48 \times 10^{-2}$ ,  $1.06 \times 10^{-2}$ ,  $0.94 \times 10^{-2}$ ,  $0.88 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/mJ,其中含有 BTMI 的样品在 64 mJ/cm<sup>2</sup> 的总曝光量(E)

下能够获得衍射效率为 90% 的全息光栅,折射率调制度为  $4.14 \times 10^{-4}$ 。结合光聚合动力学研究和曝光特性曲线可知,样品中感光灵敏度与光敏剂敏化引发单体聚合的效率并不完全一致。根据光栅形成机理,当样品在小曝光的强度下曝光时,亮区单体聚合的速率相对较慢,留给暗区单体足够的时间进行迁移<sup>[25-27]</sup>,当双键转化率仅为 5%~10% 时,光栅的衍射效率便达到饱和。

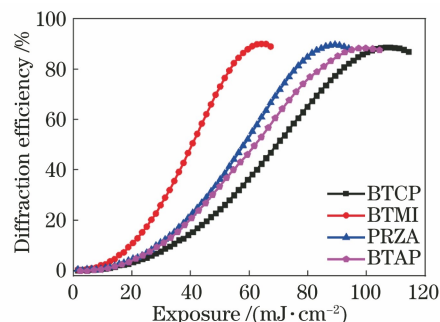


图 6 在 532 nm 激光的干涉曝光下含有质量分数为 0.02% 光敏剂的样品的全息曝光特性曲线

Fig. 6 Holographic exposure characteristic curves of samples containing 0.02% photosensitizer under interference exposure of 532 nm laser

表 2 不同空间频率下含有质量分数为 0.02% 光敏剂的样品的全息性能参数

Table 2 Holographic properties of samples containing 0.02% photosensitizer at different spatial frequencies

Photosensitizer	770 line/mm				2000 line/mm				
	$\eta_{\max}/\%$	$E /$ (mJ·cm <sup>-2</sup> )	$S /$ (10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> ·mJ <sup>-1</sup> )	$\Delta n /$ 10 <sup>-4</sup>	$\eta_{\max}/\%$	$E /$ (mJ·cm <sup>-2</sup> )	$S /$ (10 <sup>-2</sup> cm <sup>2</sup> ·mJ <sup>-1</sup> )	$\Delta\theta /(^{\circ})$	$\Delta n /$ 10 <sup>-4</sup>
BTCP	88.6	106	0.88	4.07	65.6	0.45	0.18	1.03	3.40
BTMI	90.0	64	1.48	4.14	71.6	0.24	0.35	0.90	3.64
PRZA	89.7	89	1.06	4.13	70.0	0.31	0.27	0.90	3.57
BTAP	88.3	100	0.94	4.05	57.5	0.37	0.20	0.93	2.18

3.3.2 2000 line/mm 曝光及角度选择性  
对含有质量分数为 0.02% 光敏剂的光致聚合

物进行空间频率为 2000 line/mm 的全息曝光<sup>[28]</sup>,  
曝光强度为 10.8~11.0 mW/cm<sup>2</sup>,最终得到间距为

0.5  $\mu\text{m}$  的 Bragg 光栅,样品的最大衍射效率以及对应的曝光量和选择角如表 2 所示。从表 2 可以看到,4 种样品的最大衍射效率从大到小的顺序为 BTMI、PRZA、BTCP 和 BTAP,分别为 71.06%、70.0%、65.6%和 57.5%,折射率调制度的变化趋势与衍射效率相同;感光灵敏度从大到小的顺序为 BTMI、PRZA、BTAP 和 BTCP,分别为  $0.35 \times 10^{-2}$ ,  $0.27 \times 10^{-2}$ ,  $0.20 \times 10^{-2}$ ,  $0.18 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ ;角度选择性从大到小的顺序为 BTMI (PRZA)、BTAP 和 BTCP,选择角的半峰全宽分别为  $0.90^\circ$ 、 $0.90^\circ$ 、 $0.93^\circ$ 和  $1.03^\circ$ 。相比于空间频率为 770 line/mm 的低强度曝光,空间频率为 2000 line/mm 的全息曝光下单体的迁移距离缩短,但较高的曝光强度可以使亮区中的单体聚合加快,暗区中的单体迁移速度跟不上亮区。当光栅达到最大衍射效率时,双键的转化率为 25%~35%,此时体系已经凝胶化,单体难以继续迁移聚合,故样品的衍射效率和灵敏度均有所下降。综合而言,在 2000 line/mm 的空间频率下,全息性能从优到劣的顺序为 BTMI、PRZA、BTAP 和 BTCP,其中含有 BTMI 和 PRZA 的样品可达到 70%的最大衍射效率,Bragg 选择角的半峰全宽( $\Delta\theta$ )亦最小为  $0.90^\circ$ 。

### 3.3.3 单脉冲曝光

相较于连续激光曝光,脉冲激光在一个脉冲内与样品作用的时间极短且瞬时能量较高,使样品容易出现高照度互易律失效的问题,这对记录介质响应速度的要求更苛刻<sup>[29-30]</sup>。为了探究含有 BTMI 的样品对脉冲曝光的光响应速度,选用 532 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器对样品进行单脉冲(脉冲宽度为 150~200 ps)的体全息光栅记录,条纹空间频率约为 770 line/mm,脉冲能量分为三档,即  $2.1 \sim 2.6 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、 $8.7 \sim 11.2 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  和  $22.1 \sim 28.0 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 。在单脉冲激光的曝光下,体光栅在日光下均匀定影后,光栅的衍射效率如图 7 所示。从图 7 可以看到,在单脉冲曝光的情况下,当曝光量为  $25 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  时,样品在响应 150~200 ps 的超短脉冲的过程中记录所得的光栅衍射效率达到 7%以上;光栅的衍射效率在三档脉冲能量下分别达到  $0.31\% \sim 0.34\%$ 、 $1.86\% \sim 2.17\%$  和  $7.08\% \sim 8.17\%$ 。对材料的总透过率和光栅的散射光强进行测试,得到当光栅的信噪比大于 100:1 时,需要的最小衍射效率为 1.02%,即当单脉冲能量大于  $8 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  时,光栅的衍射光强达到本身散射光强的 100 倍,说明该样品可对 200 ps 的超短脉冲激光进

行响应并完成体全息光栅记录,而且具备快速存储数据的应用潜力。

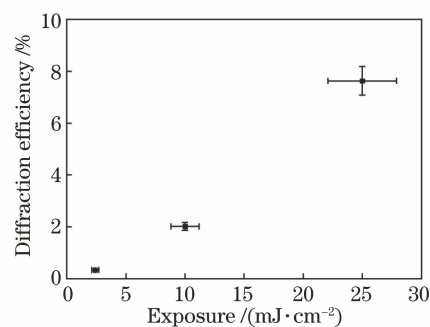


图 7 在 532 nm 的单脉冲激光的曝光下含有 BTMI 的样品的衍射效率与曝光量的关系

Fig. 7 Relationship between diffraction efficiency and exposure of samples containing BTMI under 532 nm monopulse laser exposure

### 3.3.4 图像的记录和再现

以两种不同图案的点阵为记录对象,点阵中两点间距为 0.2~0.3 mm,点的直径分别为 100  $\mu\text{m}$  和 30  $\mu\text{m}$ ,在含有 BTMI 的样品中记录它们的离轴全息图,记录过程中物光透过点阵图案并垂直照射在样品上,物距为 25~35 mm,参考光从点阵图像同侧相对于样品法线倾斜  $35^\circ \sim 45^\circ$  照射在样品上并完成干涉曝光。为了方便观察样品的图像记录效果,图 8 同时给出了点阵的原始图像和全息图再现图像。从图 8 可以看到,忽略背景的强弱变化,从再现图中可以清晰地观察到直径为 100  $\mu\text{m}$  和 30  $\mu\text{m}$  的圆点,圆点与四周明暗对比明显,表明样品能够有效记录和分辨微米尺寸的点,具有良好的图像存储与再现性能,在体全息存储中有应用潜力。

## 4 结 论

本文合成一系列感绿环戊酮类光敏剂 BTCP、BTMI、PRZA 和 BTAP,它们在 DMF 溶液中的最大吸收波长分别为 498,521,526,538 nm,与商用的 532 nm 激光器匹配良好。通过光聚合反应动力学研究表明,4 种光敏剂在 532 nm 激光照射下敏化引发单体聚合的效率均很高,其中 BTAP 最快,而 BTCP、BTMI 和 PRZA 相差较小。进一步对含有 4 种光敏剂的光致聚合物样品在 532 nm 激光干涉曝光下的全息性能进行评价。在空间频率为 770 line/mm 的情况下,4 种样品的最大衍射效率为均达到 88%以上,折射率调制度在  $4 \times 10^{-4}$  以上,灵敏度大于  $0.8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ ,其中含有 BTMI 的样品的全息性能最优,在  $64 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  的曝

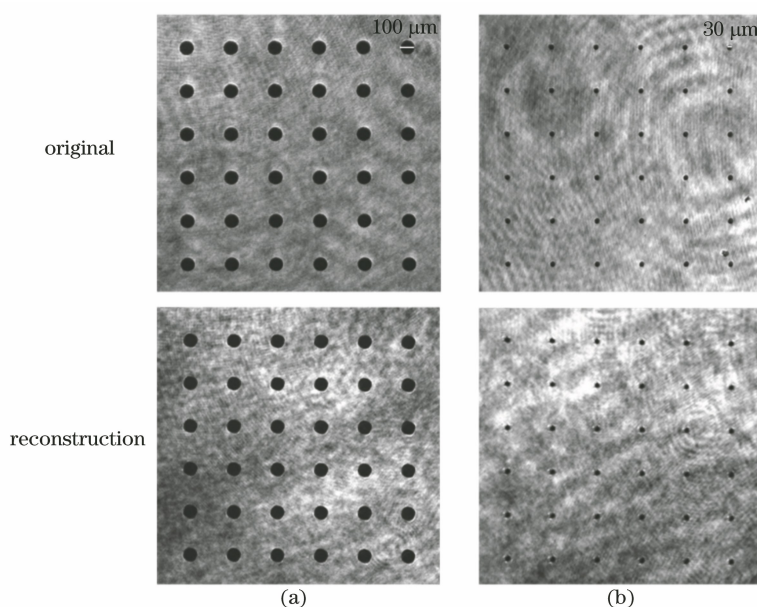


图 8 含有 BTMI 的样品记录的原始图像和全息图再现图像。(a)圆点直径为  $100\ \mu\text{m}$ ;(b)圆点直径为  $30\ \mu\text{m}$

Fig. 8 Original image and hologram reconstruction image recorded by sample containing BTMI.

(a) Dot diameter is  $100\ \mu\text{m}$ ; (b) dot diameter is  $30\ \mu\text{m}$

光量下能够获得衍射效率为 90% 的全息光栅。在空间频率为  $2000\ \text{line/mm}$  的情况下, BTCP、BTMI、PRZA 和 BTAP 的 Bragg 选择角半峰全宽分别为  $1.03^\circ$ 、 $0.90^\circ$ 、 $0.90^\circ$  和  $0.93^\circ$ , 其中含有 BTMI 和 PRZA 的样品的最大衍射效率大于 70%。在单脉冲曝光的情况下, 当曝光量为  $25\ \text{mJ/cm}^2$  时, 样品在响应  $150\sim 200\ \text{ps}$  的超短脉冲的过程中记录所得的光栅衍射效率达到 7% 以上。同时, 样品能够有效记录和分辨微米尺寸的点, 具有良好的图像存储与再现性能。通过进一步的配方优化, 该类光敏剂有望应用于制备全息记录介质, 为高速全息存储技术的发展提供物质保障。

### 参 考 文 献

- [1] Bruder F K, Hagen R, Rölle T, et al. From the surface to volume: concepts for the next generation of optical-holographic data-storage materials [J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(20): 4552-4573.
- [2] Tan X D. Optical data storage technologies for big data era[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(9): 0935001.  
谭小地. 大数据时代的光存储技术[J]. *红外与激光工程*, 2016, 45(9): 0935001.
- [3] Sun K, Sun S Z, Qiu J R. Review on research progress of glasses used for optical storage [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111407.  
孙轲, 孙盛芝, 邱建荣. 玻璃基类介质光存储研究发
- 展综述[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111407.
- [4] IDC. Rethink data: put more of your business data to work: from edge to cloud[EB/OL]. [2021-06-15]. [https://www.seagate.com/files/www-content/our-story/rethink-data/files/Rethink\\_Data\\_Report\\_2020.pdf](https://www.seagate.com/files/www-content/our-story/rethink-data/files/Rethink_Data_Report_2020.pdf).
- [5] Tao S Q, Jian Z Q, Wang Y H, et al. Optical volume holography technology and application[M]. Beijing: Science Press, 2013: 52-225.  
陶世荃, 江竹青, 王玉红, 等. 光学体全息技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013: 52-225.
- [6] Li J H, Liu J P, Lin X, et al. Volume holographic data storage[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(10): 1000001.  
李建华, 刘金鹏, 林泉, 等. 体全息存储研究现状及发展趋势[J]. *中国激光*, 2017, 44(10): 1000001.
- [7] Ren Z B, Lin Y M. Progress in optical scanning holography[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(1): 0111009.  
任振波, 林彦民. 光学扫描全息术研究进展[J]. *光学学报*, 2020, 40(1): 0111009.
- [8] Dhar L. High-performance polymer recording materials for holographic data storage [J]. *MRS Bulletin*, 2006, 31(4): 324-328.
- [9] Jurbergs D, Bruder F K, Deuber F, et al. New recording materials for the holographic industry[J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7233: 72330K.
- [10] Bruder F, Fäcke T. Materials in optical data storage [J]. *International Journal of Materials Research*,



- 2010, 101(2): 199-215.
- [11] Kowalski B A, McLeod R R. Design concepts for diffusive holographic photopolymers [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2016, 54 (11): 1021-1035.
- [12] Qi Y, Li H Y, Guo J X, et al. Material response of photopolymer containing four different photosensitizers [J]. *Optics Communications*, 2014, 320: 114-124.
- [13] Malallah R, Li H Y, Kelly D P, et al. A review of hologram storage and self-written waveguides formation in photopolymer media [J]. *Polymers*, 2017, 9(12): 337.
- [14] Jian J L, Cao L, Wei X Q, et al. A review of photopolymers on holography volume data storage [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46 (3): 180552.  
菅佳玲, 曹琳, 魏夕桥, 等. 面向体全息存储技术的光致聚合物材料研究进展 [J]. *光电工程*, 2019, 46 (3): 180552.
- [15] Zou Q L, Zhao Y X, Makarov N S, et al. Effect of alicyclic ring size on the photophysical and photochemical properties of bis (arylidene) cycloalkanone compounds [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(33): 11743-11752.
- [16] Baum M D, Henry C P. Hexaarylbiimidazole bis(p-dialkyl-aminophenyl- $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated) ketone compositions: US3652275 [P/OL]. 1972-03-28 [2021-06-21]. <https://www.freepatentsonline.com/3652275.html>.
- [17] Smothers W K, Monroe B M, Chan D M T. Holographic photopolymer compositions and elements containing a ring-opening monomer: US4959284 [P/OL]. 1990-09-25 [2021-06-21]. <https://www.freepatentsonline.com/4959284.html>.
- [18] Tao S Q, Zhao Y X, Wan Y H, et al. Dual-wavelength sensitized photopolymer for holographic data storage [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2010, 49(8): 08KD01.
- [19] Wang Z, Zhang D Q, Zhao Y, et al. Synthesis and properties of a novel photosensitizer for holographic storage [J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2018, 36(3): 211-218.  
王震, 张荻琴, 赵宇, 等. 用于全息存储的新型感绿光敏剂的制备及其性能研究 [J]. *影像科学与光化学*, 2018, 36(3): 211-218.
- [20] Trentler T J, Boyd J E, Colvin V L. Epoxy resin-photopolymer composites for volume holography [J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(5): 1431-1438.
- [21] Zhao Y, Li S F, Zhang D Q, et al. Improved TDM scheme and data extracting algorithm for polymerization evaluation [J]. *Optics Express*, 2020, 28(12): 17979-17987.
- [22] Lu T T, Feng Q B, Wang Z, et al. Design and fabrication of volume holographic gratings with large angular bandwidth and high diffraction efficiency [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(2): 0205001.  
鲁婷婷, 冯奇斌, 王梓, 等. 大角带宽高衍射效率体全息光栅的设计和制备 [J]. *光学学报*, 2021, 41 (2): 0205001.
- [23] Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram gratings [J]. *The Bell System Technical Journal*, 1969, 48(9): 2909-2947.
- [24] Zhao G H, Mouroulis P. Diffusion model of hologram formation in dry photopolymer materials [J]. *Journal of Modern Optics*, 1994, 41(10): 1929-1939.
- [25] Li H Y, Qi Y, Sheridan J T. Three-dimensional extended nonlocal photopolymerization driven diffusion model. Part II. Photopolymerization and model development [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(11): 2648-2656.
- [26] Close C E, Gleeson M R, Sheridan J T. Monomer diffusion rates in photopolymer material. Part I. Low spatial frequency holographic gratings [J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2011, 28(4): 658-666.
- [27] Pi H S, Li W P, Shi Z W, et al. Effect of monomers on the holographic properties of poly(vinyl alcohol)-based photopolymers [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(11): 5208-5218.
- [28] Xu M, Zhu J H, Chen L, 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.
- [29] Zhao Y, Zhong J, Ye Y, et al. Sensitive polyvinyl alcohol/acrylamide based photopolymer for single pulse holographic recording [J]. *Materials Letters*, 2015, 138: 284-286.
- [30] Liu P, Chang F W, Zhao Y, et al. Ultrafast volume holographic storage on PQ/PMMA photopolymers with nanosecond pulsed exposures [J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): 1072-1082.