

光聚物材料中布喇格偏移的动态分析*

翟凤潇¹ 李若平¹ 殷 琼¹ 孙彩霞¹ 路 海¹ 黄明举^{1,2**}

(1 河南大学物理与信息光电子学院光子与光电子技术研究所, 河南开封 475001)

(2 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

摘 要 对光致聚合全息存储材料光化学反应过程和引起布喇格偏移的因素进行了分析, 通过理论推导, 得到了曝光时间与布喇格偏移量的关系. 实验曲线表明, 材料的布喇格偏移先是随着曝光量的增加而增加, 最后达到饱和值. 实验的结果与理论分析进行比较, 两者符合较好, 说明对于布喇格偏移随时间变化动态过程的分析比较合理.

关键词 布喇格偏移; 光致聚合物; 缩皱; 全息存储

中图分类号 O438.1 **文献标识码** A

0 引言

光学全息存储技术由于容易实现体存储和并行读写的特点, 极有可能成为下一代海量存储技术, 因而成为当今高密度, 大容量信息存储技术研究的焦点之一^[1]. 而在全息存储技术研究中合适的记录材料成为一个研究的核心. 全息记录材料主要有光致聚合材料^[2]和可擦写光致变色材料^[3]等. 在众多的记录材料中, 光致聚合物材料具有高的衍射效率, 高的灵敏度, 大的动态范围, 易于合成, 成本较为低廉, 并且可实现完全干法在线处理等诸多独特优点, 而成为高密度全息存储的首选记录材料^[4]. 然而聚合材料在记录过程中发生光化学反应会发生体积缩皱, 为信号的读出带来不利的影响, 布喇格偏移就是其中之一^[5].

引起布喇格偏移的因素既有材料自身的原因也有在记录过程中记录条件引起的. 在早期的工作中已有人对布喇格偏移进行了研究, U. S. Rhee 等研究了曝光过程中曝光量和曝光时间对布喇格偏移特性的影响^[6], J. T. Gallo 等研究了光致聚合物材料的缩皱效应与布喇格偏移的关系^[7], 黄明举等较为详细的分析了布喇格偏移形成的因素, 并根据体全息光栅形成的光学条件推导了全息存储过程中, 由材料缩皱效应所引起的布喇格偏移与记录时参物光入射角度关系公式, 根据布喇格偏移量计算材料的缩皱率^[8,9]. 本文从体全息衍射光栅形成条件和记录材料的光化学反应机理出发, 分析了光栅的形成过程和材料的缩皱与布喇格偏移的关系, 在合理的假设基础上推导了布喇格偏移与曝光时间(曝光量)的关系表达式, 利用推得的公式与实验结果进行拟

合比较, 二者符合较好, 说明本文对布喇格偏移形成过程的分析和理论的推导较为合理.

1 布喇格偏移过程分析

为了研究布喇格偏移形成的过程, 先从材料中发生的光化学反应机理和光栅记录过程开始分析. 当两束相干涉的光照射到样品上时形成明暗相间的干涉条纹, 在亮区的材料内部就会发生化学反应, 分布的单体发生聚合生成了大分子聚合物使材料缩皱, 引起了材料的形变. 而布喇格偏移就是材料形变引起的. 可以建立这样的物理图景: 材料受到光的照射, 开始由于曝光量较少, 材料发生的形变也较小; 但是随着曝光量的增加, 有更多的单体发生了聚合引起较大的形变, 从而布喇格偏移量也随着曝光量的增加而增加. 布喇格偏移是由于材料内的单体聚合引起的缩皱而导致的, 布喇格偏移量与单体的聚合程度呈正比关系, 所以布喇格偏移随曝光量的变化率与材料的聚合速率有关. 聚合速率与单体的浓度呈正比关系, 反过来说也就是随着聚合程度的增加, 单体的浓度也越来越小, 聚合的速率也越来越小. 在整个过程中布喇格偏移量增加的速率随着布喇格偏移量的增加变得越来越小.

当用一定强度的光照射样品曝光时, 由于曝光量与曝光时间关系为

$$E = It \quad (1)$$

曝光量与曝光时间只是相差一个常量因子, 从而布喇格偏移与曝光时间有关. 在曝光开始阶段, 由于此时单体的浓度最大从而布喇格偏移的变化率也最大, 但此时的布喇格偏移量最小, 如果以 Θ 表示布喇格偏移量, 于是得到初始条件 $\Theta|_{t=0} = 0, \frac{\partial \Theta}{\partial t}|_{t=0} = C$, C 为最大布喇格偏移变化率. 根据以上分析, 可以得到

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = -k\Theta + C = k(-\Theta + C_0) \quad (2)$$

*河南省青年骨干教师基金、河南大学自然科学基金(XK02158)和上海市基础研究重点项目(03JC140730)资助

** Tel: 0378-3881605 Email: hmingju@163.com

收稿日期: 2005-08-08

在式(2)中 k 是比例系数, 是一个决定在一定曝光强度下材料的布喇格偏移增加快慢的物理量, 倒数为时间常量. 于是可以得到布喇格偏移量与时间关系的表达式

$$\Theta = C_0 - \exp(-kt + \tilde{C}) = C_0 - \tilde{C}' \exp(-kt) \quad (3)$$

由初始条件

$$\Theta|_{t=0} = 0$$

所以

$$\Theta(t) = C_0 [1 - \exp(-kt)] \quad (4)$$

取时间常量 $\tau = 1/k$

$$\Theta(t) = C_0 [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (5)$$

式(5)就是得到的在一定的曝光强度下, 材料的布喇格偏移与时间关系的表达式, 其中 C_0, τ 为常量, 在一定曝光强度下由具体的材料性能决定.

2 实验与理论比较

2.1 样品与实验装置

在曝光过程中体积发生变化是光致聚合材料的共有性质, 与材料中各种化学成分和比例均有关系. 化学成分和比例对样品曝光过程中体积变化有很大的影响, 但对具体的配方和制备过程来说, 在一定的曝光记录过程中这种形变的性质应该是相同的, 因此, 对实验所用的样品的化学成分和制备条件作简单叙述. 样品的制备如同文献[10], 在温度 20~25℃, 相对湿度 40~60%, 暗室条件下:

1) 取适量聚乙烯醇(PVA)加入适量的蒸馏水并加热到 80℃ 用磁力搅拌器持续搅拌直到 PVA 完全溶解得到均匀透明溶液.

2) 将单体双丙烯酰胺(BAA)和丙烯酰胺(AA)加入适量的蒸馏水加热到 30℃ 使其完全溶解并加入到上述 PVA 溶液中混合均匀.

3) 取适量三乙醇胺(TEA)溶于蒸馏水, 然后加入 PVA 混合溶液, 搅拌.

4) 将适量赤鲜红染料晶体(ErB)溶于蒸馏水得到一定浓度的染料溶液, 取 1 mL 加入前述混合溶液中.

将上述混合溶液充分搅拌均匀, 最后得到水样混合物溶液约 40 mL. 聚合物中主要成分的含量如表 1.

表 1 聚合物材料的基本成分和含量

成分	含量
PVA	10% (w · V ⁻¹)
AA	0.21M
BAA	0.033M
TEA	0.38M
ErB	4.16 × 10 ⁻⁴ M

取混合物适量滴涂在 6.7 cm × 6.7 cm 干净的

玻璃片上, 在暗室中自然干燥即可得到光聚物膜, 膜的厚度可通过滴涂量的多少来控制, 本实验中所用的光致聚合膜的厚度约为 330 μm. 测量布喇格偏移所用的实验装置如图 1. Ar⁺ 激光器激发的光作为记录和读出光源. M 是反射镜; BS 是渐变分束器; SH 是快门; L₁, L₂ 是傅里叶变换透镜; RM 是振镜; PM 是功率计; PC 是计算机, 采集数据和调节振镜. Ar⁺ 激光器激发的光被渐变分束器分成参考光和物光, 两束光的光强比可以通过调节分束器控制, 参考光经过振镜的反射和傅里叶透镜变换后与物光束相交在样品膜上. 两光束干涉形成明暗相间的条纹, 引起样品的光化反应形成折射率调制光栅, 在样品上记录了物光信息, 因此, 记录完成后关闭快门, 用参考光照射光栅能够复现出物光信息.

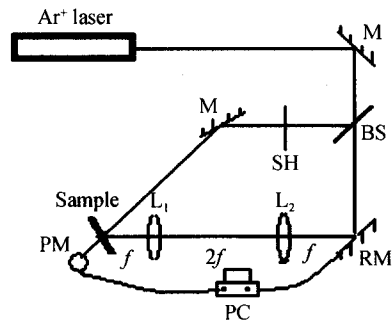


图 1 实验装置
Fig. 1 The setup of experiments

2.2 实验

利用图 1 的装置实验. 记录材料的吸收中心在 528 nm, 因此用 Ar⁺ 激光器激发的波长为 514 nm 的光对材料曝光. 出射光被分成光强相等的两束, 参考光入射方向与样品的法线方向夹角为 45°, 物光入射方向与样品法线夹角为 35°. 图 2 为在上述实验装置中测量的曝光特性曲线, 从图中可以看出, 在曝光起始阶段衍射效率是增加的, 当曝光到一定时间, 衍射效率不再增加, 而是达到一个最大值, 继续曝光衍射效率会稍微有所下降, 这与许多文献报道是一致的^[1]. 布喇格偏移角被定义为: 读出获得

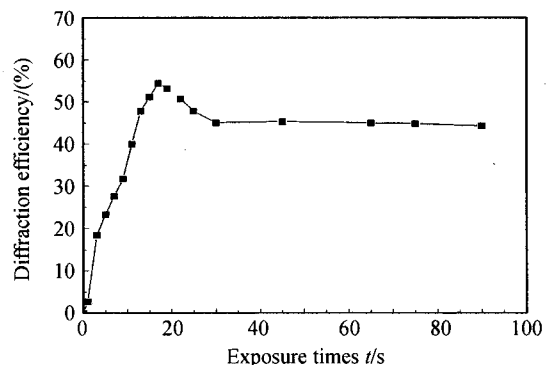


图 2 曝光特性曲线
Fig. 2 The expose character curve of sample

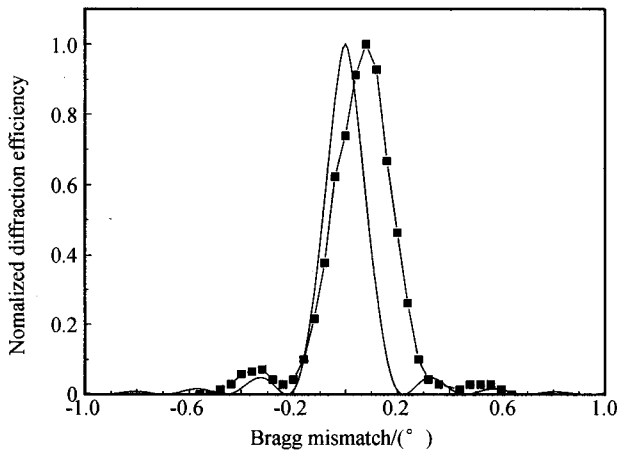


图3 归一化衍射效率与布喇格偏移的关系

Fig. 3 Normalized diffraction efficiency versus Bragg mismatch

最大信号强度时的参考光方向与记录时原参考光方向偏离的角度。图3为归一化衍射效率与布喇格偏移角的关系曲线,其中实线为根据文献[11]计算的材料的角度选择曲线,点划线是实验测得的曲线。

用不同的光对材料分别曝光,保持曝光能量的总量基本相同大约为 400 mJ. 所用的曝光功率分别为: 20 mW、18 mW、16 mW、14 mW、12 mW、10 mW、8 mW、6 mW、4 mW 和 2 mW. 对应的曝光时间分别为: 10 s、11 s、12.5 s、14 s、17 s、20 s、25 s、33 s、50 s、100 s, 在样品的不同位置记录光栅, 实验结果如图4, 从中可以看出对于同一种材料来说, 受到相同的曝光能量所引起的缩皱率基本一样, 所以布喇格偏移基本相同。图5是在相同的实验设置中, 保持参物光的入射角度不变, 参考光和物光的功率比为 1:1, 每束光功率为 8 mW, 每曝光 1 s 测量一次布喇格偏移。实验数据曲线和利用式(5)进行拟合,

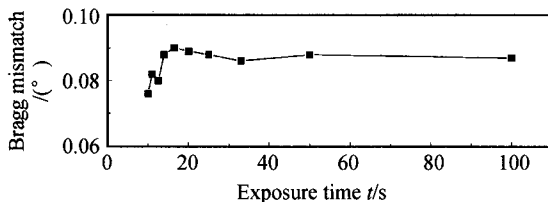


图4 保持曝光总量不变时偏移量与时间的关系

Fig. 4 The relationship of Bragg mismatch and time with the same exposure

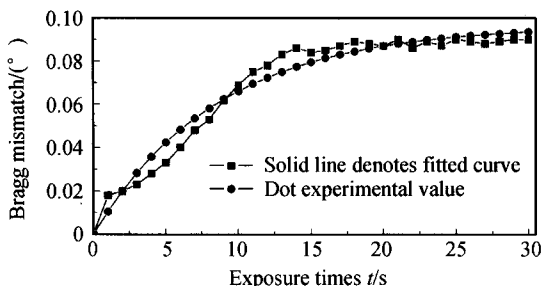


图5 布喇格偏移与曝光时间的关系

Fig. 5 Bragg mismatch versus expose time

所得到的结果如图5, 同时可以得到两个拟合参量 C_0 和 τ . 从图5实验与理论拟合的程度和图4实验的结果, 可以看出对于材料中布喇格偏移的过程分析是合理的。

3 结果和讨论

图2是典型的光致聚合材料的曝光特性曲线, 与其他文献报道的相一致, 说明该材料与其他光致聚合材料有共同的性质, 所以对该材料中布喇格偏移的分析也可以应用到其它有关材料。图3给出了材料的布喇格选择性曲线, 并与理论计算的结果相比较, 发现在曝光记录过程中布喇格偏移的存在。

从图4实验的结果可以看出, 当固定曝光量时, 记录所用时间对样品布喇格偏移的影响很小, 布喇格偏移基本变化不大, 只是当记录所用的光强很大时, 布喇格偏移稍微有些偏低, 这是因为在材料受光照射发生化学反应时, 材料内部主要发生两个过程: 单体的聚合和扩散^[12], 在光照射亮区单体聚合, 与暗区相比单体的浓度变小, 因而形成了浓度分布梯度, 暗区的单体开始向亮区扩散。当用很大的光强对样品曝光时, 单体的聚合很快, 比较单体的聚合而言扩散是一个慢过程, 在有效的曝光时间内单体不能完全聚合, 缩皱效应较小, 因此布喇格偏移较小; 随着曝光强度的降低, 完成曝光量所需记录时间在延长, 有利于单体的扩散, 使之在记录时间内更多的实现聚合, 所以缩皱效应在增加, 布喇格偏移也在增加; 当记录光强足够小, 需要的曝光时间足够长时, 单体能够充分扩散完全聚合, 缩皱效应达到饱和, 布喇格偏移达到最大。这是因为对于同种材料, 相同的曝光, 单体的聚合基本相同, 所引起的缩皱效应也相同, 直到这种效应达到饱和。这也说明布喇格偏移在实质上是由单体的聚合引起的, 前面的分析结果对类似光聚合物材料有一定的普遍性。

对于图5的实验结果, 样品的布喇格偏移先是随着曝光时间的增加而增加的, 但是当曝光时间达到 15 s 左右时, 布喇格偏移基本不再变化, 说明此时布喇格偏移达到一个饱和值。实际上这正对应着聚合物的聚合过程, 在曝光的初始阶段单体迅速聚合, 此时由于材料中分布的单体浓度较大, 聚合的速率也较快。布喇格偏移是随着曝光量的增加上升的。但是随着聚合反应的进行, 单体逐步消耗随之聚合的速率变慢, 布喇格偏移也在缓慢的增加, 直到聚合完成, 样品中的单体几乎耗尽, 记录区域的聚合基本完成, 缩皱效应也达到饱和, 此时拉格偏移也达到了饱和值。即使继续曝光布喇格偏移也不再发生变化。

4 结论

首先,对于记录材料在曝光过程中产生布喇格偏移的因素进行了分析,认为是由于材料曝光发生化学反应使材料的形状缩皱变形引起的.在此基础上分析了布喇格偏移与曝光能量的关系,在一定的曝光强度下,得到了偏移量与曝光时间的关系式.实验表明:保持总的曝光能量相同,用不同的曝光强度对材料曝光引起的布喇格偏移基本相同,这说明布喇格偏移主要是由材料的缩皱变形引起的,相同的曝光引起的材料的缩皱比相同;当用一定强度的光,观察不同的曝光时间对应的布喇格偏移关系,实验结果与分析推导的关系表达式曲线较为吻合,说明对于布喇格偏移动态的过程分析比较合理.

参考文献

- 1 Martin S, Feely C A, Toal V. Holographic recording characteristics of an acrylamide-based photopolymer. *Appl Opt*, 1997, **36**(23): 5757~5768
- 2 Lessard R A, Manivannan G. Holographic recording materials: an overview. in *Holographic Materials. SPIE*, 1995, **2405**: 2~23
- 3 门克内木乐, 姚保利, 王英利, 等. 可擦写俘精酸酐/PMMA 薄膜的全息记录特性研究. *光子学报*, 2003, **32**(7): 819~822
Men-ke N M L, Yao B L, Wang Y L, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(7): 819~822
- 4 Pu A, Psaltis D. High-density recording in photopolymer-based holographic three-dimensional disks. *Appl Opt*, 1996, **35**(14): 2389~2398
- 5 Vilkomerson D H R, Bostwick D. Some effect of emulsion shrinkage on a hologram's image space. *Appl Opt*, 1967, **6**(7): 1270~1272
- 6 Rhee U S, Caulfield H J, Vikram C S, et al. Dynamics of hologram recording in DuPont photopolymer. *Appl Opt*, 1995, **34**(5): 846~853
- 7 Gallo J T, Verber C M. Model for the effects of material shrinkage on volume holograms. *Appl Opt*, 1994, **33**(29): 6797~6804
- 8 黄明举, 姚华文, 陈仲裕, 等. 导致光聚合物全息存储布喇格偏移因素的研究. *光子学报*, 2002, **31**(7): 855~859
Huang M J, Yao H W, Chen Z Y, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(7): 855~859
- 9 黄明举, 姚华文, 陈仲裕, 等. 记录角度对光聚合物全息存储布喇格偏移的影响. *中国激光*, 2002, **29**(11): 975~978
Huang M J, Yao H W, Chen Z Y, et al. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, **29**(11): 975~978
- 10 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. *光学学报*, 2002, **22**(8): 1021~1024
Yao H W, Huang M J, Chen Z Y, et al. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 1021~1024
- 11 Kogelnik H. Coupled wave theory for thick hologram grating. *The Bell Syst Tech J*, 1969, **48**(9): 2909~2947
- 12 Naydenova I, Jallapuram R, Howard R, et al. Investigation of the diffusion processes in a self-processing acrylamide-based photopolymer system. *Appl Opt*, 2004, **43**(14): 2900~2905

Analysis of Dynamic Behavior of Bragg Mismatch in Photopolymer

Zhai Fengxiao¹, Li Ruoping¹, Yin Qiong¹, Sun Caixia¹, Lu Hai¹, Huang Mingju^{1,2}

¹ Institute of Photon & Optoelectronics Technique Physics and Information Optoelectronics School

Henan University, Kaifeng Henan 475001

² Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800

Received date: 2005-08-08

Abstract Photo-induced reaction processes and factor of Bragg mismatch in the photopolymer for holographic storage were studied. On the basic of analysis of the theory, the relationship of Bragg mismatch and exposure time was deduced. The curve of the experiment indicated that the Bragg mismatch increased with the increasing of exposure time firstly, then reached saturation. The experimental results compared with analysis of the theory and they are fitted well. All those show that the analysis of the Bragg mismatch is reasonable.

Keywords Bragg mismatch; Photopolymer; Shrinkage; Holographic storage

Zhai Fengxiao was born in Yongcheng, Henan Province, and in 1979. He graduated from Henan University and got the B. S. degree in 2003. Now he studies in Henan University for postgraduate degree. His field of research is focused on high density data holographic storage.

