

记录方式对光致聚合物中全息光栅形成过程的影响*

张韬,陶世荃,翟千里,宋伟

(北京工业大学 应用数理学院,北京 100124)

摘 要:根据光致聚合物记录机理,研究了不同记录方式对光栅衍射效率的影响.对已有的光致聚合物光栅形成的一阶扩散模型进行简化,求解出全息曝光、暗增长、均匀后曝光过程对应的折射率调制度的解析式.应用所得解析结果,对三种记录方式在不同光强下的折射率调制度动态进行数值模拟.采用蓝敏光致聚合物,分别在 4 mW/cm^2 和 2 mW/cm^2 光强下应用不同方式记录光栅,结果表明:如果曝光光强较高,暗增长的记录方式将获得相对高的饱和折射率调制度,而均匀后曝光会加速达到饱和的进程.

关键词:全息存储;光致聚合物;全息光栅

中图分类号: O438.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)12-3209-5

0 引言

光致聚合物是一种用于激光全息存储的新型材料,具有良好的全息性能^[1-3].与传统的光全息存储材料相比,光致聚合物材料具有高感光灵敏度、高衍射效率、高分辨率、高信噪比等优点,并可完全干法处理及快速显影,产生的全息图像具有高的几何保真度,可长期保存^[4].光致聚合物的制备工艺相对简单,成本低廉,更适宜市场推广,是激光全息存储实用化的理想材料.

光致聚合物是通过光化学反应的原理来存储信息的,主要成份包括单体、成膜树脂、引发剂和光敏剂^[5],基本聚合方式可分为自由基聚合和阳离子聚合,本文所用材料为自由基聚合型.其反应机理为:全息曝光引发材料中单体的非均匀聚合,形成单体的分布梯度,在分布梯度的作用下单体从“暗区”向“明区”扩散,带来材料组份的重新分布,由于材料组份折射率的差别,最终形成折射率调制度.通常对光致聚合物全息性能的研究是采用全息曝光记录光栅,研究其衍射效率的增长情况.但由于单体扩散机制,在记录未饱和时结束曝光,单体由于分布梯度的存在将继续扩散,使折射率调制度继续增长,即出现所谓的暗增长现象.如果记录未饱和时采用均匀后曝光,此时光致聚合物中仍然存在聚合与扩散两种过程.一方面因聚合反应单体浓度的均值在继续降低,另一方面由于前阶段相干光记录所形成的单体分布梯度仍存在,所以单体的扩散仍在继续,这会使

折射率调制度仍有所增加.所以不同记录方式对光栅的形成过程都有所影响,本文通过建立模型从理论上分析这三种记录方式对光栅折射率调制度的影响,并通过实验验证.

1 理论模型

以 Zhao 和 Mouroulis 提出的光致聚合物中光栅形成的扩散模型^[6]为研究基础,具体形式为

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - F(x,t)u(x,t) \quad (1)$$

式中, $u(x,t)$ 为单体的浓度, $D(x,t)$ 为扩散系数, $F(x,t)$ 为聚合率

$$F(x,t) = \kappa I^\delta \quad (2)$$

式中 κ 为聚合系数, δ 为光反应数量级.在已有的模型中对 D 与 κ 值的确定有不同的方法^[7-9],本文把 D 与 κ 设为常量,文献^[7]中 δ 的取值通常为 $1/2$;本文所用材料的拟合结果约为 0.57 ^[8].所以,计算中将 δ 的值近似取为 $1/2$.

式(1)表明光致聚合物中单体浓度的变化与单体的聚合、扩散两个过程有关.根据光的干涉原理设光强 $I = I_0(1 + m \cos Kx)$, 式中 K 为光栅矢量, m 为干涉条纹的调制度,则(2)式可写为

$$F(x,t) = \kappa [I_0(1 + m \cos Kx)]^{1/2} \quad (3)$$

设全息曝光下单体的浓度表示为

$$u(x,t) = u_0(t) - u_1(t) \cos(Kx) \quad (4)$$

仿照 Piazzolla 模型^[10]的求解方法可得出单体浓度分布的均值 $u_0(t)$ 、一阶项的幅值 $u_1(t)$ 以及折射率调制度 $\Delta n(t)$ 的解析式

$$u_0(t) = U \exp(-I_0^{1/2} \kappa t) \quad (5)$$

$$u_1(t) = \frac{1}{2} \kappa I_0^{1/2} m U \tau \left\{ \exp(-I_0^{1/2} \kappa t) - \right.$$

* 国家自然科学基金(60477004)和北京市自然科学基金(4071001)资助

Tel: 010-67391734

Email: shqtao@bjut.edu.cn

收稿日期: 2008-07-11

修回日期: 2008-10-11

$$\exp \left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)t}{\tau} \right] \quad (6)$$

$$\Delta n(t) = C_n m U \left\{ -\frac{1}{2} \exp(-I_0^{1/2} \kappa t) + \frac{\kappa I_0^{1/2} \tau \exp \left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)t}{\tau} \right] + 1}{2(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)} \right\} \quad (7)$$

式中 C_n 为比例系数, U 为曝光初始单体的浓度, τ 为扩散时间常量, $\tau = 1/DK^2$.

式(7)是全息曝光情况下折射率调制度的解析表示. 根据模型可以得出暗增长情况下单体浓度分布和折射率调制度的变化. 设 $t = t_e$ 时刻关闭记录光源, 并设 t_e 时刻的单体平均浓度、单体浓度变化幅值以及折射率调制度分别为 $u_0(t_e)$ 、 $u_1(t_e)$ 、 $\Delta n(t_e)$. 应用模型可以解出

$$u_0(t) = u_0(t_e) \quad (8)$$

$$u_1(t) = u_1(t_e) \exp \left[-\frac{(t-t_e)}{\tau} \right] \quad (9)$$

$$\Delta n(t) = \Delta n(t_e) + C_n u_1(t_e) \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{(t-t_e)}{\tau} \right] \right\} \quad (10)$$

由从式(8)可知, 关闭光源后单体的均值 $u_0(t)$ 不再变化, 即单体不再发生聚合; 式(9)说明在暗增长过程中单体分布一阶项的幅值 $u_1(t)$ 仍在变化, 并且单体的分布梯度在减小, 这是由于单体的扩散仍在继续, 扩散效应使浓度分布逐渐平滑; 而式(10)表明折射率调制度 $\Delta n(t)$ 的增加来源于单体的扩散. 为避免强记录光所造成的折射率调制度在较低处达到饱和, 可利用单体的暗扩散导致的暗增长来提高衍射效率.

根据光致聚合物光栅的形成机理, 如果记录未达饱和时采用均匀光作后曝光, 可使衍射效率继续增长到饱和. 在此过程中, 材料中单体浓度的变化仍由聚合和扩散两个部分组成. 所以仍用式(1)作为基础方程描述单体浓度的变化. 而此时曝光光强为 $I = I_0$, 则式(2)变为

$$F(x, t) = \kappa I_0^{1/2} \quad (11)$$

由于前阶段的全息曝光, 单体浓度仍为周期分布, 所以仍采用式(4)描述单体浓度的空间分布. 并设在 t_e 时刻采用均匀光照明, 并设 t_e 时刻单体的浓度分布的均值为 $u_0(t_e)$, 一阶项的幅值为 $u_1(t_e)$, 折射率调制度为 $\Delta n(t_e)$, 对于任意 $t > t_e$ 时刻, 可根据模型求解出

$$u_0(t) = u_0(t_e) \exp[-I_0^{1/2} \kappa(t-t_e)] \quad (12)$$

$$u_1(t) = u_1(t_e) \exp \left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} + 1)(t-t_e)}{\tau} \right] \quad (13)$$

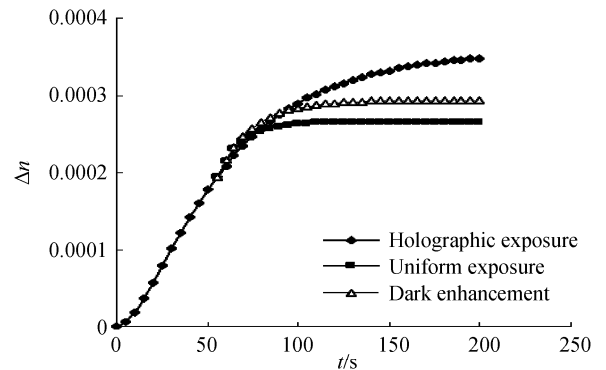
$$\Delta n(t) = \Delta n(t_e) - C_n u_1(t_e) \left\{ \exp \left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)(t-t_e)}{\tau} \right] - 1 \right\} / (\kappa I_0^{1/2} \tau + 1) \quad (14)$$

$$\left. \exp \left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)(t-t_e)}{\tau} \right] - 1 \right\} / (\kappa I_0^{1/2} \tau + 1) \quad (14)$$

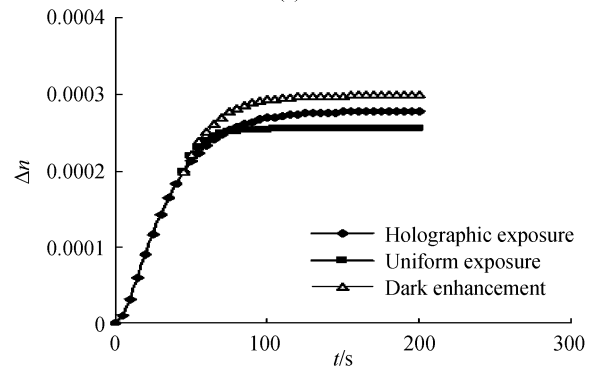
从式(12)与式(13)可以看出, 在均匀光曝光下单体的浓度分布的均值与幅值都在减小, 这是由于单体的聚合与扩散仍在继续. 从式(14)可以看出折射率调制度在继续增加, 折射率调制度的增加来源于单体的扩散. 虽然均匀光曝光过程中折射率调制度仍有所增加, 但由于单体消耗较快, 所以折射率调制度会很快饱和.

通过对三种记录方式的分析, 可以看出记录方式对全息光栅的形成过程有一定影响. 分别对式(7)、(10)和(14)进行数值模拟, 设在折射率调制度达到 0.000 2 时改用暗增长和均匀后曝光的方式, 各参量取值为 $C_n U = 0.001$, $C_n u_1(t_e) = 0.000 1$, $\kappa = 0.01 \text{ s}^{-1} \text{ mW}^{-1/2} \text{ cm}$, $\tau = 20 \text{ s}$.

从图 1 的数值模拟可以看出, 在全息记录中强记录光会使折射率调制度在较低处达到饱和, 而如果在未饱和前采用暗增长方式, 则可以提高饱和折射率调制度. 图 1(b)中, 记录光强为 16 mW/cm^2 , 在折射率调制度达到 0.000 2 时采用暗增长的方式, 此种情况暗增长要比全息记录获得更高的折射率调制度饱和值. 而均匀光照明由于单体全面聚合, 浓度降低较快, 所以很快达到饱和, 因此比前两种情



(a) $I = 4 \text{ mW/cm}^2$



(b) $I = 16 \text{ mW/cm}^2$

图 1 不同光强下三种记录方式的折射率调制度动态的数值模拟

Fig. 1 Numerical simulation of kinetics of refractive-index modulation for three recording modes in different exposure intensity

况的饱和折射率调制度都低,这也是采用均匀光作光固定的原因。

2 实验

实验采用的记录材料为新型双固化型蓝绿敏光致聚合物,其配方组成及制备方法参见文献[11],由于该材料的敏感波段是蓝绿光,对红光不吸收,所以实验采用 457 nm 的蓝光作为记录光,两记录光束夹角为 30° ,记录倾斜光栅,采用 633 nm 的红光作为探针光来实时监测光栅的形成及变化.实验光路如图 2,图中 M_1 、 M_2 、 M_3 为反射镜,Shutter₁ 与 Shutter₂ 为快门,HWP₁ 与 HWP₂ 为半波片,PBS 为偏振分束棱镜, F_1 与 F_2 为物光路和参考光路的扩束准直系统,并通过末端的光阑,在介质上形成直径为 3 mm 的光斑, D 与 F_4 分别为散射器和透镜(只在均匀后曝光中用到), RM 为振镜,通过透镜 F_3 构成 1:1 成像系统(4F 系统),实现红光对正在写入的全息光栅在布拉格角附近的实时角度扫描读出.PM 为功率计,通过计算机采集探针光读出的衍射光功率。

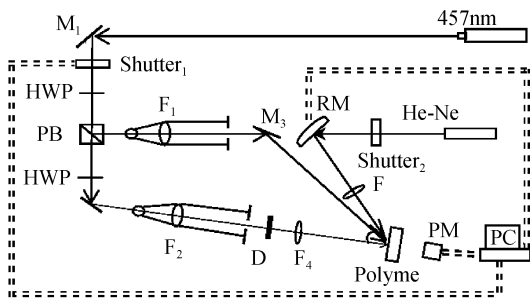


图 2 实验光路
Fig. 2 Experimental setup

选择样品 1 为实验材料,实验在 4 mW/cm^2 下,分别采用全息曝光和暗增长两种方式记录全息光栅,其中暗增长的记录方式是在衍射效率增长到 0.19 时关闭的记录光源.实验得到两种记录方式的衍射效率对比曲线如图 3。

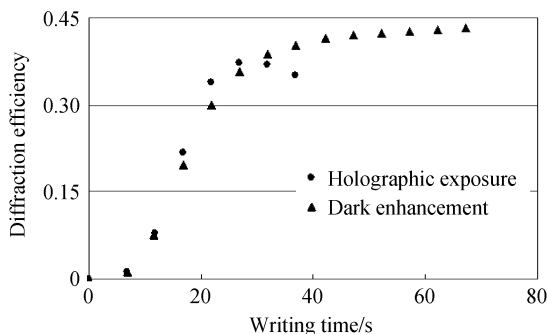


图 3 衍射效率与时间 t 的关系曲线
Fig. 3 The curves of diffraction efficiency versus time

从实验曲线可以看出,对于此种材料来说, 4 mW/cm^2 的曝光光强较高,采用暗增长的方式获

得了相对高的衍射效率饱和值,并且暗增长达到饱和的过程相对稳定。

图 4 中箭头所示时刻为停止全息曝光的时刻,此后为暗增长阶段.实验结果表明全息记录在衍射效率达到较高位置停止,会获得相对高的衍射效率饱和值,但在低位置处停止记录,暗增长效应更明显。

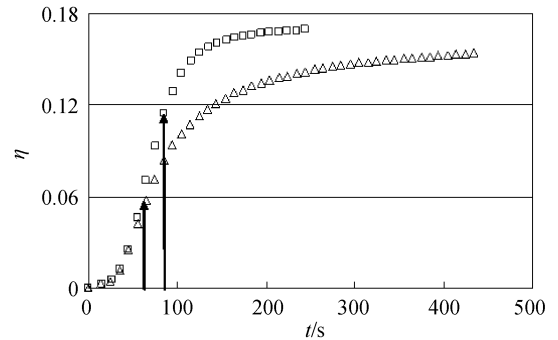


图 4 不同阶段暗增长实验曲线比较
Fig. 4 Comparison of experimental curve for dark enhancement in different phase

均匀后曝光实验采用样品 2 为实验材料,由于获得均匀光有一定困难,实验中采用关闭记录光中的物光,将参考光改为均匀光的方法.为了克服相干光照明引起相干噪声等负面影响,实验中在参考光中加散射器(图 2 中的 D)降低光的相干性,同时保证光强达到 2 mW/cm^2 ;为保证介质上的光斑直径仍为 3 mm,需加入透镜(图 2 中的 F_4)。

为比较实验结果,在此样品上也进行了全息曝光和暗增长实验,并把三种方式记录的衍射效率数据标记在同一图中,如图 5。

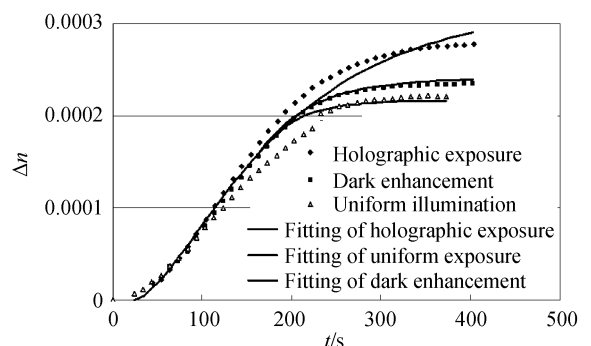


图 5 三种记录方式下的折射率调制度曲线
Fig. 5 Refractive-index modulation vs. time for different recording modes

图 5 中的实验曲线是根据 Kogelnik 的耦合波理论^[12]

$$\eta = \sin^2 \left[\frac{\pi \Delta n(t) T}{\lambda \cos \theta} \right]$$

把衍射效率转化为折射率调制度,便于曲线拟合.暗增长曲线也是在衍射效率达到 0.2 左右关闭记录光,可以看出对于此种材料 2 mW/cm^2 的曝光光强适

宜,全息曝光的记录方式获得相对高的饱和衍射效率.而均匀后曝光使衍射效率更快达到饱和.图5中还同时绘出了应用式(9)、(12)、(16)拟合的曲线,拟合结果为: $C_n U = 0.00091$, $\kappa I^{1/2} = 0.007 \text{ s}^{-1}$, $\tau = 59 \text{ s}$, $C_n u_1(t_e) = 0.000081$.

3 结论

通过对光致聚合物记录机理的研究,分析不同记录方式对光栅全息性能的影响,并对已有的光致聚合物光栅形成的扩散模型进行简化,求解出全息曝光、暗增长、均匀后曝光过程中折射率调制度的解析式.通过对所得理论结果的数值模拟可得,全息曝光在记录光强适宜的情况下会获得较高的饱和衍射效率,而暗增长记录方式使衍射效率达到饱和的过程相对稳定,均匀后曝光会加速衍射效率达到饱和的过程.但如果曝光光强过高,则记录未饱和时采用暗增长的方式会获得更高的衍射效率饱和值.实验采用蓝敏光致聚合物材料,在不同光强下进行研究,得出 4 mW/cm^2 曝光光强下,暗增长记录方式获得高的衍射效率饱和值; 2 mW/cm^2 曝光光强下,全息曝光获得相对高的饱和衍射效率,而均匀后曝光加速了达到饱和的进程.

致谢:感谢中科院理化所赵榆霞老师提供实验中所用的光致聚合物材料.

参考文献

- [1] HUANG Ming-ju, YAO Hua-wen, CHEN Zhong-yu, *et al.* The effect of the thickness of photopolymer on high density holographic recording[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(2): 246-249.
黄明举,姚华文,陈仲裕,等.厚度对光聚合物高密度全息存储记录参量的影响[J].光子学报,2002, **31**(2):246-249.
- [2] WANG Ai-rong, ZHAI Feng-xiao, WANG Su-lian, *et al.* Study of holographic character of a novel photopolymer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(2):244-247.
王爱荣,翟凤潇,王素莲,等.新型双染料敏化的宽带光聚合物全
- 息特性研究[J].光子学报,2006, **35**(2):244-247.
- [3] LIU Xue-zhang, CHEN Zhong-yu. Photopolymer holographic recording material sensitized to two wavelength [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(8):1099-1102.
刘学璋,陈仲裕.双波长敏感的光致聚合物全息存储材料[J].光学学报,2004, **24**(8):1099-1102.
- [4] TAO Shi-quan, WANG Da-yong, JIANG Zhu-qing, *et al.* Optical information storage[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 88-89.
陶世荃,王大勇,江竹青,等.光全息存储[M].北京:北京工业大学出版社,88-89.
- [5] GONG Qiao-xia, HUANG Ming-ju, GU Dong-hong, *et al.* Effects of monomers and binders in the photopolymer on holographic data storage properties[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(3):396-401.
弓巧侠,黄明举,顾冬红,等.光致聚合物中单体及粘结剂对全息性能的影响[J].光学学报,2005, **25**(3):396-401.
- [6] ZHAO G, MOUROULIS P. Diffusion model of hologram formation in dry photopolymer materials[J]. *J Mod Opt*, 1994, **41**:1929-1939.
- [7] MOREAU V, RENOTTE Y, LION Y. Characterization of dupont photopolymer: determination of kinetic parameters in a diffusion model[J]. *Applied Optics*, 2002, **41**:17.
- [8] LIU Peng-fei, ZHANG Tao, LIU Ying-ying, *et al.* The analysis of the effect of recording conditions on grating formation in holographic photopolymers[C]. *SPIE*, 2007, **6832**.
- [9] PIAZZOLLA S, JENKINS B K. Dynamics during holographic exposure in photopolymer for single and multiplexed gratings [J]. *J Mod Opt*, 1999, **46**(15):2079-2110.
- [10] PIAZZOLLA S, JENKINS B K. First-harmonic diffusion model for holographic grating formation in photopolymers [J]. *J Opt Soc Am B*, 2000, **17**(7):1147-1157.
- [11] WAN Xiao-jun, ZHUO Du-hua, SHI Meng-quan, *et al.* A novel epoxy-photopolymer composite material for holographic data storage[J]. *Function Material*, 2007, **38**: 429-432.
万晓君,嵯渡华,施盟泉,等.双固化型全息用光致聚合物的研制及其全息性质研究[J].功能材料,2007, **38**: 429-432.
- [12] KOGELNIEK H. Coupled wave theory for thick hologram grating[J]. *Bell System Tech J*, 1969, **48**:2909-2947.

The Effects of Recording Modes to the Formation of Holographic Grating in Photopolymer

ZHANG Tao, TAO Shi-quan, ZHAI Qian-li, SONG Wei

(College of Applied Science, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Based on the recording mechanism of photopolymer, the effect of different recording modes on the diffraction efficiency of gratings was investigated. The existing first-harmonic diffusion model of grating formation in photopolymer was simplified, then the analytic expressions of refractive index modulation for holographic exposure, dark enhancement and uniform post-exposure were deduced. The kinetics of refractive index modulation for these three recording modes under different exposure intensities were numerically simulated by using the analytic expressions. Experiments were done in a new blue-sensitized photopolymer material. The gratings were recorded by different recording modes with exposure intensities of 4 mW/cm^2 and 2 mW/cm^2 respectively. The results showed that if the intensity was high, the dark enhancement mode yielded to a high saturated refractive index modulation, while uniform post-exposure made the course of saturation fast.

Key words: Holographic storage; Photopolymer; Holographic grating

ZHANG Tao was born in 1975, studied in College of Applied Science Beijing University of Technology M. S. degree for her interests focus on the investigation of high density holographic storage.