



DOI: 10.12086/oe.2019.180552

面向体全息存储技术的光致聚合物材料研究进展

菅佳玲, 曹琳, 魏夕桥, 郭金鑫*, 王大勇, 张新平

北京工业大学应用数理学院信息光电子技术研究所, 北京 100124

摘要: 体全息存储技术具有存储密度高、数据容量大、可并行读写、传输速度快等特点, 有望解决目前大数据时代面临的数据存储成本高、存储密度小等难题。由于光致聚合物材料的体全息存储器件具有成本低, 重量轻, 商用价值高等优点, 从上世纪 90 年代光致聚合物材料在体全息存储领域开始受到了广泛关注, 成为体全息存储技术中最具有潜力的记录材料。本文从光致聚合物国内外研究进展出发, 介绍了光致聚合物在体全息存储技术中体现出的高感光灵敏度、高衍射效率、高分辨率等优良性能。

关键词: 光致聚合物; 体全息存储; 光存储; 全息存储材料

中图分类号: O436.3

文献标志码: A

引用格式: 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

A review of photopolymers on holography volume data storage

Jian Jialing, Cao Lin, Wei Xiqiao, Guo Jinxin*, Wang Dayong, Zhang Xinping

Institute of Information Photonics Technology and College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract: Volume holographic storage technology has the advantages of high storage density, huge data capacity, parallel read and write, fast transmission speed and so forth. In Big Data era, this method has great potential to meet its needs of low cost and low storage density. Holographic storage devices fabricated by photopolymer materials have attracted wide attention because of its several advantages, such as low cost, light weight, and high commercial value. The excellent performance of photopolymer applied on volume holographic storage is introduced in this paper.

Keywords: photopolymer; volume holographic storage; optic storage technology; holographic storage materials

Citation: 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

1 引言

人类进入信息化时代, 针对海量数据的存储需求, 寻找高存储密度、低成本的存储方式已成为科技进步

必须解决的问题。随着近十几年来, 互联网信息产业的兴起, 网络数据量呈爆炸式增长, 数据由“热”变“冷”的速度越来越快。以 Facebook 为例, 其数据产

收稿日期: 2018-10-29; 收到修改稿日期: 2019-01-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(61605006); 北京市自然科学基金项目(4182013)

作者简介: 菅佳玲(1994-), 女, 硕士研究生, 主要从事新型光致聚合物材料性能及其应用的研究。E-mail: jianjialing@emails.bjut.edu.cn

通信作者: 郭金鑫(1983-), 男, 博士, 副教授, 主要从事全息光学, 高分子复合材料特性及其应用的研究。E-mail: jinxin.guo@bjut.edu.cn

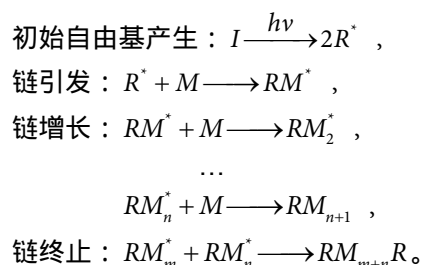
生 24 h 内访问的频率非常高,而此后访问频率就越来越低,逐渐变为“冷数据”,但很多大数据分析都要基于“冷数据”来进行^[1]。目前,数据中心存储数据主要基于传统的光存储技术,主要包括磁盘磁带一类的磁技术以及闪存一类的固态存储技术,而以上技术均存在着成本高、能耗大、传输速度慢、存储密度受二维平面限制等弊端^[2]。光存储特别是体全息存储,以光波作为载体,具有振幅、偏振、相位等多个特征参量,以及将二维表面存储发展为多维度高密度存储的潜在优势,有望突破现有存储技术的不足,满足当今信息时代对海量数据存储的需求^[3-4]。

体全息存储技术是指利用光的干涉原理,以全息图的形式将信息记录在全息材料内,并在读出光满足布拉格衍射匹配条件下,以衍射成像的形式恢复所存储的信息。全息图的质量在很大程度上取决于记录材料的感光特性,因此存储材料的选择对于体全息存储技术的发展起着至关重要的作用,直接关系到数据读取的质量以及相关产品能否商用化等关键问题。理想的存储材料需要具备如下特点:高灵敏度($>500 \text{ cm}^2/\text{J}$),响应速度快,能快速完成全息的记录;调制度高(折射率调制度 $>5 \times 10^{-3}$),收缩率低($<0.5\%$),动态范围大,再现图的衍射效率高;再现图像保真性好,非易失,后续的全息记录及读取,不会破坏已记录的全息图^[5]。现阶段用于体全息存储的材料主要有卤化银乳胶、重铬酸明胶、光致抗蚀剂、光致聚合物等。最早用于全息记录的材料是卤化银乳胶,其衍射效率不高,有着复杂且繁琐的显影定影过程。重铬酸明胶材料的光谱感应范围有限,通常仅对蓝绿波段敏感,感光性能差,材料易潮解。光致抗蚀剂的敏感波段为紫外光波段,衍射效率不高。相比于以上材料,光致聚合物材料的衍射效率可达 90%以上,可根据不同的光敏剂在可见光范围内反应^[6],灵敏度高^[7],误码率低^[8],形成的折射率调制与电荷分布调整更不易丢失。综上所述,光致聚合物材料相比于传统记录材料具有高衍射效率、高感光灵敏度、高分辨率、高信噪比等优点,产生的全息图像具有高的几何保真度,成本低廉,更适宜市场推广^[9-10]。

本文从光致聚合物材料的光化学反应原理及记录原理出发,提出了影响光致聚合物全息存储性能的因素及其规律,并以此为基础介绍国内外研究进展,最后对基于光致聚合物的光学体全息存储技术进行展望。

2 光致聚合物基本原理

光致聚合反应是用光化学方法产生自由基或离子引发单体发生聚合的反应。作为全息记录材料的光致聚合物体系一般包含光引发剂、一种或多种单体、成膜剂等。光聚合单体在光照时不敏感,不能直接产生聚合,通常要在其中掺入对某一波段敏感的光聚合引发剂。当两束相干光以一定角度照射到聚合物单体和纳米粒子的样品上时^[5],由光引发剂 I 或光敏剂 I' 受光作用引发聚合。通常情况下由引发剂 I 首先吸收光子跃迁到激发态,在激发态下的引发剂 I 产生自由基 R^* ,自由基 R^* 与单体 M 结合产生初始自由基 RM^* ,初始自由基 RM^* 与单体 M 结合发生链增长反应。与此同时,聚合物长链相遇发生链终止反应。反应过程如下所示:



其中,初始自由基产生过程中系数 2 代表每个分子发生光解反应后产生了两个自由基,对于那些只产生一个自由基的引发体系而言,表达式中没有系数 2。利用光敏剂吸收光能,并将其激发态的能量通过能量转移或电子转移给引发剂,可在一定程度上抑制自由基与氧气的反应,从而提高光聚合速度。

实验室常用记录系统如图 1 所示,记录光在扩束准直后经过分束镜,被分成两束偏振态一致、光强相近的光,这两束光经反射镜反射后发生干涉。样品置于干涉场内发生光化学聚合反应,随着反应的进行样品内形成折射率周期变化的体光栅。探测光扩束准直后经过反射镜照射到样品上,置于样品后的光学探测器实时监测样品聚合反应过程,两个探头分别检测透射光与衍射光。

利用光致聚合物材料进行光化学聚合反应的基本过程如图 2 所示。全息记录光光强呈明暗相间周期分布,如图 2(a)所示;未曝光前单体如图 2(b)均匀分布在样品中。记录光照射到样品上使亮区的单体开始聚合,形成聚合物链。随着单体不断聚合形成聚合物链,亮区的单体浓度降低,亮区和暗区的单体浓度形成梯度分布,使得暗区单体向亮区扩散,如图 2(c)所示。

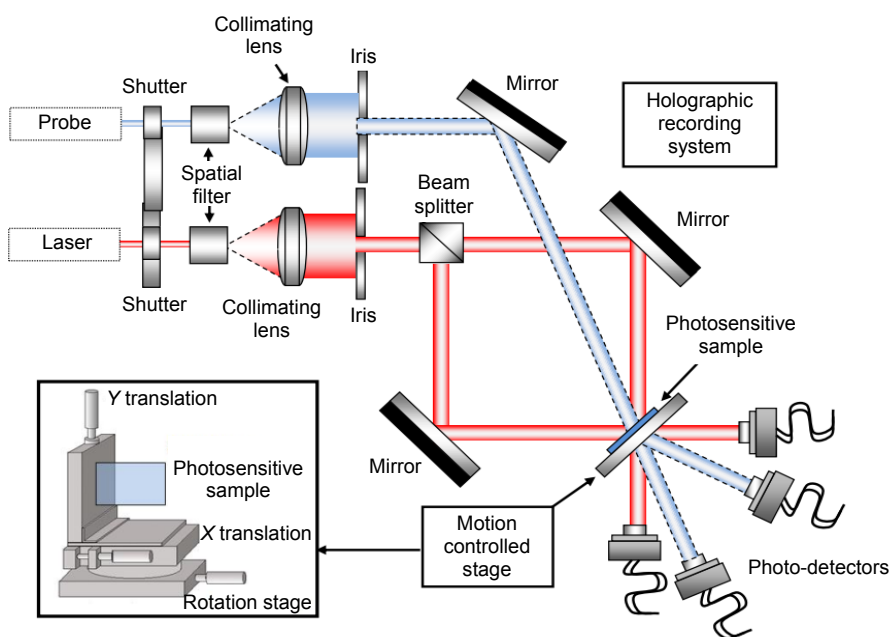


图 1 体全息存储光学记录系统
Fig. 1 Volume holographic storage optical recording system

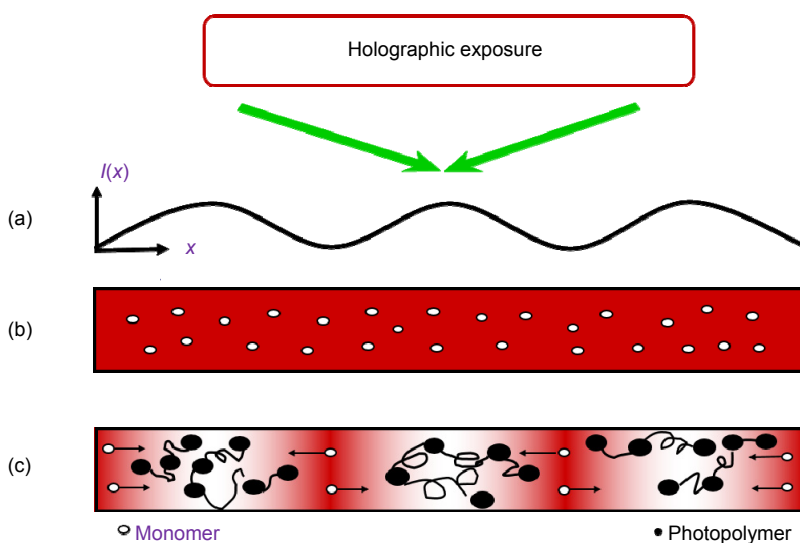


图 2 光致聚合物聚合过程。(a) 记录光光强分布；(b) 未曝光样品单体分布示意图；(c) 光引发聚合动力学示意图

Fig. 2 Photopolymer polymerization. (a) Recording exposure intensity distribution; (b) Monomer distribution in sample without exposure; (c) Photoinduced polymerization kinetics process

当聚合反应达到玻璃化的临界点后，原本富有粘性的样品开始变得坚硬，导致单体扩散被逐步抑制，单体反应不完全；最后，采用均匀曝光的方法进行定影，使残留单体完全聚合，形成折射率周期变化的体光栅。

一般情况下，光致聚合物全息存储性能可以通过衍射效率、折射率调制度、收缩率和灵敏度等参数进行评价。

衍射效率是全息图像衍射光通量与入射到材料上的光通量之比。定义式(1)：

$$\eta = \frac{I_d}{I_i} \quad (1)$$

其中： I_d 为衍射光， I_i 为入射光，如图 3 所示。材料的最大衍射效率是评价这种材料是否具有成为全息存储材料潜力的重要参数之一。

折射率调制度 Δn 为光致聚合物反应完全后一个周期内的折射率变化，其表达式：

$$\Delta n = \frac{\arcsin \sqrt{\eta} \lambda \cos \theta}{\pi d}, \quad (2)$$

其中： η 为样品的衍射效率， λ 为记录光的波长， θ 为记录光对应的布拉格角， d 为样品的厚度。折射率调制度是由于亮条纹区域聚合物密集，导致了亮暗区域折射率的差值变化。除此之外，亮区与暗区的相分离程度也是影响折射率调制度的另外一个因素。对于全息存储而言，记录材料的折射率调制度越大，则存储密度就越大。

收缩率是光致聚合物材料在发生光聚合反应前后体积发生变化产生的。光聚合反应前预聚物材料为液态，聚合完全后由液态转变为凝胶态，其体积发生变化。这种变化导致光栅间距和方向产生了一定的偏移^[11]，使得再现照明光的布拉格角度发生变化，称为布拉格偏移，如图 4 所示。布拉格偏移严重影响全息图

的再现质量，因此降低材料的收缩率是光致聚合物研究的重要目标之一。

灵敏度是光致聚合物材料在体全息存储过程中对光的响应的灵敏程度，直接关系到光致聚合物存储器件的读写速度。其定义为单位曝光量下，单位厚度的材料在记录初始时衍射效率平方根随时间的增长率，符号为 S ，定义式为

$$S = \frac{1}{I \cdot d} \cdot \left. \frac{d\sqrt{\eta}}{dt} \right|_{t=0}, \quad (3)$$

其中： I 为记录光总强度， d 为材料厚度。

人类进入大数据时代之后，传统光存储技术已逐渐不能满足科技的发展，在众多新型存储技术中，全息光存储技术以其突破二维存储极限的潜力和存储密度大的优点，成为下一代光存储技术最有力竞争者^[2]。因此面向体全息存储技术的光致聚合物材料的研究至关重要。

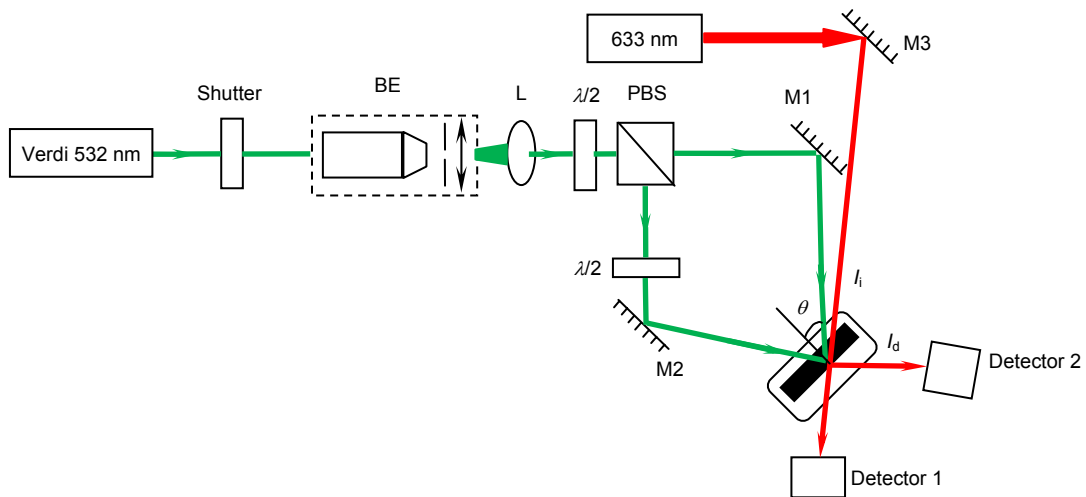


图 3 实验记录光路图

Fig. 3 Experimental recording set-up

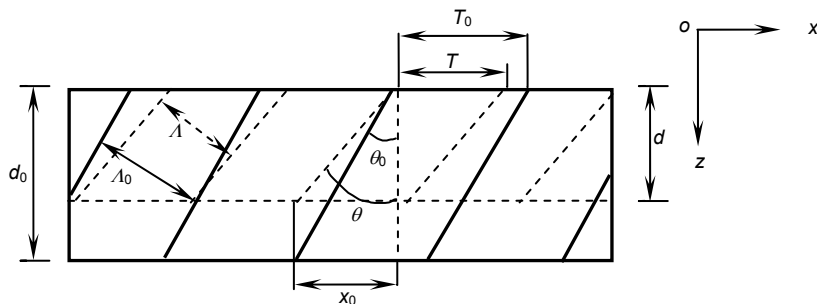


图 4 材料收缩引起光栅变化条纹及厚度变化^[11]

Fig. 4 Grating period and thickness variation caused by material shrinkage^[11]

3 光致聚合物材料研究进展

在光致聚合物材料发展的几十年里, 二十世纪末二十一世纪初因其作为体全息存储材料的优越性受到了各界的瞩目, 得到了迅速的发展。科研人员通过利用不同的聚合方式, 改变单体种类以及掺杂液晶等纳米颗粒的方式, 使得光致聚合物材料的性能不断优化, 进而引起了各界的关注。近年来, 光致聚合物材料不仅在体全息存储方面取得了丰硕的研究成果, 基于光致聚合物材料制备的各类光学器件, 如分布式反馈激光器, 光纤布拉格光栅等器件, 在生物传感、光纤通讯等领域也获得了不俗的发展, 共同推动着光致聚合物材料的研究。在科学研究和商业领域, 基于光致聚合物材料的研究都取得了大量的成果。

3.1 光致聚合物科学研究进程

在科学研究方面, 为了优化光致聚合物材料性能, 提升其衍射效率、折射率调制度并减小聚合收缩率, 国内外的研究人员主要采用改变预聚物中单体和引发剂种类, 控制聚合物链长度以及在预聚物体系中加入不同类型纳米粒子等方法对材料性能进行改进。

3.1.1 丙烯酰胺基与聚乙醇(AA/PVA)类光致聚合物

光致聚合物发展的过程中, 使用丙烯酰胺基(AA)与聚乙醇(PVA)这两种单体形成的光致聚合物起步最早。早在 1975 年, 法国科学家 Jeudy 等用丙烯酰胺和聚乙醇(PVA/AA)这两种单体制备了体光栅, 衍射效率高达 80%^[12]。由于基于 AA/PVA 的光致聚合物材料具有制备方法简单、价格低廉、使用方便的优点, 同时制成的记录材料分辨率高、折射率调制度高、光化速度快、环境稳定性优良, 因此研究人员在此方向上做了大量的研究。

2007 年, 爱尔兰都柏林大学的 Sheridan 等为深入了解光致聚合物形成体光栅涉及的光化学与光物理过程, 基于 AA/PVA 光致聚合物材料建立了自由基光聚合反应非局部光聚合驱动扩散模型(NPDD)^[13], 表明自由基光聚合过程中由于氧气作为抑制剂与单体自由基反应会阻碍链增长, 可以通过增加曝光强度与进行预曝光的方法减少氧气的抑制, 而染料漂白会使自由基减少抑制聚合反应, 可以将三重态的光敏剂改换为如 Rose Bengal 与 Methylene Blue 一类的染料抑制漂白作用, 产生自由基, 提升反应速率^[14]。

2008 年, 基于 NPDD 模型, 该课题组通过在 AA/PVA 中加入链转移剂 HCOONa 控制链长度以及聚合物链的平均分子量, 抑制由于聚合物分子链长而导

致的非局部扩散效应的影响, 提升了折射率调制度和空间频率响应^[15]。

2011 年, 建立了包括链转移机理的 AA/PVA 光致聚合物材料的非局部空间频率的理论模型^[16], 并通过实验验证了模型的准确性^[17]。在原有 NPDD 模型的基础上进一步引入链转移的动力学过程, 降低了在自由基聚合过程中形成的聚合物链的平均分子量, 减少了分子链非局部响应长度, 揭示了通过在聚合反应中添加链转移剂提升光致聚合物空间频率响应的方法, 为光致聚合物在全息存储应用上进一步提升存储性能做出了贡献。

由于聚合物对光吸收的强度随其厚度的增加不断衰减, 导致了记录时材料的有效光学厚度与其物理厚度存在差异。材料的有效光学厚度决定着记录的光栅偏离其响应中心的宽度, 决定了两个连续的全息图记录时所需的角度间隔, 确定全息图之间角度间隔才可使两个连续全息图无串扰地被读出。基于以上原理, 2007 年, 西班牙阿利坎特大学的 Gallego 等提出了通过考虑每个全息图不同有效光学厚度的方法记录多个具有相似衍射效率值的全息图, 预测了获得最大存储容量所需的曝光时间, 减少了读取数据时全息图之间的串扰^[18]。

由于 AA 的毒性长期接触可致癌, 该课题组随后利用丙酸钠(NaAO)代替 AA, 开发了一种环境友好型的无毒的光致聚合物, 这种聚合物的衍射效率达到约 40%。在此基础上, 他们预测了 NaAO 在聚合物内部的扩散效率, 发现 NaAO/PVA 材料的扩散效率比 AA/PVA 材料小十倍, 该材料反应速率较慢, 满足了对光致聚合物材料不同的使用需求^[19]。

丙烯酰胺基与聚乙醇(AA/PVA)类光致聚合物反应活性高, 聚合性较好, 但是这种光致聚合物材料亲水性较强, 在潮湿环境下容易潮解且 AA 长期接触可致癌, 以上问题在制备光学器件时都是难以忽视的问题, 因此还是需要寻找环境稳定性好, 健康环保的单体来制备光致聚合物材料。

3.1.2 丙烯酸酯(Acrylate)类光致聚合物

由于 AA/PVA 材料在潮湿环境下不易保存, 长期接触可致癌, 而聚丙烯酸酯类光致聚合物凭借其性质稳定, 种类众多, 用途广泛等优点, 受到了科研人员的关注。常用的丙烯酸酯单体有甲基丙烯酸甲酯, 季戊四醇三丙烯酸酯, 二季戊四醇五丙烯酸酯等。早在 1998 年, 美国加州理工大学的 Steckmam 等就测试了以菲醌(PQ)与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)组成的光致

聚合物的存储特性。其中 PQ 作为光敏剂, 甲基丙烯酸酯(MMA)为单体, 这种材料灵敏度较高, 动态范围广, 从而受到了广泛关注^[20]。

近十年来, 基于丙烯酸酯类单体的光致聚合物研究取得了丰硕的成果。2009 年至 2011 年间, 爱尔兰都柏林大学与德国 Bayer Material Science 共同合作, 基于丙烯酸酯光聚合物材料进行了商用级光学系统的设计与光学性能测试工作, 此种材料具有较高的折射率调制、衍射效率以及可以投入商业量产的潜力, 并且以此为基础提出了光引发自由基聚合反应动力学模型^[16-17]。2014 年在上述模型的理论基础上, 日本电气通信大学的 Tomita 等在 ZrO_2 纳米颗粒掺杂的丙烯酸酯中加入硫醇单体, 将硫醇单体作为丙烯酸酯类单体的链转移剂, 对生成聚合物的分子量分布有着较高的可控性, 有效地将聚合物凝胶点推迟, 使得材料非局部响应大大降低, 在高空间频率下的折射率调制度增大到 1.6×10^{-2} , 同时也获得了更好的热稳定性^[21]。在此之后, 该课题组又探究了链转移剂硫醇的官能团数目对光致聚合物力学特性的影响, 发现了多官能团硫醇单体与单官能团硫醇单体相比可以更好地控制聚合物分子量与聚合物链长度。在相同空间频率下, 使用多官能团硫醇单体的材料与使用单官能团硫醇单体的材料相比, 其折射率调制度提升了三倍, 提高了材料的温度稳定性, 减少了光致聚合物的收缩率^[22]。2017 年, 北京理工大学课题组对 PQ/PMMA 光致聚合物材料进行了优化, 首先将 PQ 更换为 Irgacure 784(TI), 设置了对比实验, 在 PMMA 中使用 TI 在一定的曝光强度下衍射效率从 3.3% 提高到 50%^[23]。2018 年, 在预聚物 MMA/PQ 材料中加入甲基丙烯酸四氢糠基酯(THFMA), 在共聚物体系中测试了 PQ 掺杂的浓度。PQ 为 1.3 wt% 的条件下, 共聚物体系的性质稳定, 衍射效率接近 100%。利用该材料记录图像后, 再现像图像清晰, 保真度高, 如图 5 所示^[24], 在此基础上提出了一种新颖的相位检索参考光束锁定方法, 用于在共线全息数据存储系统中有效地恢复在相位调制数据页中编码的数据^[25]。

哈尔滨工业大学课题组将超快光学与光致聚合物结合起来用于研究超快全息存储, 改进了光学全息系统, 在多脉冲曝光下, 使得 PMMA/PQ 聚合物的光栅形成响应时间降低到了 $0.8 \mu s$ ^[26]; 又对光聚合扩散模型的研究, 将银纳米微粒子引入 PMMA/PQ 光聚合光栅中, 发现脉冲曝光下衍射效率的衰减是由于互易律失

效造成的, 分析互易失败的原因并改善全息特性, 优化的光聚合物的衍射效率达到 51.4%^[27], 后用光引发剂 Irgacure 784(TI)与热引发剂 AIBN 代替 PQ, 采用三步热聚合方法, 在 3 mm 厚的 TI/PMMA 光聚合物永久体全息光栅的衍射效率接近 74%, 反应响应时间接近 20 s, 展现了良好的体全息数据存储特性^[28]。

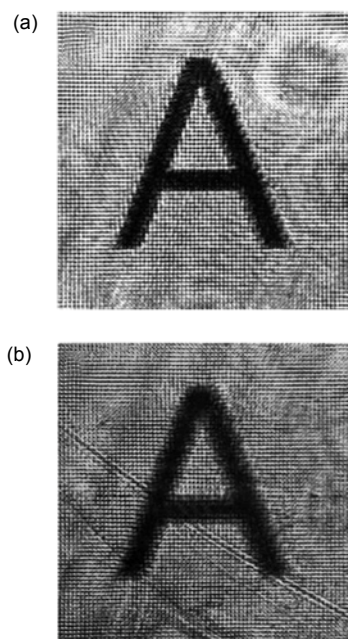


图 5 北京理工大学 PQ/PMMA 光致聚合物记录图像(a)与其再现图(b)^[24]

Fig. 5 Image reconstruction results in polarization holography system. (a) Original transmitted image; (b) Reconstructed image^[24]

丙烯酸酯(Acrylate)类光致聚合物因其性质稳定, 用途广泛且原材料价格低廉一直都受到各界的瞩目, 取得了大量的研究进展, 但其聚合前后收缩率大却是光致聚合物材料应用拓展中不可忽视的问题, 与此同时, 提升丙烯酸酯(Acrylate)类光致聚合物的折射率调制度是拓展光致聚合物材料运用的关键,

3.1.3 硫醇-炔(Thiol-Ene)类光致聚合物

近年来, 随着对光致聚合物研究的深入, 硫醇和炔烃单体走入了科研人员的视野, 这种材料的收缩率小, 一定程度上弥补了上述材料的缺点。硫醇与炔烃单体的加成反应早在 1905 年就已经被科学家 Posner 发现^[29], 1928 年 Ashworth 等在实验过程中发现了激光可以加速聚合反应, 并首次假设了自由基中间体的存在^[30], 在此基础上其他科学家进行了一系列相关研究。到本世纪, 由 Shapless 等提出的点击化学概念,

硫醇与烯炔单体的加成反应作为一类有效的点击反应再一次被科学家关注,得到了进一步的发展^[31]。

近年来,国外研究人员开始结合光聚合与点击反应,将基于硫醇-烯炔材料应用在全息领域。2011年, Tomita 等通过实验成功验证了纳米粒子掺杂的硫醇-烯炔材料应用于光学全息技术的可行性,并得到了折射率调制度为 1.0×10^{-2} , 聚合收缩率为 0.4%, 热稳定性良好的高性能全息光栅^[32]。2014年,该课题组测试了基于上述材料记录的数据页误码率,其搭建的实验光路如图 6 所示。这种材料具有低误码率,高保真度的特性,是良好的全息存储材料^[33]。2016年,该课题组在硫醇-烯炔材料中加入了液晶分子,发现具有硫醇-烯单体的全息聚合物分散液晶材料比丙烯酸酯单体具有更高的空间频率响应,可以进一步提升全息存储性能^[34]。

现阶段,常用的高性能全息记录材料诸如硫醇-烯炔等多采用玻璃等基底进行记录,从而增加了光学损耗。为了减小光学损耗,研究人员尝试了多种方法来增加全息记录材料的自支撑性。其中,硫醇-烯炔单体材料的突出特点是聚合收缩率较低,研究人员尝试将硫醇-烯炔单体材料与材料的自支撑性结合起来,期望得到收缩率低,灵敏度高的具有自支撑性的光致聚合物材料。2011年,美国科罗拉多大学 Bowman 等研究了硫醇-炔炔-甲基丙烯酸酯材料,发现硫醇和丙烯酸酯材料在三乙胺催化剂的作用下,可以反应形成一种聚合物薄膜基底,该基底材料可以实现光致聚合物材料的自支撑性^[35]。在 2012年, Bowman 与 Mcleod 课题组合作,在硫醇-烯炔-丙烯酸酯材料上记录了全

息光栅结构^[36]。2014年, Bowman 等与华中科技大学研究人员使用硫醇-烯炔-丙烯酸酯材料记录了衍射效率高达 96%且具有自支撑性能的彩虹全息图。硫醇-烯炔-丙烯酸酯材料的反应分为两个阶段,首先硫醇和丙烯酸酯在三乙胺的催化下发生迈克尔加成反应,此阶段的产物具有很好的成膜性,可以实现材料的自支撑性。随后剩余硫醇与烯炔遵循逐步聚合生长机制形成大分子聚合物,形成体全息光栅。其反应原理如图 7 所示^[37]。

硫醇-烯炔-丙烯酸酯光致聚合物材料具有收缩率小,性质稳定以及良好的自支撑性等优点,近年来越来越多的课题组开始了对它的研究。硫醇-烯炔材料在聚合前后折射率差值较小,导致其与上述两类材料相比折射率调制度较小,因此在器件制备上并没有明显的优势。提升材料的折射率调制度也是优化硫醇-烯炔-丙烯酸酯光致聚合物材料的关键。

3.1.4 纳米粒子(Nanoparticle)掺杂的光致聚合物

在新型记录材料的研究过程中,为了克服聚合体积收缩的缺点,提升材料折射率调制度,纳米粒子掺杂的光致聚合物材料引起全息领域的极大关注。如图 8 所示,在曝光前,材料中的单体和纳米粒子为均匀分布。全息干涉曝光时,两束光干涉形成亮暗条纹。在干涉光照射下,单体由于亮暗条纹产生的浓度梯度变化由暗场扩散到明场,单体与纳米粒子之间存在化学势作用,二者之间产生互扩散,驱动纳米粒子由明场扩散至暗场。因为单体与聚合物密度差异,聚合反应会引起材料体积收缩。通过扩散作用,纳米粒子有效地减小了由光化学反应产生的体积收缩变化。

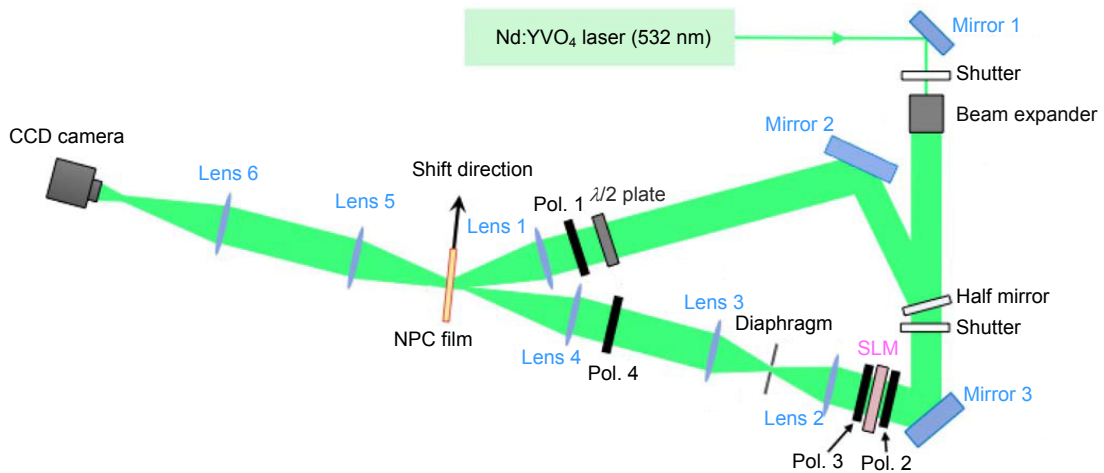


图 6 日本电气通信大学 Tomita 课题组用于移位多路复用全息数据存储的双光束记录光路^[33]

Fig. 6 Two-beam recording setup for shift-multiplexed HDS. SLM: Two-dimensional spatial light modulator; Pol.: Polarizer. The focal lengths of lenses 1~6 are 50 mm, 50 mm, 50 mm, 100 mm, 100 mm, and 100 mm, respectively^[33]

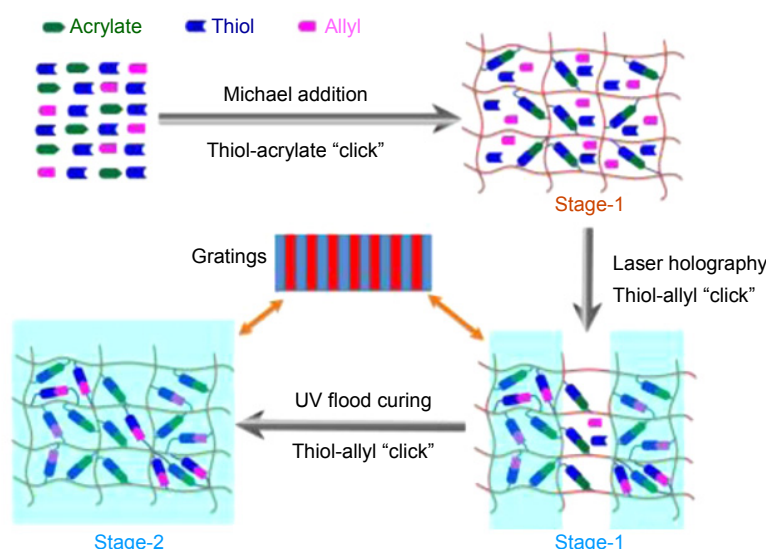


图 7 两步聚合反应方法示意图^[37]

Fig. 7 Schematic Illustration of holography through two-stage orthogonal Thiol-click chemistry^[37]

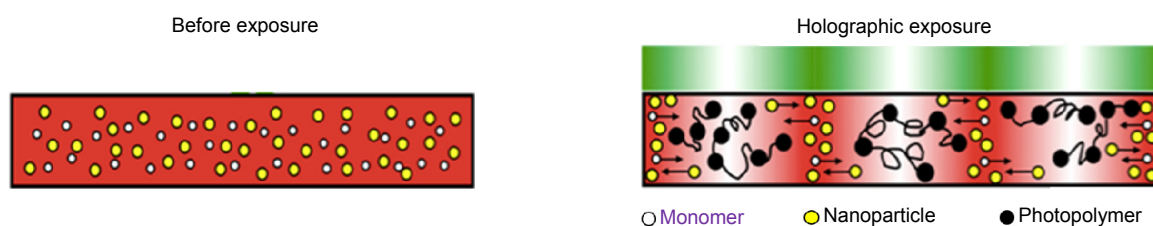


图 8 聚合物-纳米粒子预聚物体系光致聚合物反应示意图

Fig. 8 Monomer-nanoparticles-polymer photopolymerization reaction process

2004 年,日本电气通信大学的 Suzuki 与 Tomita 提出了二氧化硅纳米颗粒掺杂的丙烯酸酯光聚合物材料,并获得 98% 以上的衍射效率^[38]。2007 年,约克大学的 Goldenberg 等在丙烯酸异辛酯与异双酚二丙烯酸酯的共混物中加入少量表面修饰过的金纳米颗粒,将聚合物折射率调制度提高到 7.3×10^{-4} ^[39]。近年来,国内科研单位对基于丙烯酸酯的光聚合物材料的研究也很活跃,并取得了巨大进展。2013~2017 年间,清华大学课题组进一步将表面修饰过的金纳米微粒引入 PMMA/PQ 光致聚合物材料中^[40],提出了光聚合多成分互扩散模型并通过实验得到金纳米颗粒的最佳浓度比^[41],在此基础上优化了金纳米颗粒形状,利用金纳米棒的横向表面等离子体共振效应,将材料的衍射效率提升了 18.5%^[42];2013 年,上海理工大学课题组在三羟甲基丙烷三丙烯酸酯预聚物体系中加入液晶颗粒,形成的聚合物材料衍射效率稳定在 90% 左右,展

现了良好的全息存储特性^[43]。

2013 年,河南大学课题组在 AA/PVA 光致聚合物材料中加入了亲水性的金纳米颗粒,将最大衍射效率从 71% 提高到了 90%,最大折射率调制从 1.82×10^{-3} 增加到 2.27×10^{-3} ,收缩率从 3.21% 下降到 0.8%^[44]。2014 年,又在 AA/PVA 光致聚合物材料中引入了柠檬酸钠修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒,将衍射效率从 69% 增加到 90%,最大折射率调制从 1.386×10^{-3} 提高到 2.083×10^{-3} ,体积收缩明显受到抑制^[45]。2015 年,哈尔滨工业大学课题组在 AA/PVA 光致聚合物材料中加入了经过表面改性的 Al_2O_3 纳米颗粒,将最大衍射效率提高到了 93.8%,最大折射率调制增加到 2.28×10^{-3} ,收缩率可降至 0.8%^[46]。

根据当前纳米颗粒掺杂的光致聚合物研究进展以及本课题组实验情况,选择可以均匀分散在光致聚合物材料中且在反应过程中性质稳定的纳米颗粒仍是制

备性能良好的光致聚合物材料的主要技术难题。对于金属颗粒掺杂的光致聚合物材料,金属的等离激元效应应对提升光致聚合物材料性能的具体反应机理仍需进一步的探究与发掘,以便进一步提升光致聚合物材料的关键性能,这对于拓展光致聚合物材料的应用具有重要的研究意义。

3.2 光致聚合物商用发展历程

光致聚合物作为体全息记录材料从上世纪七十年代初受到了广泛关注,九十年代开始迅速发展,美国杜邦公司最先开始研究该材料^[47]。2003年美国 Aprilis 公司的 Waldman 等研发了阳离子开环光聚合(cationic ring-opening polymerization, CROP)反应的光致聚合物介质,在直径 12 cm 的聚合物介质上保存了 200 GB 数据^[48]。2003~2005 年期间,美国 InPhase 公司发表了该公司 Dhar 等在贝尔实验室发明的全新 Tapestry 材料,该材料使用两种不同的化学物质,分别用于全息记录与再现,互不干扰。在记录过程中,光聚合物具有高动态范围,极好的尺寸稳定性^[49-50]。基于此材料制造的 Tapestry 300r 全息存储系统,单张碟片的设计容量为 300 GB,传输率为 20 MB/s,数据存储期限为 50 年^[51]。同年,日本 Optware 公司利用同轴全息结构设计了 Collinear Holography 系统^[52]。2009 年,美国通用电气公司推出了具有 500 GB 容量的微全息存储聚合物光盘系统^[53]。2011 年, Akonia Holographic 公司(前身为 InPhase 公司)利用双单体共同聚合的合成了该公司第二代光致聚合物体全息聚合材料 DRED,材料的折射率调制度可达 1.5×10^{-2} ,比之前的第一代材料高了 6 倍,而且材料的收缩率小于 0.1%,能够满足使用要求^[54]。2013 年,日本的研究人员在同轴结构上提出了使用位相型空间光调制器(spatial light modulator, SLM)代替参考光的方式,优化了系统的结构,但是这种方式限制了全息复用方式的使用,故该团队在 2016 年提出了一种三维移位复用方式,在理论上验证了上述方式的可行性,该方面的研究仍在不断发展中^[55-56]。近年来,由于光盘表面二维点阵排列方式的传统光存储技术(DVD),光学系统衍射极限等原因,其存储密度(25 Gb/in²)(1 in=2.54 cm)也已趋近于理论极限,使得人们再次将希望寄予体全息存储,光致聚合物材料又重新备受关注。

经过研究人员的不懈努力,光致聚合物材料的性能不断提升,基于聚合物材料的体全息存储技术日趋完善,有望成为下一代光存储技术的佼佼者。

4 结 语

光致聚合物材料具有高感光灵敏度、高衍射效率、高分辨率、高信噪比的优点,其产生的全息图像具有高的几何保真度,并可长期保存,成本低廉,适宜市场推广。实际上, Tomita 等还将光致聚合物作为慢中子光学的研究对象,展示了光致聚合物作为原材料制备中子光学器件可行性^[57]。中国科学院长春光学精密机械与物理研究所课题组利用液晶掺杂的丙烯酸酯聚合物光栅具有低散射率、各项向异性和较高衍射效率的优点,制作了分布式反馈有机半导体激光器。除此之外,光致聚合物也在 3D 打印材料、3D 显示技术、光波导材料等相关领域具有重要的实用价值^[58]。尽管近年来,国内外对光致聚合物的研究取得了一定的成果,但离大规模的商用生产仍有一定距离。研制和开发性能优异的聚合物光学材料具有重要的意义和巨大的经济效益,于光学存储长远发展而言,针对光致聚合物材料性能的研究还需投入更多的关注。

参考文献

- [1] Qing C. Optical storage meets the challenge of cold data storage[J]. *IT Operation and Maintenance*, 2016(2): 71.
青川. 光存储应对冷数据挑战[J]. *网络运维与管理*, 2016(2): 71
- [2] Li J H, Liu J P, Lin X, et al. Volume holographic data storage[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, **44**(10): 100001.
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): 100001.
- [3] 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.
- [4] Haw M. Holographic data storage: the light fantastic[J]. *Nature*, 2003, **422**(6932): 556-558.
- [5] 陶世荃, 江竹青, 万玉红, 等. 光学体全息技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [6] Chen G N, Ni M L, Peng H Y, et al. Photoinitiation and inhibition under monochromatic green light for storage of colored 3D images in holographic polymer-dispersed liquid crystals[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, **9**(2): 1810-1819.
- [7] Zhao Y, Zhong J, Ye Y, Luo Z X, et al. Sensitive polyvinyl alcohol/acrylamide based photopolymer for single pulse holographic recording[J]. *Materials Letters*, 2015, **138**(1): 284-286.
- [8] Li C M Y, Cao L C, Wang Z, et al. Hybrid polarization-angle multiplexing volume holography in gold nanoparticle-doped photopolymer[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(24): 6891-6894.
- [9] Campbell M, Sharp D N, Harrison M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. *Nature*, 2000, **404**(6773): 53-56.
- [10] Ye C F, Kamysiak K T, Sullivan A C, et al. Mode profile imaging and loss measurement for uniform and tapered single-mode 3D waveguides in diffusive photopolymer[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(6): 6575-6583.
- [11] Zhuo D H, Tao S Q, Shi M Q, et al. Shrinkage of photopolymer for holographic recording materials[J]. *Chinese Journal of Las-*

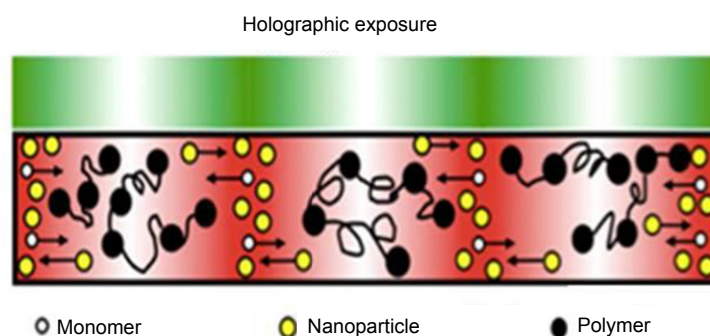
- ers, 2007, **34**(11): 1543–1547.
 褚渡华, 陶世荃, 施盟泉, 等. 全息记录材料光致聚合物的收缩率[J]. 中国激光, 2007, **34**(11): 1543–1547.
- [12] Jeudy M J, Robillard J J. Spectral photosensitization of a variable index material for recording phase holograms with high efficiency[J]. *Optics Communications*, 1975, **13**(1): 25–28.
- [13] Lawrence J R, O'Neill F T, Sheridan J T. Adjusted intensity nonlocal diffusion model of photopolymer grating formation[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2002, **19**(4): 621–629.
- [14] Gleeson M R, Kelly J V, Sabol D, et al. Modeling the photochemical effects present during holographic grating formation in photopolymer materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, **102**(2): 023108.
- [15] Gleeson M R, Sabol D, Liu S, et al. Improvement of the spatial frequency response of photopolymer materials by modifying polymer chain length[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2008, **25**(3): 396–406.
- [16] Guo J X, Gleeson M R, Liu S, et al. Non-local spatial frequency response of photopolymer materials containing chain transfer agents: I. Theoretical modelling[J]. *Journal of Optics*, 2011, **13**(9): 095601.
- [17] Guo J X, Gleeson M R, Liu S, et al. Non-local spatial frequency response of photopolymer materials containing chain transfer agents: II. Experimental results[J]. *Journal of Optics*, 2011, **13**(9): 095602.
- [18] Gallego S, Ortuño M F, Neipp C, et al. Improved maximum uniformity and capacity of multiple holograms recorded in absorbent photopolymers[J]. *Optics Express*, 2007, **15**(15): 9308–9319.
- [19] Gallego S, Márquez A, Ortuño M, et al. Monomer diffusion in sustainable photopolymers for diffractive optics applications[J]. *Optical Materials*, 2011, **33**(11): 1626–1629.
- [20] Steckman G J, Solomatine I, Zhou G, et al. Characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) for holographic memory[J]. *Optics Letters*, 1998, **23**(16): 1310–1312.
- [21] Fujii R, Guo J X, Klepp J, et al. Nanoparticle polymer composite volume gratings incorporating chain transfer agents for holography and slow-neutron optics[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(12): 3453–3456.
- [22] Guo J X, Fujii R, Ono T, et al. Effects of chain-transferring thiol functionalities on the performance of nanoparticle-polymer composite volume gratings[J]. *Optics Letters*, 2014, **39**(23): 6743–6746.
- [23] Liu Y, Fan F L, Hong Y F, et al. Volume holographic recording in Irgacure 784-doped PMMA photopolymer[J]. *Optics Express*, 2017, **25**(17): 20654–20662.
- [24] Fan F L, Liu Y, Hong Y F, et al. Improving the polarization-holography performance of PQ/PMMA photopolymer by doping with THMFA[J]. *Optics Express*, 2018, **26**(14): 17794–17803.
- [25] Liu J P, Horimai H, Lin X, et al. Phase modulated high density collinear holographic data storage system with phase-retrieval reference beam locking and orthogonal reference encoding[J]. *Optics Express*, 2018, **26**(4): 3828–3838.
- [26] 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.
- [27] Liu P, Zhao Y, Li Z R, et al. Improvement of ultrafast holographic performance in silver nanoprisms dispersed photopolymer[J]. *Optics Express*, 2018, **26**(6): 6993–7004.
- [28] Liu P, Wang L L, Zhao Y, et al. Holographic memory performances of titanocene dispersed poly (methyl methacrylate) photopolymer with different preparation conditions[J]. *Optical Materials Express*, 2018, **8**(6): 1441–1453.
- [29] Posner T. Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die addition von mercaptanen an ungesättigte kohlenwasserstoffe[J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1905, **38**(1): 646–657.
- [30] Ashworth F, Burkhardt G N. Effects induced by the phenyl group. Part I. The addition of polar reagents to styrene and the behaviour of the halogenated ethylbenzenes[J]. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1928: 1791–1802.
- [31] Kolb H C, Finn M G, Sharpless K B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, **40**(11): 2004–2021.
- [32] Hata E, Mitsube K, Momose K, et al. Holographic nanoparticle-polymer composites based on step-growth thiol-ene photopolymerization[J]. *Optical Materials Express*, 2011, **1**(2): 207–222.
- [33] Takayama S, Nagaya K, Momose K, et al. Effects of symbol modulation coding on readout fidelity of shift-multiplexed holographic digital data page storage in a photopolymerizable nanoparticle-(thiol-ene)polymer composite film[J]. *Applied Optics*, 2014, **53**(10): B53–B59.
- [34] Fukuda Y, Tomita Y. Spatial frequency responses of anisotropic refractive index gratings formed in holographic polymer dispersed liquid Crystals[J]. *Materials*, 2016, **9**(3): 188.
- [35] Ye S, Cramer N B, Smith I R, et al. Reaction kinetics and reduced shrinkage stress of thiol-yne-methacrylate and thiol-yne-acrylate ternary systems[J]. *Macromolecules*, 2011, **44**(23): 9084–9090.
- [36] Nair D P, Cramer N B, Gaipa J C, et al. Two-stage reactive polymer network forming systems[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**(7): 1502–1510.
- [37] Peng H Y, Nair N P, Kowalski B A, et al. High performance graded rainbow holograms via two-stage sequential orthogonal thiol-click chemistry[J]. *Macromolecules*, 2014, **47**(7): 2306–2315.
- [38] Suzuki N, Tomita Y. Silica-nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymers with net diffraction efficiency near 100%[J]. *Applied Optics*, 2004, **43**(10): 2125–2129.
- [39] Goldenberg L M, Sakhno O V, Smirnova T N, et al. Holographic composites with gold nanoparticles: Nanoparticles promote polymer segregation[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(14): 4619–4627.
- [40] Li C M Y, Cao L C, Li J M, et al. Improvement of volume holographic performance by plasmon-induced holographic absorption grating[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(6): 061108.
- [41] Li C M Y, Cao L C, He Q S, et al. Holographic kinetics for mixed volume gratings in gold nanoparticles doped photopolymer[J]. *Optics Express*, 2014, **22**(5): 5017–5028.
- [42] Cao L C, Wu S H, Hao J P, et al. Enhanced diffraction efficiency of mixed volume gratings with nanorod dopants in polymeric nanocomposite[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, **111**(14): 141104.
- [43] Zhang M H, Zheng J H, Gui K, et al. Electro-optical characteristics of holographic polymer dispersed liquid crystal gratings doped with nanosilver[J]. *Applied Optics*, 2013, **52**(31): 7411–7418.
- [44] Xue X Y, Hai F S, Gao L Z, et al. Effect of nanoparticle diameter on the holographic properties of gold nanoparticle dispersed acrylate photopolymer films[J]. *Optik*, 2013, **124**(24):

- 6987–6990.
- [45] Li C L, Li X X, Xue X Y, *et al.* Holographic properties of Fe₃O₄ nanoparticle-doped organic-inorganic hybrid photopolymer[J]. *Optik*, 2014, **125**(21): 6509–6512.
- [46] Li Y X, Wang C H, Li H L, *et al.* Effect of incorporation of different modified Al₂O₃ nanoparticles on holographic characteristics of PVA/AA photopolymer composites[J]. *Applied Optics*, 2015, **54**(33): 9799–9802.
- [47] Booth B L. Photopolymer material for holography[J]. *Applied Optics*, 1972, **11**(12): 2994–2995.
- [48] Waldman D A, Butler C J, Raguin D H. CROP holographic storage media for optical data storage greater than 100 bits/μm²[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, **5216**: 10–25.
- [49] Dhar L, Curtis K, Tackitt M, *et al.* Holographic storage of multiple high-capacity digital data pages in thick photopolymer systems[J]. *Optics Letters*, 1998, **23**(21): 1710–1712.
- [50] Stöckel N, Bruder F K, Askham F R, *et al.* Advantageous recording media for holographic applications: 8053147[P]. 2011-11-08.
- [51] Dhar L. High performance recording media for holographic data storage[C]//*Proceedings of the 17th Annual Meeting of the IEEE Lasers and Electro-Optics Society*, Rio Grande, Puerto Rico, 2004: 727–728.
- [52] Horimai H, Tan X D, Li J. Collinear holography[J]. *Applied Optics*, 2005, **44**(13): 2575–2579.
- [53] Gruenwedel E. GE develops disc to store 100 DVDs, 20 BDS[J]. *Home Media Magazine*, 2009, **31**(18): 17.
- [54] Ayres M R, Anderson K, Askham F, *et al.* Holographic data storage at 2+ Tbit/in²[J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, **9386**: 93860G.
- [55] Takabayashi M, Okamoto A. Self-referential holography and its applications to data storage and phase-to-intensity conversion[J]. *Optics Express*, 2013, **21**(3): 3669–3681.
- [56] Eto T, Takabayashi M, Okamoto A, *et al.* Numerical simulations on inter-page crosstalk characteristics in three-dimensional shift multiplexed self-referential holographic data storage[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2016, **55**(8S3): 08RD01.
- [57] Klepp J, Pruner C, Tomita Y, *et al.* Holographic gratings for slow-neutron optics[J]. *Materials*, 2012, **5**(12): 2788–2815.
- [58] Zhang J, Dai H T, Yan C, *et al.* Lasing properties from dye-doped holographic polymer dispersed liquid crystal confined in two-dimensional cylindrical geometry[J]. *Optical Materials Express*, 2016, **6**(4): 1367–1375.

A review of photopolymers on holography volume data storage

Jian Jialing, Cao Lin, Wei Xiqiao, Guo Jinxin*, Wang Dayong, Zhang Xinping

Institute of Information Photonics Technology and College of Applied Sciences,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China



Periodic structure formation in nanoparticle doped photopolymers during holographic exposure

Overview: In this review, recent advances in photopolymer research on volume holographic storage are introduced. Volume holographic storage technology has the advantages of high storage density, huge data capacity, parallel read and write, fast transmission speed and so on. In Big Data era, this method has great potential to meet its needs of low cost and low storage density. Photopolymer has attracted more attention because of its several advantages, such as high diffraction efficiency, extreme sensitivity and high resolution. Holographic storage devices fabricated by such materials within the advantages of low cost, light weight, and high commercial value are more suitable for marketing. Since the 1990s, photopolymer materials have received extensive attention in the field of volume holographic storage. Researchers have taken various examinations to enhance the main properties of photopolymer materials such as diffraction efficiency, refractive index modulation and shrinkage rate. Changing the monomer and photoinitiator types are considered as common method to satisfy different applications. By adding chain transfer agents into the photopolymer, researchers are able to control the polymer chain length to increase crosslinking density and diminish polymerization shrinkage. An another effective way to improve refractive modulation index and reduce shrinkage rate is adding different kinds of nanoparticles (such as liquid crystal, silica nanoparticles, zirconia nanoparticles, aluminum oxide nanoparticles, gold nanoparticles and so forth) to the system. The measures currently widely taken to improve the performance of photopolymers materials are the methods described above. At present, photopolymer materials have been obtained near 100% in the diffraction efficiency, more than 10^{-2} in the refractive modulation index, and 0.4% in the shrinkage rate. In recent years, photopolymer materials have not only attained fruitful research results on volume holographic storage, but also have achieved good development in various optical devices, such as biosensing, fiber optic communication, etc. However, there is far from large-scale commercial production. For the long-term progress of volume holographic storage, the development of photopolymer materials with excellent performance has important scientific significance and great economic benefits. Both scientific research and commercial fields need to pay more attention to photopolymer materials.

Citation: 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

Supported by National Natural Science Foundation of China (61605006) and the Natural Science Foundation of Beijing (4182013), China

* E-mail: jinxin.guo@bjut.edu.cn