

文章编号: 1001-3806(2007)02-0123-04

一种红敏光致聚合物全息特性的研究

殷 琼, 翟凤潇, 李若平, 张 放, 黄明举*

(河南大学 物理与信息光电学院 光学与光子技术研究所, 开封 475004)

摘要: 为了研究以丙烯酸和 N,N'-亚甲基双丙稀酰胺共同作为单体的厚约 180 μ m 的光致聚合物材料的全息特性, 采用记录透射型衍射光栅和进行数字全息存储实验的方法, 获得了较为理想的实验结果。结果表明, 该光致聚合物材料呈现出较高的衍射效率 (大于 40%) 及较高的灵敏度 (约 0.01 cm²/mJ), 且衍射效率达最大后趋于稳定, 说明所制的样品均匀性很好, 在其中所记录的衍射光栅处于较为稳定的状态, 未出现过调制现象及明显的噪音光栅。根据该光致聚合物材料的布喇格偏移, 得出样品厚度缩皱百分比约为 1.7%; 并在所制的样品内进行了数字全息存储, 再现图像清晰, 误码率约为 5.3×10^{-4} 。说明该光致聚合物适合数字全息存储。

关键词: 全息; 光致聚合物; 透射率; 衍射效率; 布喇格偏移; 数字全息存储

中图分类号: TQ594.0438.1 文献标识码: A

Study on the holographic characteristics of a red-sensitive photopolymer

YIN Qiong, ZHAI Feng-xiao, LI Ruo-ping, ZHANG Fang, HUANG Ming-ju

(Optics and Photon Technology Institute, School of Physics and Information Optoelectronics Henan University, Kaifeng 475004, China)

Abstract The holographic characteristics of the photopolymer dry film, which is based on acrylic acid and N,N'-methylenebisacrylamide as monomers, was studied by recording the transmission diffraction gratings and carrying out the digital holographic storage. Diffraction efficiency of above 40% and energetic sensitivities of 0.01 cm²/mJ was obtained in photosensitive films of 180 μ m thickness. The recorded gratings are homogeneous without overmodulation and noise gratings. In the terms of the Bragg mismatch, the thickness shrinkage of 1.7% was obtained with a bit error rate of about 5.3×10^{-4} . These results show the photopolymer is adaptive to the holographic storage.

Key words holography; photopolymer; transmittance; diffraction efficiency; Bragg mismatch; digital holographic storage

引 言

光致聚合物通常由单体、光敏剂、引发剂、预聚物等化学成分组成, 在光照下, 聚合物膜内的这些化学成分发生光化学反应, 改变聚合物的物理性质, 从而使之有了一些特别的应用, 如作为全息存储材料。与其它全息存储材料相比较而言, 光致聚合物具有高衍射率、高分辨率、高灵敏度、动态范围大、易制作、低价格等优势而受到人们的广泛研究^[1,2]。为了提高材料的物理性能, 通过加入具有高聚合率和与预聚物有高相溶性的单体来改变聚合物系统的聚合速率。调制度的提高可通过优化单体的浓度和结构。与加入一种单体相比较, 多功能性单体的加入可改变聚合率, 提高材料的灵敏度。在以丙稀酰胺 (acrylamide, AA) 为单体、亚甲基

兰为光敏剂的光致聚合物系统内, 研究工作者加入了双功能性单体, 如 N,N'-亚甲基双丙稀酰胺 (N,N'-methylenebisacrylamide, BAA)^[3,4]、双丙稀酰胺-2-羟基乙脂 (N,N'-dihydroxyethylenebisacrylamide, DHEBA)^[5]、甲基丙烯酸-2-羟基乙脂 (2-hydroxyethyl methacrylate, HEMA)^[6]等。但单体 BAA 溶解度小极易析出, 导致材料的均匀性不好^[7], 在记录衍射光栅的过程中, 当厚度增加或过曝光时都会出现所记录光栅稳定性差的问题, 而单体 HEMA 和 DHEBA 均易发生过曝光。另外也由于材料自身的原因, 在曝光过程中材料缩皱引起的布喇格偏移也是重要的问题^[8]。这些现象不同程度地影响了所记录的全息图的质量, 对在光致聚合物中进行高密度数字全息存储造成了障碍。因此, 很有必要制备一种光致聚合物材料以改善所存储的全息图的质量。作者合成了以丙烯酸 (acrylic acid) 和 N,N'-亚甲基双丙稀酰胺共同作为单体、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA, 聚合度为 1750) 为预聚物、三乙醇胺 (triethanolamine, TEA) 为共引发剂、亚甲基蓝 (methylene

作者简介: 殷 琼 (1978-), 女, 硕士研究生, 主要从事光信息存储材料全息特性的研究。

* 通讯联系人。E-mail: hm.ingj@163.com

收稿日期: 2006-03-06 收到修改稿日期: 2006-05-08

blue BM)为光敏剂的光致聚合物膜,实验表明,其具有较高的衍射效率、较高的灵敏度以及很好的均匀性;在其内进行的数字全息存储,再现图像清晰。

1 实验

记录透射型衍射光栅的实验装置如图 1 所示。 M_i

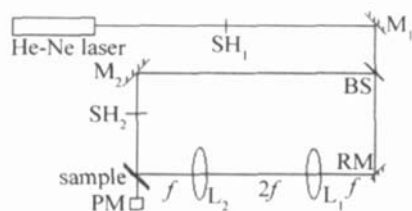


Fig 1 The setup of experiment

是反射镜; BS是渐变分束器; SH_i 是快门; PM 是功率计; RM 为振镜; 两个 L 是焦距为 f 的透镜, 构成 $4f$ 系统, 振镜和样品分别放在其输入和输出面上, 当旋转 RM 时可以改变入射光的方向而不改变光在样品上面的入射点。由于以亚甲基蓝作为光敏剂, 适合 He-Ne 激光器的 633nm 波长曝光。其中记录和读出光源均为 He-Ne 激光器的 633nm 波长。He-Ne 激光器发出的波长为 633nm 光被分束器 BS 分成两束光强比为 1:1 的参考光和物光, 在记录非倾斜光栅时, 参物光束对称入射相交在样品上与样品法线夹角均为 45° ; 在记录倾斜光栅时, 物光与样品法线夹角改为 30° 。在测量衍射光栅曝光特性曲线时, 每隔 1s 关闭物光快门, 测量记录一次衍射光强和样品表面的反射光强。实验所需样品——光致聚合物膜中各组分含量如表 1 所示。经测量, 所用试验样品的厚度约为 180 μ m。

Table 1 Concentrations of the composition of the photopolymer system for the final PVA solution

the composition	concentration
PVA	8%
TEA	0.22mol/L
acrylic acid	0.37mol/L
BAA	0.027mol/L
BM	2.6×10^{-4} mol/L

2 结果与讨论

2.1 样品内部的均匀性

在记录衍射光栅时, 样品中产生的散射是一个不可忽视的问题^[7,9], 信息读出会产生噪音光栅, 导致样品的衍射效率减小和信噪比降低, 从而影响存储的全息图的质量。造成散射的一个可能的原因是由于随着曝光时间的累积, 相干区域里位于暗区的越来越多的单体发生聚合, 这些随机分布的聚合体形成新的散射

中心, 增强了散射, 导致相干区域里亮、暗区间的折射率调制度降低。因此, 首先研究了材料的透射率随曝光时间的变化关系来确定材料的均匀性^[7]。让激光光束沿样品法线方向垂直入射到样品表面, 入射光强度为 $8.0\text{mW}/\text{cm}^2$, 在样品的正后方用一个功率计来记录透射光强。透过率定义为透射光强与入射光强之比。由于是单光束曝光, 未在聚合物样品中形成衍射光栅, 因此透过率仅与染料的浓度和样品的厚度有关。从透过率与曝光时间的变化关系 (见图 2) 可知: 透

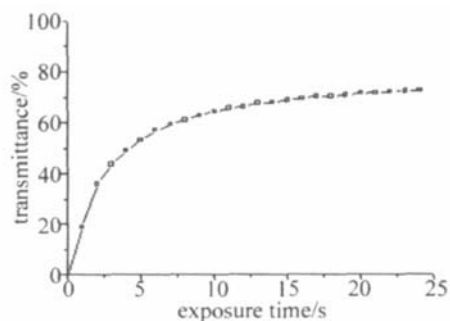


Fig 2 Transmittance versus exposure time

率随曝光时间的延长而快速增大, 随后缓慢增加, 最后趋于平缓。可能的原因是: 在初始阶段材料中有大量的染料分子吸收光子被漂白, 未被漂白的染料分子快速减少, 透过率就快速增加, 随着时间的延长, 未被漂白的染料分子越来越少, 透过率随之增长缓慢。当染料分子几乎被完全漂白后, 透过率也趋于饱和。对于作者的样品, 没有发现透过率随曝光时间增加反而下降的现象, 根据相关文献的分析^[7,9], 这说明在曝光过程中光在材料中的散射较少, 表明材料内部散射颗粒很少, 均匀性很好。在全息记录的过程中没有明显的噪音光栅形成。

2.2 样品的全息曝光特性

衍射效率 η 是表征全息存储记录材料性能的主要参数, 尤其对于体全息存储, 不仅直接影响信息页面重构时的亮度, 还决定在同一体积中可以存储的页面数目。一般定义为一级有效衍射光强度与有效入射光强度的比值, 可用右式表示: $\eta = I_d / (I_i - I_r)$ (1) 式中, I_d 为衍射光强度, I_i 为读出时参考光强度, I_r 为样品表面的反射光强度。

在聚合物干膜中所记录的非倾斜光栅生长曲线如图 3 所示。从图中可看出: 在初始阶段, 光栅衍射效率随着曝光量的增大而快速增加, 当曝光量达到一定程度时, 衍射效率逐渐趋于稳定。由于在记录材料内形成的是折射率调制的位相型光栅, 可推测: 光致聚合物材料在受到光照时, 折射率调制度随时间的增大而增大, 与参与聚合的单体转化率成正比。随着单体转化成聚合物的量的增大, 参与聚合的单体越来越少, 材料

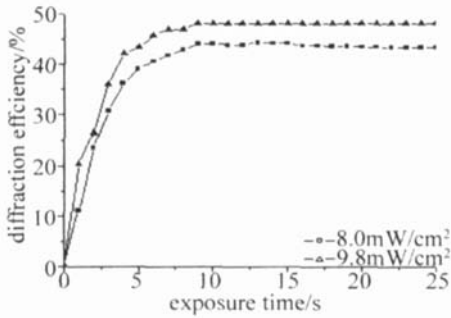


Fig 3 Diffraction efficiency versus exposure time with different exposure intensity

的折射率调制度相应地达到饱和。此时再增大曝光量,材料的衍射效率也不会上升。另外,材料的衍射效率达到最大之后未有明显的降低,这说明在作者所制的样品中所记录的衍射光栅处于较为稳定的状态,未出现过调制现象^[3-6],也未出现明显的噪音光栅^[7]。这意味着再现图像随着曝光时间的增加会越来越清晰,最终趋于稳定。分别用 $9.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 和 $8.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光强对样品进行曝光,从图中可看出,用 $9.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 光强曝光所得的衍射效率要略高于用 $8.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 光强曝光所得的衍射效率,但其灵敏度(将其定义为样品达到最大衍射效率时单位面积曝光能量的倒数与最大衍射效率平方根的乘积)要比 $8.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 光强曝光低,分别约为 $0.007\text{cm}^2/\text{mJ}$ 和 $0.01\text{cm}^2/\text{mJ}$ 。

2.3 样品的布喇格偏移

超高密度全息存储是基于全息存储的布喇格角度或波长的选择性,在介质的同一位置通过改变记录光的角度或波长等复用方法存储数据页,其中角度复用技术因结构简单、容易实现而成为最普遍的采用方法。当两相干光束在记录介质内相互作用形成三维光栅状体全息图,再现时,仅当满足布喇格条件,衍射光强度才最大,否则将导致衍射效率的明显下降^[10]。布喇格偏移即是读出时获得最大衍射效率的参考光偏离记录参考光位置的现象,主要是记录衍射光栅过程中光致聚合物发生缩皱所引起,这对高密度全息存储的读出是不利的。从聚合物干膜中所记录的光栅生长曲线看出,在聚合物干膜中所记录的光栅处于较为稳定的状态,因此,当衍射效率趋于稳定后关闭物光,测定了透射光栅的归一化衍射效率 η/η_0 随读出时参考光入射角度的变化,以确定材料布喇格角的偏移和曝光引起的材料缩皱的大小,这可通过调节振镜来改变参考光的入射方向来获得。这里分别测定了非倾斜光栅和倾斜光栅的归一化衍射效率 η/η_0 随布喇格角的偏移。对于非倾斜光栅,由图 4 看出,最大归一化衍射效率偏移了 0.04° ;根据有关光致聚合物材料全息记录过程

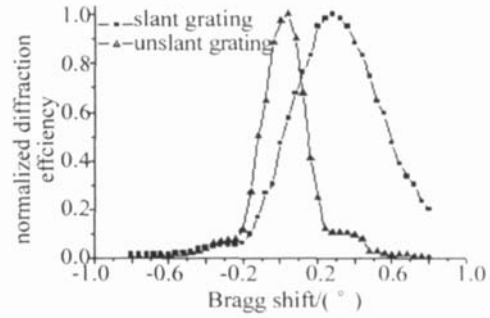


Fig 4 The change of the normalized diffraction efficiency of the transmittance gratings with the incident angle of the reading light

中曝光导致布喇格偏移的理论,对于参考光和物光对称入射记录非倾斜光栅时布喇格偏移应该为 0 这里出现非零的试验结果,可能是在记录的过程中由于光线方向和样品的放置存在着误差,导致实际记录的并不是理想的非倾斜光栅。而对于倾斜光栅,由图 4 看出,最大归一化衍射效率偏移了 0.28° ,在记录参考光的位置测得的衍射效率为最大衍射效率的 47% 。因此,在用此种光致聚合物进行高密度全息存储时,必须考虑曝光过程中所引起的布喇格偏移问题^[8],在再现图像时对参考光进行补偿以期得到最理想的再现图像。另外,根据 KOEGLN K 提出的耦合波理论^[10],透射光栅的归一化衍射效率 η/η_0 随布喇格角偏移的曲线应该均出现旁瓣,但所做的两种实验曲线均未出现明显的旁瓣,可能是因所得的最大衍射效率不是太高,使旁瓣太低,且实验精度不够导致测量误差所致。按照相关文献中计算样品记录时厚度缩皱百分比的方法^[8],得出所制样品厚度缩皱百分比约为 1.7% ,与光致聚合物一般情况下曝光将引起厚度为 $3\% \sim 5\%$ 的变化的结论一致。

2.4 数字全息存储

全息存储的基本原理就是把要存储的信息加载到光束上形成物光,用一束参考光与物光相干涉形成干涉条纹把信息记录在存储介质上,然后用与参考光相同的光在一定条件下使存储的信息再现。高密度数字全息存储是利用空间光调制器调制二值化信息加载到光束上形成物光,数据的读出过程是通过数据页全息再现重构出二进制的数字流。数字全息图像存储实验装置如图 5 所示。其中 M_3 是反射镜, BE 是扩束仪, SLM 是空间光调制器, CCD 是探测器,其余元件表示意

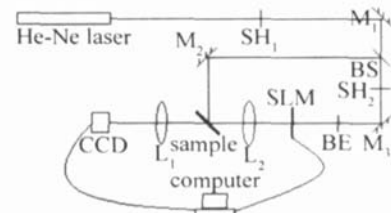


Fig 5 The experimental setup of holographic storage

义与图 1 中的实验装置相同。本实验在一个位置上记录了一个由空间光调制器 (1024 × 768 像素, 像素尺寸 26 μm × 24 μm) 调制的数字化信息页, 该数据信息页由完全随机分布的亮暗像素形成的二值化信息构成, 有 50 × 50 个像素。实验结果如图 6 所示。从图 6a~图 6c 中可以看出, 透射图像和再现图像与原始图像相比, 都比较清晰, 重构像再现效果良好。图 6d 为原始图像某点纵向像素强度分布曲线, 图 6e 为重构图像与

原始图像对应点的纵向像素强度分布。重构数据页的像素强度分布与原始数据页对应较好, 同时可以看出, 重构图像有高的像素强度对比度。图 6f 是重构图像的灰度统计曲线分布, 根据文献 [10] 可以计算出数据页的原始误码率大约为 5.3×10^{-4} , 虽然误码率稍微有点高, 但是与全息数字存储要求的数据再现误码率不高于 5×10^{-3} 相比而言, 数据页的再现保真度还是很高的, 可以达到数字全息存储的要求。

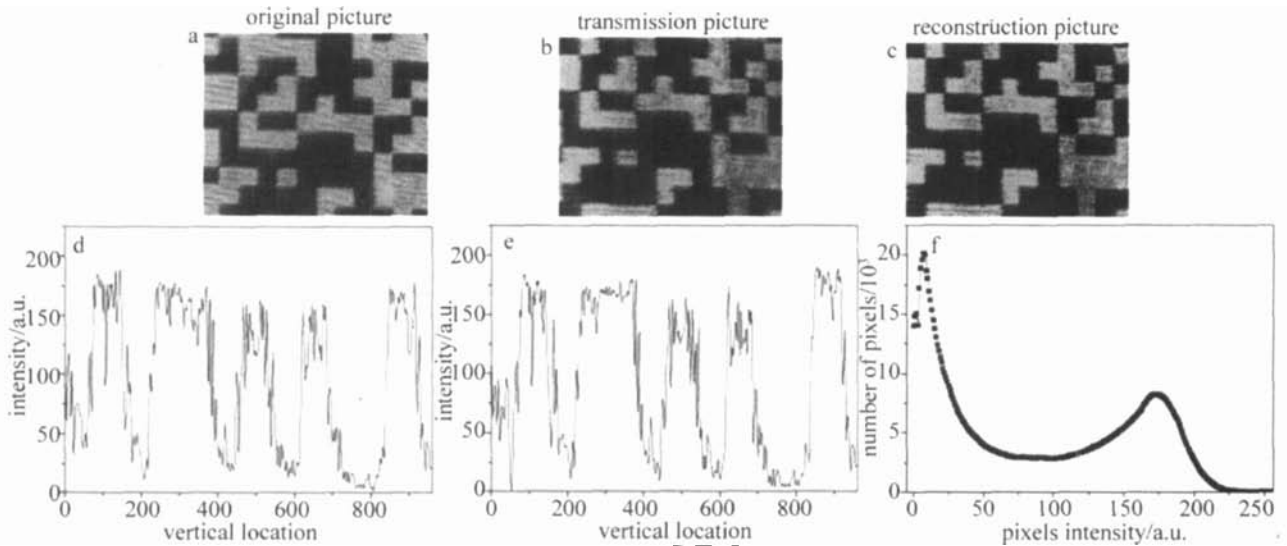


Fig 6 The results of holographic storage

3 结 论

研究了以丙烯酸和 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺共同作为单体的厚约 180 μm 的光致聚合物, 从其透过率与曝光时间的变化关系及不同强度下衍射效率随曝光时间的变化曲线看出, 所记录的衍射光栅处于较为稳定的状态, 未出现过调制现象及明显的噪音光栅, 这有利于提高信噪比, 极大地改善在光致聚合物中所存储的全息图的质量。实验记录两月后, 全息性能尤其是透过率、衍射效率和曝光灵敏度等均未有明显变化。这都说明所合成制作的光致聚合物样品的均匀性很好。并且其呈现出较高的衍射效率 (大于 40%) 及较高的灵敏度 (约 $0.01 \text{ cm}^2 / \text{mJ}$), 在此基础上, 根据研究的该光致聚合物的布喇格偏移, 得出样品厚度缩皱百分比约为 1.7%。在所制样品内所进行的数字全息存储, 再现图像清晰, 对再现数据页的强度统计分析的结果表明: 再现信息具有良好的保真度, 误码率大约为 5.3×10^{-4} , 可以满足数字信息存储的要求。以上结果表明, 该光致聚合物适合高密度数字全息存储。

参 考 文 献

- [1] STECKMAN G J, SHEIKOV N, LOV V, BEREZHINAYA V *et al*. Holographic recording in a photopolymer by optically induced detachment of chromophores [J]. *Opt Lett* 2000, 25(9): 607~609.
- [2] TROUT T J, SCHMEG J J, GAMBOGI W J *et al*. Optical photopolymer design and application [J]. *Advanced Material* 1998, 10(15): 1219~1224.
- [3] BLAYA S, CARRETERO L, FM A A *et al*. Optimal composition of an acrylamide and N, N'-methylenebisacrylamide holographic recording material [J]. *Journal of Modern Optics* 1998, 45(12): 2573~2584.
- [4] BLAYA S, CARRETERO L, MALLAVIA R *et al*. Holography as a technique for the study of photopolymerization kinetics in dry polymer film with a nonlinear response [J]. *Applied Optics* 1999, 38(6): 955~962.
- [5] BLAYA S, MALLAVIA R, CARRETERO L *et al*. Highly sensitive photopolymerizable dry film for use in real time holography [J]. *A P L*, 1998, 37(12): 1628~1630.
- [6] BLAYA R, CARRETERO L, MADRICAL R F *et al*. New photopolymerizable holographic recording material based on polyvinylalcohol and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) [J]. *Applied Physics* 2002, B74(6): 603~605.
- [7] BELENDEZ A, FM A A, CARRETERO L. Self-induced phase gratings due to the inhomogeneous structure of acrylamide photopolymer systems used as holographic recording materials [J]. *A P L*, 1995, 37(26): 3856~3858.
- [8] HUANG M J, YAO H W, CHENG Zh Y *et al*. The factor of introducing of the Bragg mismatch during the photopolymer holographic exposure [J]. *Acta Photonica Sinica* 2002, 31(7): 855~859 (in Chinese).
- [9] HUANG M J, WANG S L, WANG A R *et al*. A wideband sensitive holographic photopolymer [J]. *Chinese Optics Letters* 2005, 3(5): 268~270.
- [10] TAO Sh Q, WANG D Y, JIANG Zh Q *et al*. Optical holographic storage [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1998. 58~61, 66~71, 232~235 (in Chinese).