

文章编号: 1001-3806(2007)02-0175-04

光致聚合物全息光栅曝光特性的研究

叶 慧, 王 辉*, 毛和法, 王媛媛, 楼益民
(浙江师范大学 信息光学研究所, 金华 321004)

摘要: 为了研究采用由曙红做染料、丙烯酸胺和亚甲基双丙烯酸胺构成的光致聚合物制成的全息透射光栅的曝光特性, 用实验的方法探索了光栅空间频率、曝光强度、曝光时间等因素对该透射光栅衍射效率的影响。实验表明, 聚合物全息透射光栅空间频率、曝光强度、曝光时间都有一个互相关联的最佳范围, 在这一范围内衍射效率能达到最大值。当聚合物光栅在空间频率为 2751 line/mm 附近, 曝光强度在 12mW ~ 15mW 之间, 曝光量在 770mJ/cm² 左右时, 衍射效率最大。最大衍射效率能达到 75% 左右, 在全息光栅中衍射效率较高。

关键词: 全息; 透射光栅; 光致聚合物; 空间频率; 曝光强度; 曝光时间

中图分类号: O631.2; O438.1 **文献标识码:** A

Exposure characteristics of photopolymer holographic gratings

YE Hui, WANG Hui, MAO He-fa, WANG Yuan-yuan, LOU Yi-ming
(Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: The holographic transmission grating is recorded in the photopolymer, which is composed of the acrylamide radical monomers and sensitized by yellowish erosion. The effect of such factors as spatial frequency, exposure intensity and time on gratings' diffraction efficiency is studied with experimental method. The experimental results show that the grating spatial frequency, the exposure intensity and time have a preferable and related range where the diffraction efficiency could arrive at the maximum. When the grating's spatial frequency is near 2751 line/mm, the exposure intensity is between 12mW and 15mW and the exposure energy is 770mJ/cm², the diffraction efficiency arrives at the maximum. The maximum diffraction efficiency is about 75%, higher than some other holographic gratings.

Key words: holography; transmission grating; photopolymer; spatial frequency; exposure intensity; exposure time

引 言

近年来, 聚合物已经被用于多功能全息介质, 在全息数据存储、全息显示、光学微器件、波导和其它光学处理与显示领域有着越来越广泛的应用^[1]。聚合物相对于其它全息材料, 如银盐感光材料, 重铬酸盐明胶, 一个显著的优点就是不需要进行湿化学处理。和无机光折变晶体相比, 由于聚合物制作成本低、感光度高、全息图稳定、保存寿命长等, 使其具有更广泛的商业实用性。而且由于聚合物配方的多样性, 可根据特殊的应用要求, 在配方中加入特定的成分来优化配方以满足特殊需求。随着全息存储的用途越来越广泛, 各聚合物的配方也层出不穷。以丙烯酸胺为单体的聚乙烯醇薄膜是目前比较广泛的光聚物系统^[2]。近年

来, 国内学者也开展了对光致聚合物全息特性的研究, 在聚合物薄膜厚度、温度、配方成分优化^[3,4]方面做了一些工作^[5,6], 但关于聚合物曝光强度、光栅频率这些因素对衍射效率的影响的介绍并不多。作者采用曙红做引发剂, 三乙醇胺作共引发剂, 丙烯酸胺为单体, 聚乙烯醇为粘结剂, 并掺杂亚甲基双丙稀胺的光致聚合物系统, 通过实验的方法研究聚合物与光栅空间频率相关的曝光特性。

1 实 验

1.1 材料制备过程

将 64g 聚乙烯醇溶于 400mL 蒸馏水中, 为使溶液温度均匀和可以控制, 将装有溶液的烧杯放在水浴锅中用搅拌机进行搅拌。在 20℃ 下搅拌 10min, 充分溶胀后逐渐升温至 90℃, 边搅拌边加热, 溶解 4h, 搅拌机的搅拌速度等级档宜控制在 100r/min 档, 溶解时适当降低溶解温度和搅拌转速可缓解气泡现象, 溶液清亮, 无可见透明颗粒即为溶解完全。然后依次加入适量的丙稀酰胺和亚甲基双丙稀酰胺水溶液, 曙红水溶液和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (60477039)

作者简介: 叶 慧 (1980-), 女, 硕士研究生, 主要从事全息术、全息材料方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: wh@zjnu.cn

收稿日期: 2006-01-17; 收到修改稿日期: 2006-02-17

三乙醇胺,搅拌均匀,即可涂胶。涂胶采用“刮涂法”。为了保证每次试验样品的厚度一致^[7],每次涂布的光学玻璃板面积为 6cm ×6cm,烘干后放置在经严格调整的水平平面上,所涂溶液为 6mL,这样制得的薄膜厚度在 120μm左右。在普通实验环境中(22℃,相对湿度约 40%~60%)置于暗室中放置 36h~48h,晾干后裁成小块放干燥箱备用。

1.2 实验装置

所配制的材料的吸收光谱如图 1所示,由光谱图可看出材料在可见光 516nm处有一个吸收峰,半峰全宽约为 30nm,由此用相应波长的氩离子激光的 514.5 nm作为记录光源。

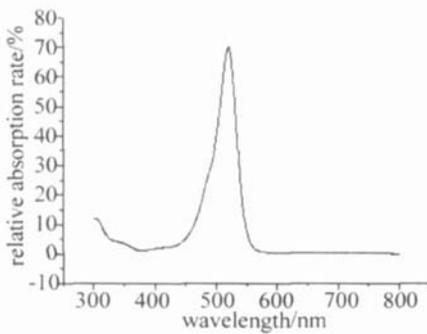


Fig 1 Absorption spectrum of the photopolymer

拍摄光栅的实验光路如图 2所示。M₁~M₃是反

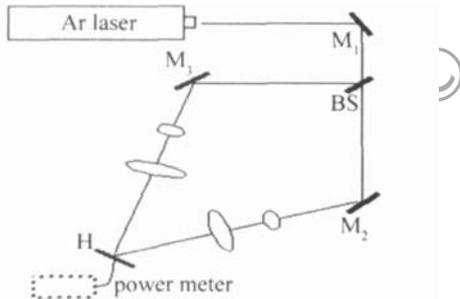


Fig 2 Experimental setup

射镜,BS为分束镜,H为自制的聚合物薄膜全息干板,氩离子激光器发出的 514nm的激光经分束镜分束后作为参考光和物光,分别经两个反射镜,扩束镜,透镜准直成平行光后成一定角度对称入射到全息聚合物薄膜材料上形成一定频率的干涉条纹即光栅。移动两反射镜 M₂和 M₃,逐渐增大入射角,可拍得不同空间频率的非倾斜光栅,考虑到曝光后暗反应和过曝光定影对衍射效率的影响^[8,9],每一片光栅拍摄后经过相同的扩散时间和相同时间的紫外光曝光定影。

作者的研究目的是要找出光聚合物材料制作全息图时的衍射效率 η 与全息光栅的频率 f ,曝光强度 I ,曝光时间 t ,以及曝光量 E 之间的关系。测量时,使用图 2所示的光路的一臂光束作为入射光。设入射到全息图上的光强为 I_m ,一级衍射光强为 I_1 ,一级衍射效

$$\eta = I_1 / I_m \tag{1}$$

考虑到材料表面反射和吸收将会损失一部分光能 I_r ,对衍射效率进行了如下修正:

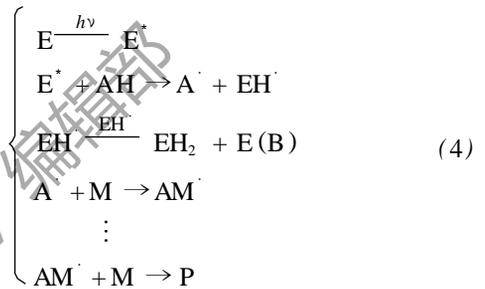
$$\eta = I_1 / (I_m - I_r) \tag{2}$$

$$\text{全息曝光量定义为: } E = It \tag{3}$$

2 实验结果分析和讨论

2.1 光聚物材料中的光化学反应过程

各个光聚物的配方不同,光化学反应过程有一定的差异,但光化学反应的基本原理是相同的。这在很多文章中都有论述^[10,11]。对本材料而言,可能的光聚合机理如下式所示:



式中,E为曙红染料,E*为曙红的激发态,AH为三乙醇胺,A[·]为三乙醇胺离子自由基,E(B)为曙红隐色体即曙红漂白态,M为单体,P为光聚物,当用波长为 514nm的光辐照材料时,便在材料中发生一个光衰减反应,曙红染料被激发到高能态,然后将能量传递给共引发剂三乙醇胺,曙红染料经过曝光成为一种无色物质,共引发剂和单体丙稀酰胺反应而引起单体的聚合。而其中 EH[·]为曙红染料曝光漂白过程中的中间产物,AM[·]表示单体聚合反应结束前的中间状态。单体从光强低处往光强高处迁移,单体和聚合体浓度在光照区和非光照区不同,导致折射率的不同。剩余的单体通过均匀光照固化定影后,曝光过的和固化的区域单体浓度较高,而暗区域有较高的粘结剂浓度,这两个区域的折射率不同形成相变光栅。

2.2 光栅空间频率和衍射效率的关系

图 3显示出了在曝光强度为 12mW/cm²的情况下,衍射效率随着空间频率变化的趋势。

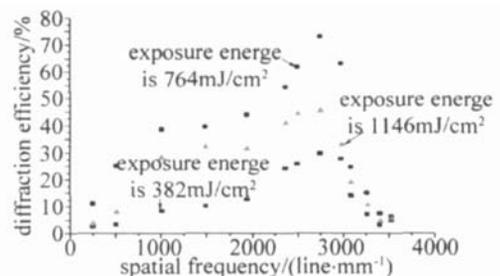


Fig 3 Diffraction efficiency vs grating spatial frequency

通过对图表分析可以看到,随着光栅频率的变化,衍射效率存在极大值,即对应不同曝光量的 3 组数据,都是在入射角为 45° 左右时,或当光栅空间频率为 2751 line/mm 时,衍射效率达到最大值,产生这种现象的原因可能是当光栅空间频率过大时,光栅条纹之间的距离过小,而其中靠扩散进行聚合的单体会造成小间距的光栅无法分开,或者说,单体从暗区域向亮区域扩散,由于距离较小,造成折射率梯度分布不明显;实际上这是对材料本身的分辨率的要求,任何材料的分辨率都是有限的;当光栅频率过小时,光栅条纹间距过大,亮区和暗区都比较宽,随着曝光量的积累,亮区的单体数量不断耗尽,但暗区的单体又没有足够的能力可以长距离扩散到亮区,因而单体或自由基的扩散过程可能得不到充分完成而过早结束聚合反应。所以无法形成较高质量的光栅。由此可见,对应一定的光聚合物系统,有一个与其衍射效率相适应的最佳空间频率范围,对应这个范围折射率调制达到最佳状态。通过分析还可以看出,聚合物全息光栅的衍射效率与曝光量也有关系。

2.3 不同周期光栅的曝光特性曲线

聚合物全息光栅衍射效率与曝光量的关系可以进一步通过图 4 的实验数据分析。图 4 显示的 3 组数据

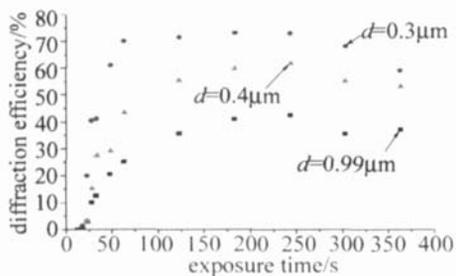


Fig 4 Diffraction efficiency vs exposure energy for gratings with different periods

来自 3 个不同空间频率的光栅。周期分别为 $0.99 \mu\text{m}$, $0.4 \mu\text{m}$ 和 $0.3 \mu\text{m}$ 。实验时依然保持曝光强度 (12 mW/cm^2) 不变,改变曝光时间。从图 4 所示的衍射效率与曝光时间关系分析可知:(1) 从最大衍射效率来看,平均曝光灵敏度约为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{mJ}$,与银盐全息干版相比要小一些,但衍射效率要高出很多;(2) 在相同的曝光量情况下,频率较高的光栅更容易达到较高的衍射效率,而且周期大的光栅其衍射效率随曝光量增加的速率较短周期光栅慢,这个实验结果与由单体浓度变化速率方程所得的结论是相一致的^[12]。文献 [12] 中对聚合过程的分析模型用如 (5) 式表示:

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x, t) \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} \right] - F(x, t) [1 + V \cos(Kx)] u(x, t) \quad (5)$$

式中, u 表示单体浓度,是空间 x 与时间 t 的函数, D 是单体扩散常数, F 为聚合速率因子, V 为光栅条纹可见度, $K = 2\pi/d$, 等式左边表示单体扩散速率。由上式可以看出,在聚合反应过程中,单体的扩散速率与光栅周期 d 成反比。而单体扩散越快,光栅形成速度就越快,衍射效率随着曝光时间的增加也就越快。

2.4 曝光强度对光栅衍射效率的影响

在文献 [10] 中,提及在曝光量不变的情况下,曝光强度对衍射效率也有很大的影响,但文中没有给出详细的实验结果。对此进行了试验,图 5 中给出了衍射效率与曝光强度的关系的实验结果。

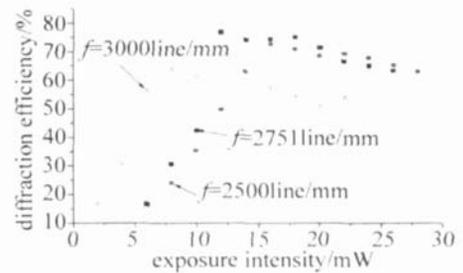


Fig 5 Grating diffraction efficiency vs exposure intensity

由图 5 可知,对某一个特定空间频率的光栅而言,有一个最佳曝光强度范围,使得该频率的光栅达到最大衍射效率。对本材料而言,要达到最大衍射效率,实验给出的最佳曝光强度范围为 $12 \text{ mW} \sim 15 \text{ mW}$ 。如果强度太大或太小,即使曝光量相同,衍射效率也会有所下降。这一现象可以用表示扩散和聚合的相对强度的比例系数 $R = D_i K^2 / F$ 来解释。其中, F 为聚合化速率因子, D_i 为单体或自由基初始扩散系数。如果曝光强度太大,比例系数太小,造成单体扩散和聚合速率的巨大反差,使衍射效率下降。反之,如果曝光强度很小,反应速度慢,在一定的曝光时间内很难达到高的衍射效率,小到一定程度时,不能使光聚合物发生聚合反应。而且从实验结果看出,周期大的光栅,要达到较高的衍射效率,其所需的曝光强度也应比较大,因为曝光强度太小,单体聚合和迁移的动力不足,折射率调制不显著,这和 2.2 节中指出现象是一致的。

3 结 论

针对所配制的光聚合物,通过实验,研究分析了与全息光栅有关的全息曝光特性,可以得到如下结论:

(1) 在不同的曝光量情况下,全息光栅存在一个最大衍射效率频率范围。对于所配制的光聚合物材料,这个频率范围在 2751 line/mm 附近;(2) 在相同的曝光量情况下,频率较高的光栅更容易达到较高的衍射效率;(3) 对某一个特定空间频率的光栅而言,有一个最佳曝光强度范围,使得该频率的光栅达到最大衍射效

率。如果强度太大或太小,即使曝光量相同,衍射效率也会有所下降。

另外,根据耦合波理论,对于非倾斜光栅(即参物光对称入射记录),材料所具有的最大衍射效率 η_{\max} 和最大折射率调制度 Δn 的关系为: $\Delta n = \arcsin(\eta_{\max})^{1/2} \lambda \cos\theta / \pi d$, d 是材料的厚度, λ 是记录波长, θ 是入射角,计算得 $\Delta n = 0.0027$,说明该材料的折射率调制度还是比较大的。

总之,光致聚合物作为全息记录材料,其衍射效率与光栅空间频率、曝光时间、曝光强度等都有着密切的关系,衍射效率受光栅的空间频率和曝光强度的制约,这些结论在全息显示、高密度全息存储,尤其是多角度复用存储方面有很重要的参考意义。在实验中还发现,聚合物光栅的衍射效率和聚合物薄膜的质量关系密切。所以,通过改善聚合物原料的纯度、聚合物的颗粒细度、均匀度以及膜层表面的平整度等,可以进一步提高光栅的衍射效率。

参 考 文 献

- [1] YAO H W, CHEN Z Y, HOU L S *et al* Introduction of holographic data storage-based organic photopolymers [J]. *Progress in Physics*, 2001, 21 (4): 459~468 (in Chinese).
- [2] NEIPP C, GALLEGRO S, ORTUNO M. Characterization of a PVA/acrylamide photopolymer influence of a cross-linking monomer in the final characteristics of the hologram [J]. *Opt Commun*, 2003, 224: 27~34.
- [3] YAO H W, HUANG M J, CHEN Zh Y *et al* Optimization of a monomers-based photopolymer used for holographic recording [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 22 (5): 632~635 (in Chinese).
- [4] YAO H W, HUANG M J, CHEN Zh Y *et al* Optimization of acrylamide-based photopolymer and its holographic character investigation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2002, A29 (11): 972~974 (in Chinese).
- [5] WANG D Y, ZHOU Ch M, TAO Sh Q *et al* Holographic storage characteristics in a new photopolymer films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, 31 (S2): 33~39 (in Chinese).
- [6] YAO H W, HUANG M J, CHEN Zh Y. Acrylamide-based photopolymer used for holographic recording [J]. *Proc SPIE*, 2003, 5060: 199~202.
- [7] HUANG M J, YAO H W, CHEN Zh Y *et al* The effect of the thickness of photopolymer on high-density holographic recording parameters [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31 (2): 119~122 (in Chinese).
- [8] GALLEGRO S, ORTUNO M, NEIPP C *et al* Temporal evolution of the angular response of a holographic diffraction grating in PVA/acrylamide photopolymer [J]. *Optics Express*, 2003, 11 (2): 182~190.
- [9] KM N, KM E S, CHO I Y S *et al* Dynamic characteristics using dark reaction in photopolymer [J]. *Proc SPIE*, 1999, 3638: 2~8.
- [10] BLA YA S, CARRETERO L, MALLAVIA R *et al* Holography as a technique for the study of photopolymerization kinetics in dry polymeric films with a nonlinear response [J]. *Appl Opt*, 1999, 38 (6): 955~962.
- [11] YU M W, ZHANG Ch L, YANG Y Y. Holographic recording material and its application [M]. Beijing: Higher Education Press, 1997. 125~182 (in Chinese).
- [12] KOSTUK R K. Dynamic hologram recording characteristics in Dupont photopolymers [J]. *Appl Opt*, 1999, 38 (8): 1357~1363.

(上接第 152 页)

行求解,就能够得到抽运光和激光沿双包层光纤的分布。本文中不仅给出了多点抽运的高功率双包层光纤激光器的扩展耦合方程和扩展边界条件,而且对 6 点抽运的双包层光纤激光器进行了数值分析。通过数值分析可以看出,总体抽运损耗功率直接影响到双包层光纤激光器的输出功率。对多点抽运的双包层光纤激光器进行数值分析,不仅得到了激光器的输出功率,还能够得到抽运光损耗以及激光损耗数值大小等数据。该数值分析方法对多点抽运的双包层光纤激光器的深入研究非常有意义。

参 考 文 献

- [1] GOLDBERG L, COLE B, SNITZER E. V-groove side-pumped 1.5 μm fibre amplifier [J]. *Electron Lett*, 1997, 33 (25): 2127~2129.
- [2] KOPLOW J P, MOORE S W, KLNER D A V. A new method for side pumping of double-clad fiber sources [J]. *IEEE J Q E*, 2003, 39 (4): 529~540.
- [3] WEI W L, OU P, YAN P *et al* Side-pumping coupler technology for double-clad fiber [J]. *Laser Technology*, 2004, 28 (4): 116~121 (in Chinese).
- [4] OU P, YAN P, GONG M L *et al* Multi-coupler side-pumped Yb-doped double-clad fiber laser [J]. *Chinese Optics Letters*, 2004, 2 (5): 285~287.
- [5] OU P, YAN P, GONG M L *et al* Studies of pump light leakage out of couplers for multi-coupler side-pumped Yb-doped double-clad fiber lasers [J]. *Opt Commun*, 2004, 239: 421~428.
- [6] YAN P, GONG M L, LI Ch *et al* Distributed pumping multifiber series fiber laser [J]. *Optics Express*, 2005, 13 (7): 2699~2706.
- [7] KELSON I, HARDY A A. Strongly pumped fiber lasers [J]. *IEEE J Q E*, 1998, 34 (9): 1570~1577.
- [8] OU P, YAN P, GONG M L *et al* Optimum design on three-position-pumped high-power double-clad fiber lasers [J]. *Laser Technology*, 2007, 31 (1): 57~60 (in Chinese).
- [9] KNCA D D, CHENEY W. Numerical analysis: mathematics of scientific computing [M]. 3rd ed, Beijing: China Machine Press, 2003. 419~460 (in Chinese).
- [10] SHAMPNE L F, GLADWELL I, THOMPSON S. Solving ODEs with MATLAB [M]. New York: Cambridge University Press, 2003. 133~211.