

全息存储用光致聚合物材料的暗增长现象研究*

张 韬¹, 陶世荃^{1,†}, 翟千里¹, 万玉红¹, 王大勇¹, 万晓君², 施盟泉², 吴飞鹏²

(1 北京工业大学 应用数理学院, 北京 100022)

(2 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘 要:根据光致聚合物中光栅形成机制,应用数学模型与实验相结合的方法,研究了一种新型光致聚合物在全息记录中的暗增长现象.研究表明,应用不同写入光强使衍射效率达到相同的饱和程度后,前期的写入光较弱则对应后期的暗增长程度较强.为了利用暗增长过程提高衍射效率,设计并实施了非连续曝光实验,使曝光与暗增长过程交替进行.并且通过暗增长过程的实验数据拟合出该材料的扩散时间常量为 21 s,据此设定非连续曝光的周期.结果表明,相同记录条件下,非连续曝光比连续曝光可以获得更高的衍射效率.

关键词:全息存储;光致聚合物;衍射效率;暗增长

中图分类号:O438.1

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2008)11-2227-4

0 引言

光致聚合物是近年来发展起来的新一代光全息存储材料,在数据存储,全息光学器件和波导等领域都有所应用^[1-3].光致聚合物具有高感光灵敏度、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,并可长期保存^[4].其优良的性能和简单的制备工艺,使其具有更广泛的应用前景,被认为是最有可能成为海量高速光学信息存储的材料.

光致聚合物是通过光化学反应的原理来存储信息的.其主要成份包括单体、成膜树脂、引发剂和光敏剂^[5].其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:在相干光作用下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,进而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.由于材料记录过程中单体扩散机制的存在,在记录未达到饱和时结束曝光,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,这就是所谓的暗增长现象.

暗增长现象是光致聚合物材料在全息记录中普遍存在的现象.材料存在暗增长会给记录过程带来不同程度的影响.若在同一地址复用多幅全息图,则在记录两幅全息图的间隔时间内会出现暗增长,这

会消耗材料的有限动态范围.所以如果材料存在较强的暗增长,在复用记录时必须考虑此方面的影响.已有的文献对光致聚合物暗增长的研究主要是以 DuPont 的材料为实验基础^[6-9],在对一些简单实验现象定性分析基础上,预期在全息记录中利用暗增长过程可以提高衍射效率的饱和值^[2].本文将以一种自主研发的新型光致聚合物为研究对象,并辅以数学模型作为理论指导,把定性分析与定量计算相结合,研究了暗增长过程的产生,相关因素的影响,以及对暗增长的控制和利用.

1 理论模型

在 Piazzolla 建立的光致聚合物中光栅形成的一阶扩散模型中^[2],得出了折射率调制度的解析式,并在此基础上得出暗增长的相关理论.由于材料与该文献中所用材料的成分和反应机理类似,所以本文以此模型作为理论研究的基础. Piazzolla 得出的暗增长过程中折射率调制度 $\Delta n(t)$ 随时间 t 变化的函数关系为

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

式中 t_e 为关闭光源的时刻, Δn_e 为 t_e 时刻的折射率调制度, $u_1(t_e)$ 为 t_e 时刻单体浓度调制分布的幅值, τ 为单体的扩散时间常量, C_n 为一个比例系数.

从式(1)可以看出,在关闭记录光后, $t \leq t_e$ 的时间里折射率调制度在继续增加,这是由于单体在原有的分布梯度作用下仍从原“暗区”向原“明区”扩散,使“明区”的单体进一步增加,虽然关闭记录光后“明区”的单体已经不再聚合,但不断增加的单体与此处已被聚合的单体的折射率之和,与基底折射率的反差将进一步增大,表现为折射率调制度进一步

*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@bjpu.edu.cn

收稿日期: 2007-06-14

增加. Piazzolla 建立模型的基础是单体扩散机制的存在,式(1)表明如果材料中光栅形成机理包含单体的扩散机制,则理论上就应该存在暗增长.

实验中通常用衍射效率来反映折射率调制度的变化,根据 Kogelnik 的耦合波理论^[10],非倾斜光栅的衍射效率可表示为

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

式中 η 为衍射效率, T 为记录介质的厚度, λ 为读出光的波长, θ 为布喇格角,根据式(2)可以通过实验测量衍射效率随时间的变化,从而求出折射率调制度的变化.

2 实验

实验采用自主研发的一种双固化型蓝绿光敏感的全息用光致聚合物,以液态环氧树脂和胺固化剂双组分体系做成膜树脂,在制样过程中先将环氧树脂与光敏染料(新合成的染料 DEAMC)、引发剂(邻氯六芳基双咪唑)、链转移剂(4-甲基-4H-1,2,4-三唑-3-硫醇)和光聚合活性单体(甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸环氧丙酯)混合均匀,加入胺固化剂后直接注入自制样品池中.由于胺对环氧的固化作用,样品在暗室室温放置两天后自然固化,避免了大量使用挥发性的溶剂,可以根据需要制备一定厚度的膜块.本实验中样品的厚度均为 $400 \mu\text{m}$.

首先通过实验观察暗增长现象.由于使用的材料敏感波段是蓝绿光,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° ,记录非倾斜光栅,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 1,其中 M_1 、 M_2 、 M_3 为反射镜, Shutter_1 与 Shutter_2 为快门, HWP_1 与 HWP_2 为半波片, PBS 为偏振分束棱镜, D_1 与 D_2 为光阑, C_1 、 L_1 与 C_2 、 L_2 分别构成物光路和参考光路的扩束准直系统. RM 为振镜,通过透镜 L_3 构成 $1:1$ 成像系统,实现对正在写入的全息光栅实时角度扫描读出. PM 为功率计,通过计算机采集探针光读出的衍射光功率.

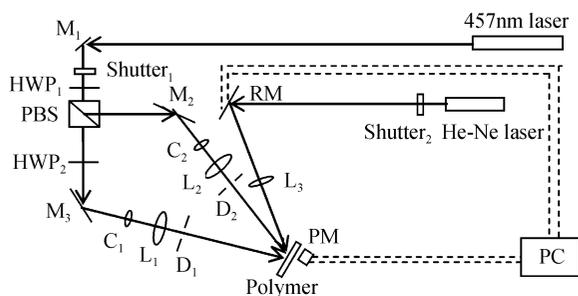


图 1 实验光路
Fig. 1 Experimental setup

在观察暗增长现象的实验中,当全息光栅衍射效率增长到 19% 时关闭记录光源,继续启动探针光监测光栅的衍射效率,得到曲线如图 2. 可以看到衍射效率仍继续增长直到饱和,充分说明该材料存在暗增长,这与前面的理论分析相符.

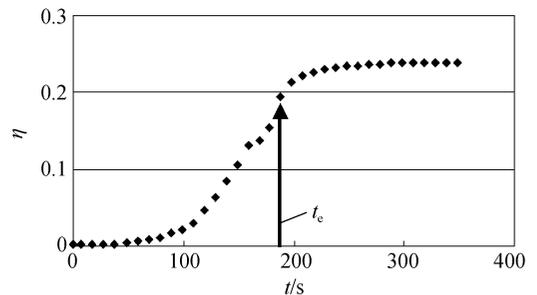


图 2 暗增长过程中衍射效率随时间的变化
Fig. 2 Diffraction efficiency versus time in dark diffusion transient

根据暗增长产生原因,如果在前期记录过程中采用较强的光记录,使大量单体聚合,在关闭记录光后由于可扩散的单体有限,则在暗增长过程中衍射效率将不会有显著增长.图 3 是分别采用 $4 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 和 $8 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的光强记录的结果,二者都在衍射效率达到 14% 左右关闭记录光.可以看出,如果前期的记录光强较低,存在大量剩余单体,则在暗增长过程中衍射效率还会有较大幅度增长.所以为避免暗增长对已记录全息图的影响,在全息记录过程中应采用较强的写入光,记录结束后应该采用整体均匀曝光,使未反应的单体聚合,达到固定的目的.

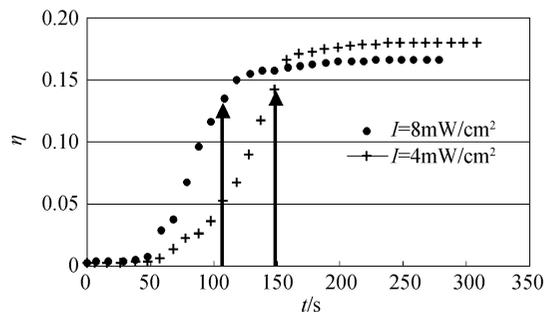


图 3 不同光强曝光后暗增长情况的比较
Fig. 3 Dark diffusion transient under different exposure intensity

暗增长的存在虽然对记录带来一定的影响,但也可以根据暗增长的特点设计实验提高全息图的衍射效率.通常在高记录光强作用下,单体的扩散速度小于聚合速度,所以达到的饱和值较低.为了利用暗增长过程提高衍射效率的饱和值,本文设计了非连续曝光的记录方式,即每记录一段时间后停止,让单体在暗等待中充分扩散,然后再打开光源使扩散到“明区”的单体聚合.并周期性重复此过程,直至饱和.这样的记录方式可以避免在强光作用下,单体在距离“明区”中心较远处就被聚合,从而削弱了对折

射率调制度的贡献。

为能准确设定非连续曝光周期中的暗等待时间,应该先确定材料的扩散时间常量 τ 。方法是:采用图 2 中实验曲线的暗增长部分实验数据,根据式(2),将衍射效率的实验测量数据换算成折射率调制度与时间 t 的函数关系,并在 Matlab 中绘出实验曲线, τ 如图 4。根据式(1)以 $C_n u_1(t_e)$ 和 τ 为拟合参量对实验曲线进行拟合,得出扩散时间常量为 21 s。

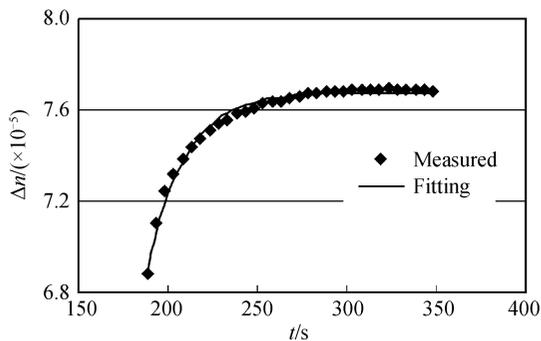


图 4 暗增长过程中折射率调制度随时间的变化
Fig. 4 Refractive index modulation versus time in dark diffusion transient

扩散时间常量可以认为是单体从“暗区”中心扩散到“明区”中心所用的时间,据此可以设定非连续曝光的方案为:每曝光 10 s 间隔 20 s,并重复此过程直至饱和。实验结果见图 5。作为比较,图 5 中还示出了相同记录光强下采用连续曝光方式得到的衍射效率结果。可以看出由于材料存在暗增长,利用非连续曝光,在同样的曝光量下,会获得更高的衍射效率,并且衍射效率的饱和值也有所增加。因此在复用过程中可以根据材料的扩散时间常量来设计每幅全息图的间隔时间,有效利用材料的动态范围。

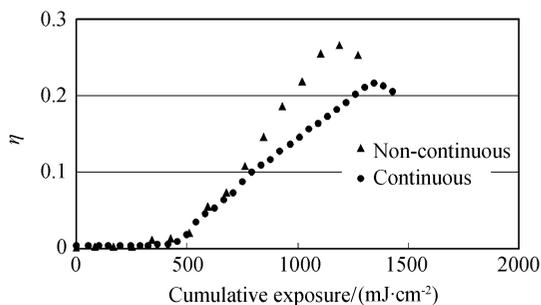


图 5 连续与非连续曝光下衍射效率随累积曝光量增长曲线
Fig. 5 Diffraction efficiency versus cumulative exposure for continuous and non-continuous holographic exposure

3 结论

通过对新型光致聚合物材料全息记录过程中暗增长现象和影响暗增长过程相关因素的分析,经理论模型及实验验证,发现该材料暗增长过程明显。在分别采用 4 mW/cm^2 和 8 mW/cm^2 的写入光都记录到衍射效率为 14% 后停止曝光,结果发现若采用

较低的光强曝光,在暗增长过程中衍射效率会有较大幅度增长。为了利用暗增长过程来提高衍射效率,设计了非连续曝光实验,并通过暗增长过程拟合出该材料的扩散时间常量为 21 s,据此设定非连续曝光的周期为每曝光 10 s 间隔 20 s。实验证明,采用非连续曝光,在相同的曝光量下会比连续曝光获得更高的衍射效率,并且衍射效率饱和值也有显著提高。

参考文献

- [1] 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.
- [2] ZHAI Feng-xiao, LI Ruo-ping, YIN Qiong, *et al.* Analysis of dynamic behavior of bragg mismatch in photopolymer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(12): 1842-1845.
翟凤潇, 李若平, 殷琼, 等. 光聚合物材料中布喇格偏移的动态分析 [J]. *光子学报*, 2006, **35**(12): 1842-1845.
- [3] GONG Qiao-xia, HUANG Min-gju, GU Dong-hong, *et al.* Study on the photobleaching of different xanthenes dyes and holographic properties [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(11): 1714-1718.
弓巧侠, 黄明举, 顾冬红, 等. 淬吨染料的光化漂白动力学及全息特性研究 [J]. *光子学报*, 2005, **34**(11): 1714-1718.
- [4] TAO Shi-quan, WANG Da-yong, JIANG Zhu-qing, *et al.* Optical Holographic Storage [M]. Beijing University of Technology Press, 1998: 61-65.
陶世荃, 王大勇, 江竹青, 等. 光全息存储 [M]. 北京工业大学出版社, 1998: 61-65.
- [5] ZHAI Feng-xiao, WANG Su-lian, YIN Qiong, *et al.* A novel riboflavin sensitized broadband photopolymer for holographic recording [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(3): 498-502.
翟凤潇, 王素莲, 殷琼, 等. 一种核黄素敏化的宽带全息记录材料 [J]. *光子学报*, 2007, **36**(3): 498-502.
- [6] 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.
- [7] KOSTUK R K. Dynamic hologram recording characteristics in DoPont photopolymers [J]. *Appl Opt*, 1999, **38**(8): 1357-1363.
- [8] ZHAO G, MOUROULIS P. Diffusion model of hologram formation in dry photopolymer materials [J]. *J Mod Opt*, 1994, **41**(10): 1929-1939.
- [9] VINCENT MOREAU, YVON RENOTTE, YVES LION. Characterization of DuPont photopolymer: determination of kinetic parameters in a diffusion model [J]. *Appl Opt*, 2002, **41**(17): 3427-3435.
- [10] KOGELNIEK H. Coupled wave theory for thick hologram grating [J]. *Bell System Tech*, 1969, **48**: 2909-2947.

Study on Dark Enhancement in Holographic Photopolymer

ZHANG Tao¹, TAO Shi-quan¹, ZHAI Qian-li¹, WAN Yu-hong¹, WANG Da-yong¹,
WAN Xiao-jun², SHI Meng-quan², WU Fei-peng²

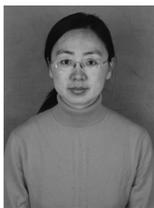
(1 *College of Applied Science, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*)

(2 *Technical Institute of Physics and Chemistry of CAS, Beijing 100080, China*)

Received date: 2007-06-14

Abstract: According to the mechanism of grating formation in photopolymers, the dark enhancement was investigated for a novel photopolymer by using the method of mathematic model combine with experimental measurements. The result indicates that the weaker intensity of writing light resulted in more dark enhancement, even though the same saturation was reached for diffraction efficiency with different writing intensity. In order to exploit this effect to enhance diffraction efficiency, experiments of non-continuous holographic exposure were designed and conducted, The diffusion time constant of the material was obtained to be 21 s by fitting the experimental data of dark enhancement with theoretical model. Based on the measured diffusion time constant, the period of non-continuous holographic exposure was determined. The experimental result indicates that the diffraction efficiency of a non-continuously exposure is higher than that of continuously one in the same recording condition.

Key words: Holographic storage, Photopolymer, Diffraction efficiency, Dark enhancement



ZHANG Tao was born in 1975. Now she is studying in College of Applied Science, Beijing University of Technology for M. S. degree. Her research interests focus on optics and high density data holographic storage.