

# 光致聚合物全息存储材料收缩的实验研究\*

刘鹏飞<sup>1</sup>, 陶世荃<sup>1</sup>, 王大勇<sup>1</sup>, 万晓君<sup>2</sup>, 赵榆霞<sup>2</sup>, 吴飞鹏<sup>2</sup>

(1 北京工业大学 应用数理学院, 北京 100124)

(2 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

**摘要:** 采用近似方法, 由倾斜光栅的布喇格偏移量来估算材料最大可能的体积收缩率. 通过实验测量和该近似方法, 快速评价了自行设计制备的双固化型蓝敏光致聚合物的收缩率. 结果表明, 经过优化材料组分的样片在达到最大衍射效率时, 最大可能的体积收缩率小于 0.2%.

**关键词:** 光致聚合物; 全息存储; 收缩率; 布喇格偏移

**中图分类号:** O438.1

**文献标识码:** A

栅条纹的变化和折射率改变  $\Delta n$  的共同作用, 使得光栅矢量的振幅和方向发生改变, 如图 1<sup>[5]</sup>.

## 0 引言

光致聚合物被认为是一种很有前途的全息存储材料. 在光致聚合物中全息曝光图样亮条纹中单体聚合是其记录机理. 未聚合的单体的梯度引起的扩散过程导致材料中相应于全息图样的成分或折射率的改变, 从而在材料中形成相位光栅<sup>[1]</sup>. 此外, 聚合反应伴随着材料收缩和整体折射率的改变. 全息曝光下, 随材料的成分和记录的几何结构不同, 典型的材料收缩范围从 0.5%到 5%. 由于高密度全息数据存储的要求, 必须将收缩控制在 0.1%~0.4%<sup>[2-3]</sup>. 因为材料的厚度在亚毫米级, 所以厚度的改变将在亚微米级, 难以直接测量的. 然而, 小量的收缩和折射率改变将引起最佳读出角偏离记录时的参考角位置, 称为布喇格偏移. 而这种偏移不仅引起最佳读出条件的改变, 还会降低读出图像的保真度. 因此, 在发展新型全息光致聚合物中, 评价和控制收缩是一个重要任务, 也引起人们的广泛重视<sup>[4]</sup>.

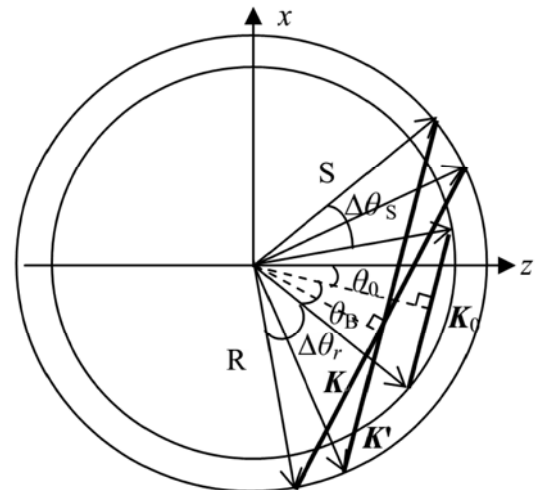


图 1 光栅矢量图 (包含折射率变化和材料收缩效应)

Fig. 1 Vector diagram of grating with refractive index change and the effect of material shrinkage

文献[5]中已得出, 如果光栅被参考光读出 (在图 1 中的 R 光), 布喇格偏移为

$$\Delta\theta_r = -(\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp} \cdot \sin^2 \theta_0 + \frac{\Delta n}{n}) \tan \theta_B - \alpha_{\perp} \cdot \sin \theta_0 \cdot \cos \theta_0 \quad (1)$$

而如果光栅被信号光读出 (在图 1 中的 S 光), 布喇格偏移为

$$\Delta\theta_s = -(\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp} \cdot \sin^2 \theta_0 + \frac{\Delta n}{n}) \tan \theta_B + \alpha_{\perp} \cdot \sin \theta_0 \cdot \cos \theta_0 \quad (2)$$

式中  $n$  是平均折射率. 布喇格角  $\theta_B$  和条纹倾斜角  $\theta_0$  可从记录的几何结构中得到;  $\Delta n/n$  可从另外的实验得到, 本文中取值为 -0.0026<sup>[6]</sup>. 根据此结果, 如果记录一个倾斜光栅, 并分别使用参考光和信号光进行扫描读出, 便可通过测量  $\Delta\theta_r$  和  $\Delta\theta_s$  来计算  $\alpha_{\parallel}$  和  $\alpha_{\perp}$ , 从而

## 1 理论模型

测量布喇格偏移是一种有效的研究全息曝光下位相光栅变形的有效方法. 本文采用布喇格偏移和光致聚合物样片的收缩之间一个显式关系来研究材料的收缩. 在这个模型中, 认为收缩引起光栅条纹间距和倾斜角的变化. 其中, 倾斜角仅随厚度收缩  $\alpha_{\perp}$  改变, 而条纹间距随横向收缩  $\alpha_{\parallel}$  和厚度收缩而改变. 在光

\*国家自然科学基金(6047700)和北京市自然科学基金(4071001)资助  
Tel: 010-67391734 Email: lpf820123@163.com  
收稿日期: 2008-11-19

得到体积收缩率  $\alpha$  为

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_{\parallel})^2 \cdot (1 - \alpha_{\perp}) \approx 2\alpha_{\parallel} + \alpha_{\perp} \quad (3)$$

然而, 这种测量涉及复杂的实验设备和过程. 为了简化测量系统, 文献[5]中采用了两步法, 分别测量倾斜光栅和非倾斜光栅的布喇格偏移, 来分别计算横向和厚度收缩. 不过这一方法仍然比较繁琐.

## 2 实验与结果

本文使用一种更简便的方法来评价最大可能的收缩率, 即记录倾斜光栅, 并仅用参考光进行扫描读出, 所以只能测量  $\Delta\theta$  作为布喇格偏移. 假设  $\alpha_{\parallel}=0$ , 布喇格偏移全部归之于  $\alpha_{\perp}$ , 所以可通过式(1)计算得到  $\alpha_{\perp}$ . 另一方面, 也可通过假设  $\alpha_{\perp}=0$  而计算出  $\alpha_{\parallel}$ . 利用这样分别得出的  $\alpha_{\perp}$  和  $\alpha_{\parallel}$ , 通过式(3)可计算出两个体积收缩率  $\alpha_1=\alpha_{\perp}$  和  $\alpha_2=2\alpha_{\parallel}$ . 取  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  中较大的一个作为最大可能的体积收缩率的估算值.

在实验里, 采用了为克服收缩而设计的新型的蓝光致聚合物. 用 457 nm 的激光在大量不同组分的 500  $\mu\text{m}$  厚的样片中记录倾斜全息光栅, 在记录过程中用 632 nm 的光扫描监测样片布喇格偏移和衍射效率随时间的变化. 图 2 是两个典型样片的实验结果.

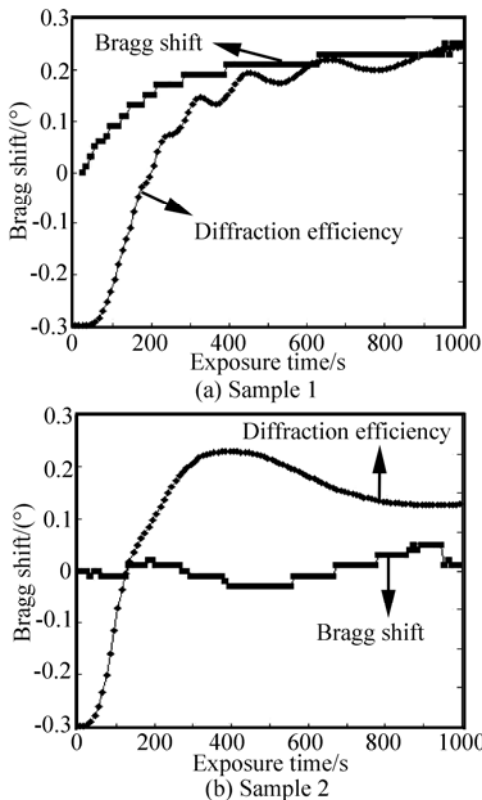


图 2 布喇格偏移和衍射效率与曝光时间关系曲线

Fig. 2 Bragg-shift and diffraction efficiency versus exposure time for two samples

很明显在图 2(a)中, 布喇格偏移随着衍射效率的增加而变大. 而从图 2(b)看出, 布喇格偏移的变化比较复杂, 但其总量是很小的.

从布喇格偏移的数据估算出的在最大衍射效率和记录最后时刻的最大可能的体积收缩率以及两种样片材料的主要成分见表 1.

表 1 样片组分及测量结果

样品编号	1	2	
组分 (质量百分比)			
粘合剂	Bisphenol A epoxy resin	53.1	
	3,4-Epoxy cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexane-carboxylate	5.3	
	1,4-Butanediol diglycidyl ether		58.4
	Triethylenetetraamine	15.91	15.91
单体	MMA	21.2	
	NVC		21.2
染料	BDEA	0.012	
	DEAMC		0.006
其他组分 HABI:0.64MMT:0.64DMF:3.2			
最大衍射效率 (%)			
	63.4	66.9	
最大衍射效率处收缩率的估测值 (%)			
	-2.5	-0.15	
最大可能的收缩率 (%)			
	-2.5	-0.83	

## 3 结论

结果显示, 收缩率与材料的组分有密切关系. 采用不同的单体/粘合剂组合在保持材料衍射效率的同时可以有效地降低样品的收缩率. 通过优化组合以后, 样片 2 在达到最大衍射效率时的体积收缩小于 0.2%. 虽然随后的过曝光会进一步增大收缩率, 但在全息存储的曝光范围之内, 样品 2 的收缩率很低, 可以满足高密度全息存储的要求.

### 参考文献

- [1] ZHANG Tao, TAO Shi-quan, ZHAI Qian-li, *et al.* The study of dark enhancement in holographic photopolymer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(11): 2227-2230.  
张韬, 陶世荃, 翟千里, 等. 全息存储用光致聚合物材料的暗增长现象研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(11): 2227-2230.
- [2] US Patent 6,221,536, Material exhibiting compensation for polymerization induced shrinkage and recording medium formed therefrom[P]. April 24, 2001.
- [3] WANG P, IHAS B, SCHNOES M, *et al.* Photopolymer media for holographic storage at 405 nm[C]. *Optical Data Storage Topical Meeting 2004 Technical Digest*, 2004: 249 -251.
- [4] ZHAI Feng-xiao, LI Ruo-ping, YIN Qiong, *et al.* Analysis of dynamic behavior of Bragg mismatch in photopolymer[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **37**(8): 1589-1593.

- 翟凤潇, 李若平, 殷琼, 等. 光聚合物材料中布拉格偏移的动态分析[J]. 光子学报, 2007, **37**(8): 1589-1593.
- [5] ZHUO Du-hua, TAO Shi-quan, SHI Meng-quan, *et al.* Study on shrinkage of photopolymer for holographic recording materials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2007, **34**: 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**: 1543-1547.
- [6] ZHUO Du-hua. Study on physical characteristics of a new type of photopolymer holographic materials[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007.
- 褚渡华. 新型光致聚合物全息存储材料的物理特性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2007.

## Shrinkage of Photopolymer for Holographic Storage Materials

LIU Peng-fei<sup>1</sup>, TAO Shi-quan<sup>1</sup>, WANG Da-yong<sup>1</sup>, WAN Xiao-jun<sup>2</sup>, ZHAO Yu-xia<sup>2</sup>, WU Fei-peng<sup>2</sup>

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

(2 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Received date: 2008-11-19

**Abstract:** An alternative method was used to estimate the maximum possible shrinkage. In the experiments, the material was a novel, blue-sensitized photopolymer designed by ourselves for minimizing shrinkage. The results show that the shrinkage depends on the material composition, and the volume shrinkage of one of samples with modified composition reaches less than 0.2%.

**Key words:** Photopolymers; Holographic storage; Bragg shift; Shrinkage



**LIU Peng-fei** was born in 1982. He received his B. S. degree from Beijing University of Technology (BJUT) in 2005. Now he is studying at BJUT for the M. Sc. degree, and his research focuses on high density holographic data storage.