

# 番红花红 T 光敏感光致聚合物全息存储材料\*

肖 勇 孙彩霞 唐道广 路 海 李若平 黄明举†

(河南大学物理与电子学院, 光学与光子技术研究所, 开封 475001)

(2007 年 6 月 2 日收到 2007 年 10 月 19 日收到修改稿)

制备了一种以番红花红 T 为光敏剂的新型全息存储材料, 主要用  $\text{Ar}^+$  激光器的 514.5 nm 波长的绿光研究材料的全息特性. 研究表明, 该材料具有较高的衍射效率、曝光灵敏度和较大的折射率调制度, 衍射效率近 40%, 灵敏度为  $7.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ , 折射率调制度为  $3.65 \times 10^{-4}$ . 同时, 在读出时必须考虑布拉格偏移对全息存储的影响. 在介质膜中存储了全息图像, 再现图像较为清晰, 说明该材料适合用作高密度全息存储介质.

关键词: 全息存储, 光致聚合物, 衍射效率, 布拉格偏移

PACC: 4270J, 4270G, 4255F, 4240

## 1. 引 言

全息存储技术因在容量和速度方面的巨大潜力使之成为高密度存储最有力的竞争者之一, 从而引起了人们的极大关注和兴趣<sup>[1-4]</sup>. 十余年的研究表明, 高密度全息存储实用化的关键在于能否获得理想的高密度全息存储材料. 人们研究了很多种材料作为记录介质, 其中高分子光致聚合物因具有高的衍射效率、高的灵敏度、大的动态范围以及易于合成、成本低廉并可实现完全干法在线处理等优点而成为首选材料<sup>[5-8]</sup>.

光致聚合物一般包括粘结剂、单体和光引发剂. 光致聚合物由于加入不同的光敏染料, 可以改变材料的敏感光谱范围, 因此寻找合适的光敏剂也是一个重要的研究方向. 例如, 最早以亚甲基蓝、曙红 Y 等作光敏染料的研究<sup>[9-12]</sup>, 近几年以赤鲜红 B、罗丹明 B 和核黄素作光敏剂的研究<sup>[7, 12, 13]</sup>. 由于亚甲基蓝和核黄素分别对红光区和蓝紫光区敏感, 而曙红 Y 和赤鲜红 B 对绿光敏感光谱范围又过窄, 致使我们设法找到一种感光光谱范围较宽且对黄光至绿光波长敏感的光敏剂, 以拓宽感光范围而增大存储密度. 本文用番红花红 T 作光敏剂制备了一种光致聚合物, 并研究该材料的相关全息存储性能. 以番红花红 T 作光敏染料鲜见报道, 以前对番红花

红 T 的研究主要集中在光生物学和光动力医疗等方面<sup>[14, 15]</sup>. 此光致聚合材料以聚乙烯醇作粘结剂, 以丙烯酸酯和  $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺作混合单体, 以三乙醇胺作光引发剂. 由于用作光敏染料的番红花红 T 的加入, 致使光致聚合材料对可见光区的黄光和绿光波长敏感, 可用 YAG:  $\text{Nd}^{3+}$  脉冲激光器的 532 nm 绿光和  $\text{Ar}^+$  连续激光器的 514.5/496 nm 蓝绿光波长对材料进行曝光实验. 实验发现, 番红花红 T 敏化的光致聚合材料体系衍射效率、曝光灵敏度、折射率调制度较高, 在材料中存储的全息图像再现时较为清晰, 说明此种光敏化的光致聚合材料适合用作数字全息存储记录材料.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品的制备

样品的制备首先是在温度为 20—25 °C, 相对湿度为 35%—55% 的暗室中将 3 g 的聚乙烯醇 (PVA) 溶于 30 ml 的二次去离子水中, 加热搅拌至 PVA 完全溶解并变为无色透明溶液. 然后将 0.35 g 的  $N, N'$ -亚甲基双丙烯酰胺 (BAA) 和 1.05 g 的丙烯酸酯 (AA) 溶于一定量的二次去离子水中, 加热搅拌完全溶解直至无色透明. 最后, 将上述两种溶液混合在一起搅拌后取适量的三乙醇胺 (TEA) 水溶液加入其

\* 河南大学自然科学基金重点项目 (批准号: 06ZDZR002) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hmingju@163.com

中,再搅拌至均匀后取适量配制好的番红花红 T (ST)溶液加入到混合溶液中搅拌均匀得到聚合物混合溶液.此外,为了增加光聚合物膜的可塑性,可加入适量的二甲亚砜(DMSO),PVA在溶液中的含量为10wt%,其余各组分在聚合物混合溶液中的最佳浓度列于表1.

表1 光致聚合物溶液中各组分的浓度

组成成分	TEA	AA	BAA	ST	DMSO
浓度/mol·L <sup>-1</sup>	0.27	0.34	0.052	0.00026	0.14

将适量的聚合物溶液滴涂到洁净的6.0 cm×6.0 cm光学玻璃基片上,根据滴涂溶液的量来控制样品的膜厚.实验中选用6 ml溶液滴涂,在暗室中干燥24 h后再放在烘箱中烘干,用温度或时间来控制烘干的程度,得到的膜厚约为300 μm.

## 2.2. 样品的吸收光谱与存储机理

用紫外-可见-近红外分光光度计测量样品的吸收谱,结果如图1所示.从图1可见,样品的吸收感光光谱范围为475—575 nm,对黄光至蓝绿光的波长敏感.样品的吸收峰位于554 nm处,因而可用YAG:Nd<sup>3+</sup>脉冲激光器的532 nm绿光和Ar<sup>+</sup>连续激光器的514.5—496 nm蓝绿光对材料进行曝光实验.

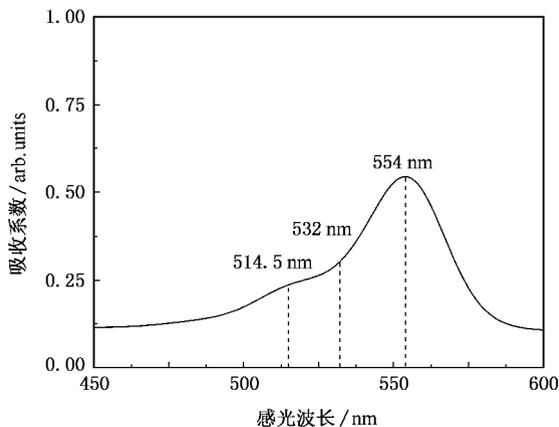


图1 样品的吸收光谱

当光照射到样品时,在样品中会发生光化学反应.染料ST吸收光后被激发到高能态,与共引发剂TEA发生电子转移反应,产生离子自由基活性种子,从而引发混合单体AA与BAA发生聚合反应.在全息存储过程中,参考光和物光在样品的内部形成干涉条纹.在干涉亮条纹区光强较强,单体很快形成聚合物,其浓度迅速减小;而在暗条纹区则相反,光强

较弱,单体聚合慢,浓度变化小.因此,在干涉花样的亮暗区间形成了单体的浓度梯度.这就造成了单体由浓度较大的暗条纹区向浓度较小的亮条纹区扩散,直至样品中单体耗尽.同时,在样品的内部发生了非均匀的光化学反应,形成了聚合物浓度与干涉花样相应的非均匀分布,产生折射率调制.样品曝光后,染料被漂白成一种无色物质,记录了折射率调制的相位型全息图.

## 2.3. 实验装置

实验所用光路如图2所示.参考光和物光对称入射相交在样品上,两束光与样品的法线夹角均为45°,记录非倾斜光栅.图2中的M<sub>1</sub>,M<sub>2</sub>,M<sub>3</sub>和M<sub>4</sub>是反射镜,BS是渐变分束器,SH是快门,YAG:Nd<sup>3+</sup>脉冲激光器或Ar<sup>+</sup>激光器发出的光被分束器BS分成光强比为1:1的参考光束和物光束.

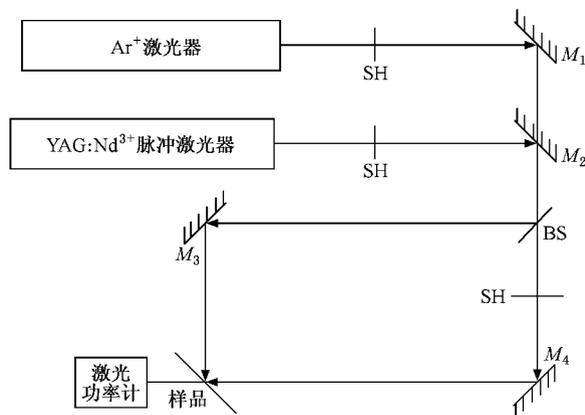


图2 实验光路示意图

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 不同波长下样品的曝光特性

衍射效率不仅直接影响页面再现时的亮度,而且决定了在同一体积中可以存储的页面数.衍射效率 $\eta$ 通常定义为全息图的一级衍射有效光通量与照射全息光栅的有效入射光通量之比,它是全息存储器的一个重要参数,可表示为

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

式中 $I_d$ 为衍射光强度, $I_i$ 为参考光强度, $I_r$ 为反射光强度.参考光与物光保持光强相等并相互正交,

每束入射光功率为 2.2 mW,每隔 2 s 左右记录一次数值.图 3 所示为不同波长下测得最大衍射效率随曝光时间的变化关系,即通常所谓的光致聚合物的曝光特性曲线.

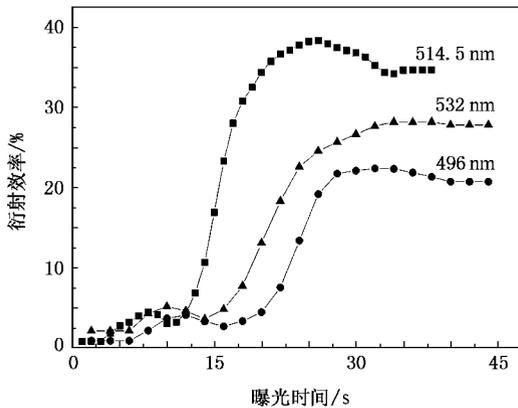


图 3 不同波长下样品的衍射特性

从图 3 可以看出,三条曲线的走向趋势大体一致,都是先缓慢上升,而后有一较小的下降,然后迅速上升至最大,再有所下降后趋于稳定.对吸收谱的分析可知,此种聚合物在 532 nm 波长下的衍射效率理应在 514.5 nm 波长下的衍射效率高,但是实验结果却有较大出入.这是由于 YAG:Nd<sup>3+</sup> 脉冲激光器 532 nm 波长的光是皮秒脉冲光,造成了非连续曝光,导致光聚物内单体聚合的非连续性,这种非连续的曝光可能会使样品褶皱增加,致使形成的干涉条纹为有一定倾斜度或有稍微形变的倾斜条纹,所以衍射效率有所降低.另外,由于脉冲光只能按平均值计时,因此衍射记录误差较大,这也是 532 nm 波长下的衍射效率比 514.5 nm 波长下的衍射效率小的原因之一.因而用 Ar<sup>+</sup> 连续激光器研究光聚物的各种性能较佳.由于此材料在 496 nm 波长下的光敏性较差,衍射效率较低,因而我们选用 514.5 nm 波长曝光样品较好.从图 3 明显可以看出,在 514.5 nm 波长下的最大衍射效率近 40%,而在 532 nm 的脉冲波长下平均最大衍射效率约为 25%,在 496 nm 波长下还不到 20%.

### 3.2. 样品的干燥度对衍射效率的影响

样品在暗室中放置 24 h 后,基本上已经自然流平并开始固化,我们可将其移到干燥箱中,温度控制在 45—55 ℃,分别经过 1, 2, 2.5, 3, 4 h 的干燥来控制样品的不同干燥度.而后用 514.5 nm 波长的光曝光.其曝光特性曲线如图 4 所示.

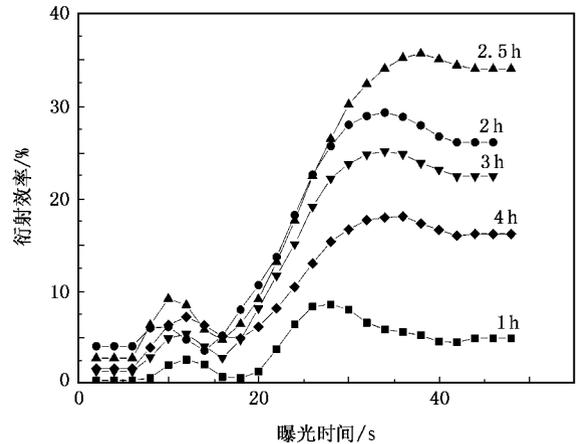


图 4 不同干燥度下样品的衍射特性

从图 4 可以看出,经过 2.5 h 烘干的样品衍射效果较好,衍射效率达 35% 以上,说明此时样品的干燥度最佳.样品过干或过湿都会对其在曝光过程中单体聚合形成干涉条纹时产生影响.当干燥度过高时,影响单体的扩散速率而延长光栅形成时间,从而降低灵敏度,同时也会减小折射率调制度,不利于衍射效率的提高.当干燥度过低时,聚合物膜容易变形,进而使聚合光栅产生形变,降低衍射效率.这合理地解释烘干时间太短时样品的衍射效果较差,衍射效率不到 10%;时间过长效果也同样不好,衍射效率仅为 20%.实验是在 514.5 nm 波长的连续激光下测得的,当几乎所有单体聚合后,衍射效率达到饱和,此时对应的曝光量为 840 mJ/cm<sup>2</sup>,最大衍射效率为 37%,参照文献 [16, 17] 中的算法可计算出曝光灵敏度为  $7.22 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/mJ,折射率调制度为  $3.65 \times 10^{-4}$ .

### 3.3. 布拉格偏移对衍射效率的影响

当记录参考光入射角与物光入射角不相等时记录光栅为倾斜光栅,当参考光与物光入射角相等时,由于膜褶皱的影响导致记录光栅也为倾斜光栅.因此当再现时,全同的再现光束不再满足布拉格条件,即布拉格读出的角位置相对原记录参考光而言发生了微小的偏移,这就是布拉格偏移现象.布拉格偏移角定义如下:读出获得最大信号强度时的参考光方向与记录时原参考光方向偏离的角度.图 5 为归一化衍射效率与布拉格偏移角的关系,图中的曲线 a 为根据 Kogelnik 耦合波理论计算得出的此种光聚合材料的角度选择理论曲线,曲线 b 为测量得到的实验曲线.实验参照文献 [14] 中的方法和装置,参

考光与物光光强相等,参考光入射方向与样品法线夹角为  $45^\circ$ ,而物光入射方向与样品法线夹角为  $35^\circ$ .

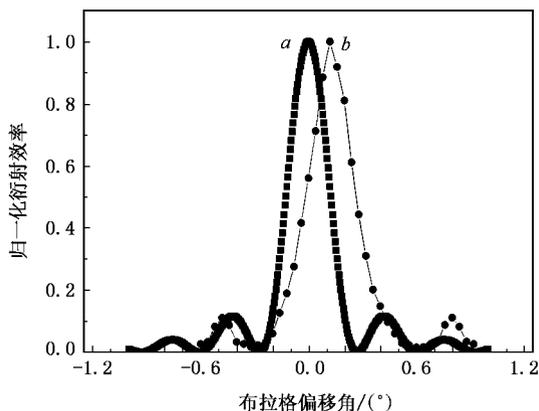


图 5 样品的归一化衍射效率与布拉格偏移角的关系

从图 5 分析可知,此时的确存在布拉格偏移现象.由衍射理论曲线 *a* 看出布拉格水平选择角为  $0.48^\circ$ ,实验测得的水平选择角为  $0.81^\circ$ ,显然实验水平选择角度变宽.这是因为选择角的理论值是将入射光束看成无限大的平面波得到的,然而在实际存储中,为了提高存储容量,光束直径一般只有 2—4 mm,根据衍射理论,有限的光束必然引起一个角度展宽,从而使得实测曲线变宽.从图 4 还可看出,布拉格偏移角为  $0.16^\circ$ (此角度较小,说明所制膜较平整,缩皱率较小),在原布拉格角处(即图 4 的  $0^\circ$  处)实测的衍射效率只是布拉格偏移后的布拉格角处测得最大衍射效率的 80%.因此,若不考虑布拉格偏移,则实际所得到的衍射效率小于理应得到的最大值.因而在图 3 中 532 nm 波长下的曲线若能用连续稳定激光器测得,避免形成倾斜光栅,其衍射效果将会比在 514.5 nm 波长下测得的效果更好.进而我们推断,若能在 560 nm 波长的激光下曝光形成衍射光栅,那么衍射效率会更高,将远大于 40%.

### 3.4. 全息存储实验

全息存储的基本原理是将存储的信息加载到物光光束中,用参考光与其在样品上相互干涉形成干涉条纹,而把信息记录在存储介质中,然后再用参考光使存储在介质中的全息图清晰地再现出来.实验过程中存储再现的全息图如图 6 所示.从图 6 可以看到,透射图像与原始图像几乎没有多大差别,说明此种材料的透射效果较好,而再现图像虽然比与原始图像较暗,但可以清晰地再现每个点,说明该材料

的再现效果好,并且保真度高.

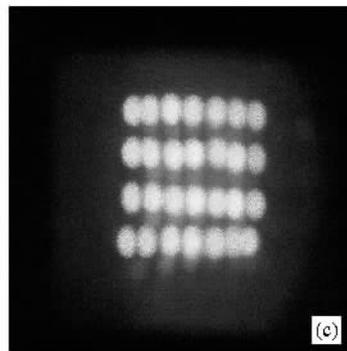
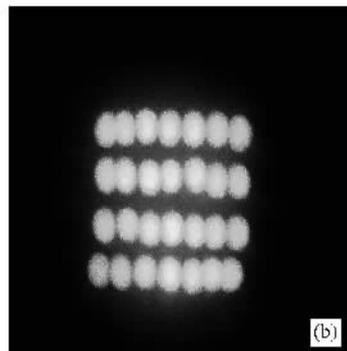
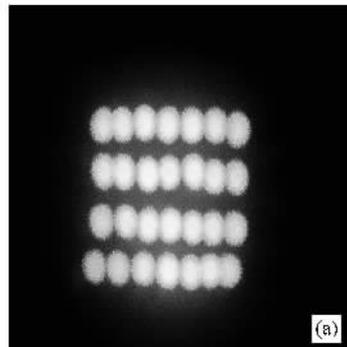


图 6 全息存储实验结果 (a)原始图像, (b)透射图像 (c)再现图像

## 4. 结 论

报道了一种对黄光波长至绿光波长敏感的全息光致聚合物,该种材料以聚乙烯醇作粘结剂,以丙烯酸酰胺和 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺作混合单体,三乙醇胺作光引发剂,番红花红 T 作光敏剂.实验表明,该材料有较高的衍射效率和曝光灵敏度,在 514.5 nm 的连续激光激发下最大衍射效率近 40%,灵敏度为  $7.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mJ}$ .同时测试了样品在不同波长下、不同干燥度下的实时衍射效率和形成倾斜光

栅条件下的布拉格偏移. 研究发现, 在实验室条件许可的情况下, 连续激光曝光比脉冲激光曝光效果更好, 在膜的干燥度(由于干燥时间和温度来控制)太低或太高时衍射效果均不太理想. 制备得到的光致聚合物膜较平整, 布拉格偏移角度为  $0.16^\circ$ , 说明缩

皱比较小. 在该材料中用 514.5 nm 波长存储再现了全息图, 再现图像清晰, 具有较高的保真度. 因此该材料是一种较理想的全息记录材料, 适用于高密度数字全息存储.

- [ 1 ] Gan F X 1998 *Digital Optical Disk Recording Technique* ( Beijing : Science Press ) p306 ( in Chinese ) [ 干福熹 1998 数字光盘存储技术 ( 北京 科学出版社 ) 第 306 页 ]
- [ 2 ] Hong J H , McMichael I , Chang T Y , Christian W , Pack E G 1995 *Opt. Eng.* **34** 2193
- [ 3 ] Liu Y W , Liu L R , Guo Y C , Zhou C H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 880 [ 刘友文、刘立人、郭迎春、周常河 2000 物理学报 **49** 880 ]
- [ 4 ] Neil F T , Lawrence J R , Sheridan J T 2001 *J. Opt. A : Pure Appl. Opt.* **3** 20
- [ 5 ] Pu A , Psalti D 1996 *Appl. Opt.* **35** 2389
- [ 6 ] Huang M J , Yao H W , Chen Z Y , Yu D W , Hou L S , Gan F X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2536 ( in Chinese ) [ 黄明举、姚华文、陈仲裕、余达文、侯立松、干福熹 2002 物理学报 **51** 2536 ]
- [ 7 ] Zhai F X , Wang A R , Yin Q , Liu J H , Huang M J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2843
- [ 8 ] Gong Q X , Wang S L , Huang M J , Gan F X 2005 *Chin. Phys.* **14** 2004
- [ 9 ] Belendez A , Fimia A , Carretero L , Mateos F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3856
- [ 10 ] Ortuno M , Gallego S , García C , Neipp C , Pascual I 2003 *Appl. Opt.* **42** 7008
- [ 11 ] Mallavia R , Fimia A , Garcia C , Sastre R 2001 *J. Mod. Opt.* **48** 941
- [ 12 ] Naydenova I , Jallapuram R , Martin S , Howard R , Toal V 2004 *Appl. Opt.* **43** 2900
- [ 13 ] Gong Q X , Huang M J , Gu D H , Gan F X 2005 *Acta Photon. Sin.* **34** 1714 ( in Chinese ) [ 弓巧侠、黄明举、顾冬红、干福熹 2005 光子学报 **34** 1714 ]
- [ 14 ] Jockusch S , Timpe H J , Schnabel W , Turro N J 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 440
- [ 15 ] Sumanta B , Subhas C B , Manas B 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 10783
- [ 16 ] Huang M J , Yao H W , Chen Z Y , Hou L S , Gan F X 2002 *Acta Photon. Sin.* **31** 855 ( in Chinese ) [ 黄明举、姚华文、陈仲裕、侯立松、干福熹 2002 光子学报 **31** 855 ]
- [ 17 ] Kogelnik H 1969 *Bell. Syst. Tech. J.* **48** 2909

# A new safranin T sensitized photopolymer for holographic recording<sup>\*</sup>

Xiao Yong Sun Cai-Xia Tang Dao-Guang Lu Hai Li Ruo-Ping Huang Ming-Ju<sup>†</sup>

( *Institute of Optics and Photon Technique , College of Physics and Electronics , Henan University , Kaifeng 475001 , China* )

( Received 2 June 2007 ; revised manuscript received 19 October 2007 )

## Abstract

A new type of holographic recording material using safranin T sensitized photopolymer based on polyvinyl-alcohol was fabricated and studied. And the material was specially exposed to the Ar<sup>+</sup> laser of 514.5 nm wavelength. The results indicate that the material has high diffraction efficiency , sensitivity and refractive index modulation. The maximum diffraction efficiency is nearly 40% , the sensitivity is  $7.22 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{mJ}$  and the refractive index modulation is  $3.65 \times 10^{-4}$ . But the Bragg-mismatch caused by the exposure must be considered during recording. Holograms were recorded in the material , and the images can be reconstructed clearly. So the photopolymer material is suitable for high-density volume holographic storage.

**Keywords** : holographic storage , photopolymer , diffraction efficiency , Bragg-mismatch

**PACC** : 4270J , 4270G , 4255F , 4240

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Program of Natural Science Foundation of Henan University , China ( Grant No. 06ZDZR002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail hmingju@163.com

# 激光辐照猫眼光学镜头时的反射特性机理研究

赵延冲<sup>†</sup> 孙华燕 宋丰华 唐黎明 吴伟伟 张 曦 郭惠超

(装备指挥技术学院光电装备系, 北京 101416)

(2007 年 8 月 8 日收到; 2007 年 11 月 12 日收到修改稿)

运用矩阵光学理论以及将硬边光阑窗口函数展开为有限个复高斯函数之和的方法, 对激光束辐照猫眼光学镜头时产生的猫眼效应机理进行了理论推导. 通过数值计算对猫眼效应的反射规律进行了分析, 并利用 532 nm 激光辐照一个变焦范围为 12—72 mm 的光学镜头进行了猫眼效应的实验验证, 从而得出了猫眼效应反射光特性与入射激光参数以及猫眼光学镜头的口径、焦距、离焦量等基本参数之间的关系. 研究表明, 猫眼效应反射光特性与猫眼光学镜头参数和入射激光参数密切相关, 且当猫眼光学镜头位于近场和远场的情况有很大不同. 根据入射光束的束腰位置与猫眼光学镜头之间的距离, 选取合适的正离焦量可以在猫眼效应反射光原路返回处得到比非离焦时更高的峰值光强, 这与传统的根据几何光学理论得出的非离焦时可以得到最高峰值光强的结论不同.

关键词: 猫眼光学镜头, 猫眼效应, 高斯光束, 反射特性

PACC: 4278, 4225B, 4260K

## 1. 引 言

大多数成像探测或非成像探测所用光学镜头的焦平面处都安装有反射或半反射元件, 在受到激光束辐照时能够产生按原路返回的准直回光, 这就是“猫眼效应”现象. 此类镜头称之为“猫眼”光学镜头. 猫眼效应原理广泛应用于激光主动探测、成像等领域, 国内外对此已有很多理论与实验研究<sup>[1-8]</sup>. 同样基于猫眼效应原理的猫眼逆反射器在应用于激光器谐振腔时可以提高激光器的稳定性<sup>[9, 10]</sup>. 实际上, 近距离时猫眼效应原理还可以应用于光束变换、滤波、信息传递交换等领域, 远距离时还可以应用于光通信、目标参数识别等领域. 然而有关这些方面的研究报道较少, 主要原因是关于猫眼效应反射特性的机理性研究及其解析的数学表达式比较缺乏. 通常对猫眼效应进行理论研究的方法是几何光学分析法, 例如文献 [5, 6] 给出了猫眼效应后向反射光发散角的简单公式, 提出了离焦对原路返回光有不利影响, 并且正负离焦有所不同. 文献 [7] 进行了猫眼效应现象的观测实验, 文献 [8] 对光学镜头的探测器进行了反射率测试实验. 而对猫眼效应的形成机理、光束传输规律、反射特性规律的研究还不成熟, 这限制了猫眼效应的应用. 因此, 研究猫眼

效应的关键是要得出激光束通过猫眼光学镜头的传输变换规律, 并从实验上证实其应用的可行性. 当激光束传输至较远距离的猫眼光学镜头时, 其光束宽度将大于镜头口径或与口径相当, 光束通过入射孔和出射孔时相当于通过了两个硬边光阑, 衍射现象十分明显. 此外, 很多镜头的焦平面附近有光阑限制, 光束经探测器反射面反射时相当于通过了一个小孔光阑. 当入射高斯光束的束腰位置到猫眼光学镜头的距离不同时, 入射光束将与猫眼光学镜头形成不同程度的匹配, 这将影响反射光束的参数. 这些均是几何光学所不能解决的问题. 本文运用矩阵光学以及将硬边光阑窗口函数展开为有限个复高斯函数之和的方法, 得出了高斯光束通过猫眼光学镜头的解析传输公式, 采用数值计算分析了离焦量、焦距、口径、探测器直径等参数对猫眼效应反射光光强分布的影响规律, 并通过实验得到了猫眼效应反射光斑及其反射率、发散角等关键数据, 验证了猫眼效应的应用可行性.

## 2. 理论分析

### 2.1. 矩阵分解

将高斯光束通过猫眼光学镜头的光路传输过程

<sup>†</sup> E-mail: zhaoyan198@tom.com