第 51 卷 第 11 期 2002 年 11 月
1000-3290/2002/51(11)/2536-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.51,No.11,November,2002
©2002 Chin. Phys. Soc.

新型绿光敏感光致聚合物高密度全息存储特性*

黄明举[1)2)†] 姚华文[1)] 陈仲裕[1)] 余达文[1)] 侯立松[1)] 干福熹[1)]

[1)] (中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

[2)] (河南大学物理系,开封 475001)

(2001 年 9 月 24 日收到;2002 年 3 月 9 日收到修改稿)

用实验方法研究了一种新合成的绿光敏感光致聚合物的高密度全息存储性质.结果表明该种光致聚合物具有较高的衍射效率、大的动态范围和折射率调制度,适合做高密度数字全息存储的记录材料,但材料的灵敏度需要提高,同时读出过程必须考虑曝光过程所导致的布拉格偏移.利用角度复用技术在样品的同一位置记录了 20 个数字化数据信息页,存储密度达到 0.125GB/cm^3,平均误码率达到 5.15×10^{-4}.

关键词:光致聚合物,高密度数字全息存储,布拉格偏移

PACC:4270J,4280J,4240M

1. 引 言

随着信息时代的发展,人们越来越要求具有超大容量和超快速度的信息存储设备.在现有的存储技术均接近物理极限仍不能满足要求的情况下,人们都在千方百计地寻找新的具有超高密度、超大容量和超高速度的信息存储技术,光学全息存储因具有三维体存储和并行读写的能力容易实现超高密度、超大容量和超高速度而成为当今国际上信息存储领域的研究热点之一[1—3].随着近 10 年来研究的深入和材料技术、微电子技术等相关技术的发展,超高密度全息存储的实用化正在以极快的速度向人们走来.

从现有的有关报道看,影响高密度数字全息存储技术实用化的关键问题是没有非常理想的高密度数字全息存储材料,以前人们将精力主要放在无机光折变晶体如 $LiNbO_3$ 等上面[2],虽然这些晶体具有较高的衍射效率和动态范围并且可擦重写,但它们对生产条件要求苛刻,掺杂浓度不易控制,不便于选择记录波长,难制成盘状材料,同时生产成本也较高,不利于实用化和产业化.20 世纪 90 年代初期有机光折变材料出现之后,人们开始研究相对容易生产、成本较低,且容易实现短波长记录的有机光折变聚合物材料[4],但这种材料的成分和机理较复杂,还没有完全清楚,仍然需要进行深入的研究.到 1993 年,有学者开始用杜邦(DuPond)公司生产的光致聚合物进行高密度数字全息存储的研究工作[5],也获得了较高的衍射效率和动态范围,表明这种材料在高密度数字全息存储方面有着诱人的应用前景.同时由于光致聚合物材料不仅具有更高的衍射效率、动态范围和较高的曝光灵敏度,而且这种材料制作工艺相对较简单,还可以通过掺入不同的染料实现蓝绿光等短波长的记录,更有利于提高光信息存储的密度和容量,另外利用光致聚合物材料容易制作盘状记录介质,在未来的全息光盘存储器件上可以方便地利用现有光盘存储的一些技术,使将来的器件小型化、高效率,因此,近几年基于光致聚合物的高密度全息存储成为人们研究的热门.我国从 20 世纪 90 年代后期,也开始从事这项研究工作,但主要都还是用 $LiNbO_3$ 等光折变晶体做存储介质,还未见到利用光致聚合物做超高密度数字全息存储的报道.本文主要研究我们自己合成的一种光致聚合物的高密度全息存储性质,在样品的同一位置用角度复用的方法存储了 20 个二值化数字数据信息页,存储的密度高达 0.125GB/cm^3,误码率为 5.15×10^{-4}.从研究结果看,这种材料衍射效率较高,动态范围较大,具有用作超高密度全息存储的前景,但是记录所

* 中国科学院上海光学精密机械研究所知识创新工程新增长点基金(批准号:X000650)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:hmingju@163.net

导致的布拉格偏移是读出过程必须考虑的问题，另外材料的灵敏度有待进一步提高.

2. 样品制作

新型光致聚合物样品不仅包含了常用的具有较好聚合性的单功能单体丙烯酰胺，而且也包含了多功能单体 N，N′-亚甲基双丙烯酰胺，这不仅有利于提高样品的衍射效率、折射率调制度和动态范围，而且有利于提高样品的灵敏度.同时样品配方用赤藓红 B 做光引发剂，一方面可以使材料的敏感波长在绿光波段，有利于提高全息存储的密度；另一方面其吸收光谱范围较窄，使得光致聚合物样品对自然光照的敏感性降低，有利于样品的长期保存.

基于丙烯酰胺和 N，N′-亚甲基双丙烯酰胺的光致聚合物水样溶液的制作方法为：暗室中在 22℃温度和 40%—60%的相对湿度下，将 2g 的聚乙烯醇(PVA，分子量 Mw≈1750)溶于蒸馏水加热到 80℃，搅拌使其完全溶解，得到 10wt%的 PVA 溶液；将 2ml 三乙醇胺(TEA，分析纯，)溶解于 3ml 蒸馏水中，搅拌均匀后加入 PVA 溶液中；将赤藓红 B(ErB，含量不小于 80%)晶体溶解于蒸馏水中得到浓度为 4.6734×10^{-3}mol/l 的染料溶液，往 PVA 溶液中加入 1ml 染料溶液，均匀搅拌后再加入 0.6g 丙烯酰胺(AA，化学纯)和 0.2g N，N′-亚甲基双丙烯酰胺(BAA，化学纯)，均匀搅拌后得到约 25ml 的水样溶液.实验用光致聚合物全息厚膜的制作方法如下：

在 6cm×6cm 的干净玻璃基底上滴涂适量光致聚合物水样溶液，轻轻地震动玻璃片，待其在玻璃基底上淌平之后在上述条件下自然干燥 24h，再用同样大小的玻璃片覆盖在上述玻璃片上光致聚合物样品上面，固定好后，在同样条件下继续干燥 48—72h 后即成为实验用光致聚合物的干膜，膜的厚度可以通过最初滴涂光致聚合物溶液的多少来控制.样品的吸收光谱如图 1 所示.吸收光谱峰值为 528nm，半高宽约为 50nm，显然适合氩离子激光的 514nm 波长曝光.经测量样品的膜厚为 230μm、记录曝光前的折射率为 1.5. 其较窄的吸收光谱使得该种样品在正常的日光灯下自然曝光 20min 其全息性能没有明显的变化.样品的稳定性研究表明，在 20—25℃的温度和 40%—60%的相对湿度下存放 2 个月全息性能没有明显变化.

这种光致聚合物的光化学反应机理和全息记录

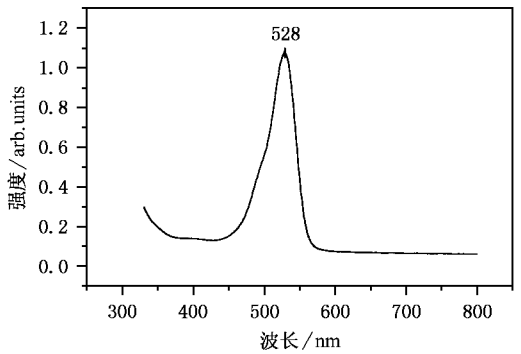


图 1　样品的吸收光谱

原理为[2]：记录曝光时，光敏剂染料 ErB 吸收光子后被激发，处于激发态的燃料将能量传递给光引发剂 TEA 生成自由基，染料自身被漂白.自由基引发样品中的单体分子聚合，参考光和物光干涉花样的亮条纹区曝光量大则聚合分子浓度相应较大，暗条纹区的自由单体向聚合物浓度较大的亮条纹区扩散，直到单体耗尽.由于聚合物浓度的非均匀分布产生了折射率调制，因此在样品中记录了折射率调制的位相型全息图.

3. 实　　验

实验所用光路如图 2 所示，其中记录和读出的激光光源为 Ar^+，514nm，S 为快门，BS 为分束器，BE 是扩束镜，M 为反射镜，BM 为由 General Scanning 公司生产的 CX-600 振镜，它由专用的控制器通过电压调节振镜的偏转角度，其调节范围为 ±5V 电压对应 ±7°的扫描角度，L_1 和 L_2 为傅里叶透镜，SLM(LCD，像素尺寸为 32μm×32μm，对比度为 200∶1)为空间光调制器，CCD 为摄像机，H 为光致聚合物厚膜样品，在测量样品的曝光特性曲线和角度选择性与布拉格偏移时物光支路的扩束镜、空间光调制器和两个透镜都去掉，CCD 换成激光功率计.两个透镜 L_1 构成标准的 $4f$ 系统，SLM 在输入面上，H 在频谱面上，CCD 在输出面上.

3.1. 曝光特性曲线

用 1∶1 的参考光和物光光强的分光比，参考光和物光的曝光功率分别为 4mW，在厚膜样品中记录全息光栅，每隔 1/4 s 测量一次最大衍射效率，衍射效率定义为衍射光功率与读出参考光功率之比.图 3 给出测得的最大衍射效率随曝光能量的变化曲

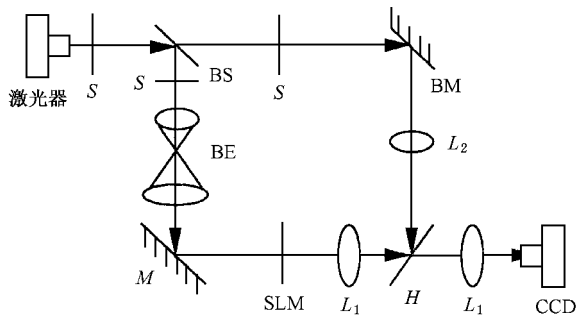


图 2 实验光路设置

线,即通常所说的光致聚合物的曝光特性曲线.从图 3 可以看出,随曝光量的增加,衍射效率也增加,当曝光量达到 400mJ/cm^2 时,衍射效率达到最大值,以后基本保持稳定,表明光致聚合物光照聚合过程是随曝光量的增加而逐渐达到饱和的.由文献[6]介绍的方法可知,我们通过图 3 所示的光致聚合物曝光特性曲线可以得到样品几乎所有的高密度全息存储参数,按照那里的方法通过计算可以得到,样品的曝光能量常数为 179mJ/ cm^2,动态范围 $M\#=56$,折射率调制度 $\Delta n=0.4\times10^{-3}$,材料的曝光灵敏度为 0.0025 cm^2/ mJ,可见,这种新型光致聚合物样品的动态范围和折射率调制度比一般的光折变晶体都要高一些,表明这种材料具有做超高密度全息存储的潜力,其缺点是曝光灵敏度较低,要想在超高密度全息存储中获得应用,必须做更多的工作来提高材料的灵敏度.

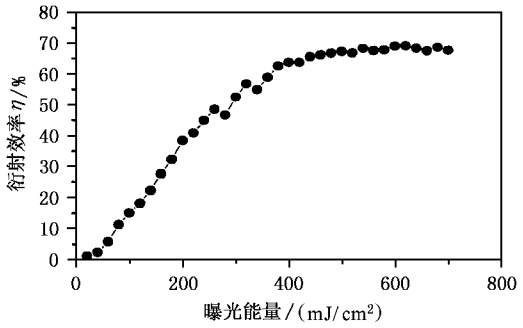


图 3 样品的实验曝光特性曲线

3.2. 布拉格角度选择性和布拉格偏移

超高密度全息存储是利用体全息存储的布拉格角度或波长的选择性,在介质的同一个位置通过改变记录光的角度或波长等复用方法存储多个数据页,其中角度复用技术因为结构简单、容易实现的原因,是人们最普遍采用的方法.但是要避免相邻全息图之间的串扰,记录相邻全息图所用的参考光必须有一定的间隔,该角度间隔即体全息理论中的布拉格角度选择性,其定义是衍射主瓣峰值到第一个零值所对应读出参考光角度变化的两倍.图 4 中实线是根据记录条件(物光和参考光分别与样品法线夹角为 45°和 35°)利用耦合波理论[7]计算出的归一化衍射效率随读出参考光偏离记录参考光角度(即布拉格失配)的变化曲线,点线是实验所测得的归一化衍射效率随布拉格失配变化曲线,显然所测得的只是衍射主瓣.由图 4 可以看到,按照耦合波理论,在上述记录条件下光致聚合物样品的角度选择性为 0.15°,而实验所测得的该样品的角度选择性为 0.16°,实验和理论计算结果基本相符,表明 Kogelnik[7]的耦合波理论完全可以用作计算光致聚合物体全息存储角度选择性的理论.但是从图 4 中明显可以看出理论计算的曲线和实验曲线并不重合,实验曲线相对理论曲线向角度大的方向有所移动,这就是所谓的光致聚合物的布拉格偏移[8],其定义为衍射效率最大时读出参考光相对记录参考光所变化的角度,这是光致聚合物的固有特性之一.显然,光致聚合物的这个特性是其在高密度全息存储中的一大缺点.这个问题也引起了人们的重视,分别从不同的角度对这个问题进行了研究,作者也分别用理论和实验详细地研究了记录条件对布拉格偏移的影响,发现光致聚合物布拉格角度偏移不仅与材料在记录时厚度变化的百分比有关,也与记录时参考光与物光与法线的夹角有关,对倾斜光栅,参考光与物光之间的夹角越小,则布拉格偏移越大(另文发表).按照我们的方法通过计算知道该样品记录时厚度缩皱的百分比为 3.1%,与光致聚合物一般情况下曝光将引起厚度 3%—5%的变化的结论一致.

从图 4 可以看出,在记录所用参考光的位置测得的衍射效率只有最大衍射效率的 15%左右,如果读出时不考虑布拉格偏移,必将影响读出时的效率和质量,因此,在用光致聚合物做高密度全息存储时,必须考虑曝光过程所引起的布拉格偏移问题.

3.3. 角度复用数字全息存储

用图 2 所示装置利用角度复用技术在上述光致聚合物样品中进行了多幅数字全息存储,角度复用方法是让图 2 中的透镜 L_2 距振镜 BM 和样品上的记录点均为两倍焦距,使得调节振镜的偏转角度,参

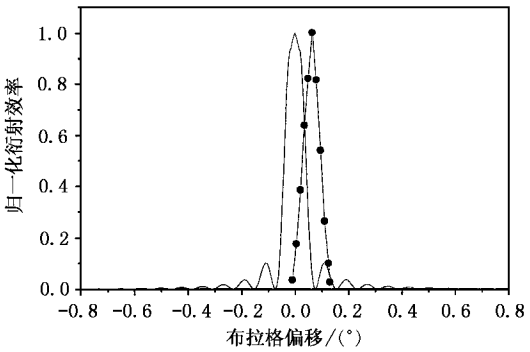
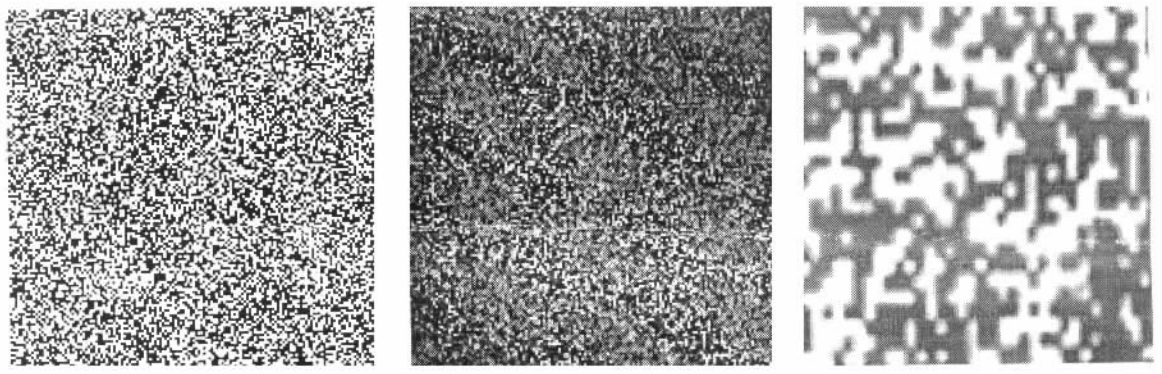


图 4　归一化衍射效率随读出时参考光偏离记录时角度的理论和实验曲线

考光射向光致聚合物样品的方向发生了变化，但光斑的位置并没有变化.

透镜 L_2 的孔径为 2cm，焦距为 12cm，所以振镜的有效扫描角度由几何关系算得为 4.8°，按照上述角度选择性 0.15°，每隔 0.25°记录一个数字化数据信息页，一共记录了 20 个数字化数据信息页. 该数字化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 400×400 个像素；记录时参考光和物光的功率仍然分别为 4mW，根据图 3 可以知道，在记录的前 20 个测量点内其记录特性曲线接近直线形状，因此每一个数据页曝光时间为 1/4 s. 实验测得 20 个数字化数据信息页的平均衍射效率为 1.3%，远高于当前高密度全息存储所要求的 10^{-4} 的衍射效率. 图 5 给出所记录的二值化数据信息页中的第 10 页. 图 6(a)为图 5 中再现像的像素强度统计曲线，由它再利用文献[2]的计算方法可得到该再现的二值化数据信息页全息图的误码率(BER)为 2.8×10^{-4}. 图 6(b)为利用同样方法计算的 20 幅全息图的误码率情况图，对图 6(b)的统计可求出平均误码率为 5.15×10^{-4}. 尽管误码率稍微有点高，但也满足当前高密度全息存储所要求的误码率小于 5×10^{-3} 的要求[9]. 导致误码率稍高的原因是多方面的，既可能有光致聚合物材料自身的原因，也可能有记录光路的原因，还可能有 CCD 探测器的原因，因为这些因素都有可能在全息图的记录过程中引入噪声，我们认为由于角度复用所引起的页间串扰噪声较小，因为按照 3.2 节的描述，我们角度复用的间隔远大于理论要求的角度选择性.



(a)原图像　　(b)再现像　　(c)放大的再现像的一部分

图 5　20 个记录的二值化数据信息页中的第 10 页

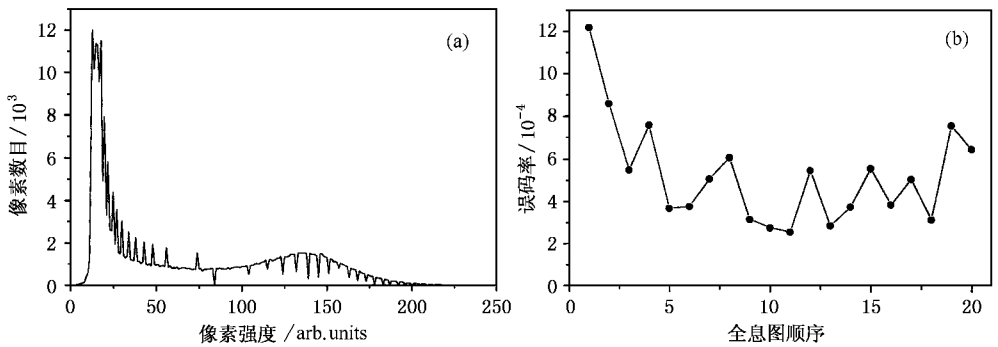


图 6　(a)第 10 个再现全息图的像素强度统计曲线和(b)20 个再现全息图误码率统计

按照上述实验条件,记录时参考光的光斑尺寸为 1mm,可以计算出实际在样品中数字全息存储的体积密度为 0.125GB/cm^3.文献[2]中(5-15)—(5-29)式较详细地推导了透射型角度复用傅里叶变换页面全息存储密度与记录时光路设置、页面像素尺寸、傅里叶透镜焦距及材料厚度等关系,如果页面像素尺寸减小到 10μm,傅里叶透镜的焦距取 5cm,参考光的变化范围为 10°,利用那里的公式可以估算出这种材料潜在的存储密度可以达到 2.7GB/ cm^3,可见这种材料在高密度全息存储方面的应用潜力很大.

4. 结 论

本文合成了一种新型的绿光敏感光致聚合物,制备了该种光致聚合物的全息厚膜样品,对其超高密度全息存储的特性进行了研究,并用角度复用技术在该光致聚合物厚膜样品上存储了 20 个二值化数据信息页,使体全息存储的密度达到 0.125GB/cm^3.结果表明该种光致聚合物具有较高的衍射效率、较大的折射率调制度和动态范围,具有做超高密度体全息存储的价值,但是记录时曝光过程容易引起布拉格角度的偏移,因此在读出时应考虑对布拉格角度偏移的补偿,同时材料的灵敏度偏低,也是极其需要改进的地方.对角度复用在同一个位置记录 20 个二值化数据信息页再现像的统计分析,得到了 5.15×10^{-4} 的平均误码率,完全满足当前高密度全息存储对再现像误码率的要求,从对实验结果的分析可以看到利用该种介质还有可能得到更高的存储密度.

非常感谢上海激光技术研究所唐春明研究员为本文的实验提供振镜.

[1] Gan F X *et al* 1998 *Digital Optical Disk Recording Technique* (Beijing: Science Press) p306 (in Chinese) [干福熹等编著 1998 数字光盘存储技术(北京 科学出版社) 第 306 页]

[2] Tao S Q *et al* 1998 *Optical Holographic Storage* (Beijing: Beijing Polytechnic University Press) p31 (in Chinese) [陶世荃等编著 1998 光全息存储(北京 北京工业大学出版社)第 31 页]

[3] Rong A L and Chen Q 2001 *Physics* **30** 6 (in Chinese) [戎霭伦、陈 强 2001 物理 **30** 6]

[4] Xu Z D *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1091 (in Chinese) [徐则达等 2000 物理学报 **49** 1091]

[5] Rhee U S *et al* 1993 *Opt. Eng.* **32** 1839

[6] Huang M J *et al* 2001 *Acta Photon. Sin.* **31** 246 (in Chinese) [黄明举等 2001 光子学报 **31** 246]

[7] Kogelnik H 1969 *Bell Syst. Techn. J.* **48** 2909

[8] Rhee U S *et al* 1995 *Appl. Opt.* **34** 846

[9] Dhar L *et al* 1998 *Opt. Lett.* **23** 1710

Study on the character of novel green light sensitive high-density digital holographic photopolymer*

Huang Ming-Ju[1)2)] Yao Hua-Wen[1)] Chen Zhong-Yu[1)] Yu Da-Wen[1)] Hou Li-Song[1)] Gan Fu-Xi[1)]

[1)] (*Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 201800, *China*)

[2)] (*Department of Physics, Henan University, Kaifeng* 475001, *China*)

(Received 24 September 2001; revised manuscript received 9 March 2002)

Abstract

The high-density digital holographic recording character of a novel green light sensitive photopolymer was studied. The results showed that the polymer has a high diffraction efficiency, large dynamic range and refractive index modulation. It is fit for high-density holographic recording, but its exposure sensitivity needs to be improved, and the Bragg-mismatch caused by the exposure must be considered during reading. Twenty digital data pages were recorded in the same position of the polymer by means of angular multiplexing method. The recording volume density reaches 0.125GB/cm^3, the average bit error rate reaches 5.15×10^{-4}.

Keywords: photopolymer, high-density digital holographic recording, Bragg-shift

PACC: 4270J, 4280J, 4240M

* Project supported by the New Increasing Point Foundation of Knowledge Creative Program of Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences (Grant No. X000650).