

摘要

光致聚合物是一种用于激光全息存储的新型材料,它具有衍射效率高、制作工艺相对简单、易于保存等优点。国内光致聚合物的研究起步较晚,大多停留在单纯的实验研究上,对其光记录机理的研究较少。本论文的工作重点在于对光致聚合物记录机理的研究,形成相关理论,指导材料记录条件的选择和全息性能优化。

通过对已有的光致聚合物光栅形成扩散模型的分析,找出能够反映光致聚合物的记录机理的基本模型,并分析模型中参数的意义和不同模型适用的范围。在此基础上提出简化的全息光栅形成的扩散模型,对参数值的确定提出新的观点,并且根据模型得出的折射率调制度解析表达式进行数值模拟,分析模型中各参数对折射率调制度饱和值的影响。通过模型中的参数与光强、光栅条纹间距之间的关系,分析如何优化记录条件提高全息光栅的衍射效率。

在模型的建立过程中还考虑到光栅形成过程中两种特殊的现象,即,暗增长和均匀后曝光。根据扩散模型可以得出这两种现象所对应的折射率调制度解析表达式,通过对全息曝光,暗增长、均匀后曝光三种记录方式的数值模型,可比较出这三种记录方式在曝光光强不同的情况下对折射率调制度饱和值的影响是不同的,光强适中,则全息曝光会达到的折射率调制度饱和值最高;如果曝光光强过高,则未饱和时采用暗增长的记录方式会获得更高的折射率调制度饱和值,而均匀后曝光会加快达到饱和的进程。因此我们应该根据不同需要选择合适的记录方式。

在对光致聚合物光栅形成机理理论研究的基础上,设计了相关实验对理论结果进行验证。实验所用材料是我们自主研发的新型光致聚合物材料。实验结果与理论模型很好的符合,说明简化的全息光栅形成的扩散模型适用于我们的材料。通过实验曲线可以拟合出模型中的参数值,通过参数值与材料组分的关系,分析材料组分对材料全息性能的影响,从而指导材料的制备。

实验还进一步研究了暗增长对全息记录过程的影响,根据暗增长过程中单体暗扩散的思想设计并实施了非连续曝光实验。实验结果表明非连续曝光比连续曝光在相同记录条件下会获得更高的衍射效率。进一步在同一光强下分别采用全息曝光、暗增长和均匀后曝光三种方式记录全息光栅,实验结果表明 2 mW/cm^2 的曝光光强适于此种材料,应用全息曝光的方式可以获得最高的衍射效率饱和值。

关键词 全息存储; 光致聚合物; 全息光栅; 扩散; 暗增长

Abstract

Photopolymer is a new material for holographic storage; it has a number of compelling properties such as high diffraction efficiency, relatively simple fabrication process, and long persistence. So far, the researches on photopolymer in our country involve mainly in experimental investigations, and only a few studies on recording mechanism have been done. The key work in this thesis is theoretically investigating the recording mechanism of photopolymer, in order to guide the optimization of recording conditions and the material components.

Previous diffusion models of grating formation in photopolymer were investigated to find the basic model that can reflect the recording mechanism of photopolymer, and the signification of parameters in the model. The applicable range of different models was investigated too. Based on the first harmonic diffusion model, a simplified diffusion model specifying the formation of holographic grating has been proposed in this thesis. Numerical simulations with the analytical expression of the refractive-index modulation according to the diffusion model have been done, showing the effects of each parameter in the model on the saturated refractive-index modulation of photopolymer gratings. The methods to enhance the diffraction efficiency of holographic gratings by optimize the recording conditions have been discussed based on the relation among the parameters in the model and recording intensity and fringe spacing.

Two special phenomena, dark enhancement and uniform post-exposure, were considered as a part of the diffusion model. The analytical expressions of the refractive-index modulation to these phenomena were induced by the diffusion model. The numerical simulations to the three recording modes (holographic exposure, dark enhancement and uniform post-exposure) have been conducted, and the results indicate that the effects of these three recording modes on saturated refractive-index modulation are different, which are also effected by the exposure intensity. If the exposure intensity is moderate, the highest saturated refractive-index modulation can be got by holographic exposure. However, if the exposure intensity is too high, the saturated refractive-index modulation can be got by dark enhancement before the refractive-index modulation reaches saturation, and the uniform post-exposure makes the saturation course fast. It is possible to choose a suitable recording mode according to one's demand.

The experiments were designed and conducted to validate the theoretical results. The material in experiments was a novel photopolymer invented by our group. The experimental results agreed well with theoretical predictions. This indicates that the simplified diffusion model of the formation of holographic grating suits to our photopolymer material. The parameters in the model can be got by fitting experimental data with the model, and the effects of material components on holographic performances have been investigated which provides helpful suggestions for the development of the material.

The effects of dark enhancement on the holographic recording course were also investigated by experiments. Experiments of non-continuous holographic exposure were designed and conducted based on the dark diffusion of monomers in dark enhancement. The experimental result indicated that the diffraction efficiency of a non-continuously exposed grating is higher than that of continuously exposed one in the same recording condition. Finally, we recorded holographic gratings with three recording modes (holographic exposure, dark enhancement and uniform post-exposure) with the same exposure intensity. The experimental results indicated that the exposure intensity 2 mW/cm^2 is suitable to this material, and the highest saturated diffraction efficiency was got by holographic exposure mode.

Key words holographic storage; photopolymer; holographic grating; diffusion; dark enhancement

独创性声明

本人声明所提交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得北京工业大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名： 张杨 日期： 2008.6.2

关于论文使用授权的说明

本人完全了解北京工业大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签名： 张杨 导师签名： 陶世荃 日期： 2008.6.2

第1章 绪论

1.1 课题背景及研究目的和意义

基于超大容量、超高速信息存储与处理技术的快速发展,以光存储为基础的激光三维全息存储,因其具有高存储容量,非常高的数据传输速率以及高的冗余度等优点,使其成为最有可能率先实现的海量高速光学信息存储技术,具有广阔的应用前景。激光三维全息存储技术是采用激光干涉原理将数据记录到存储介质上。在同样12cm光盘上,使用全息技术存储容量可提升到1TB,这将是目前DVD标准容量(4.7GB)的200倍。而且在数据传输率方面,也将到达1GB/s,远高于现有的硬盘水平,是目前DVD最高速度(16X,约22MB/s)的40倍^[1]。激光光全息存储不同于磁盘和CD-ROM采取一次一位的存取方式,而是数据整页存储、整页读出,很好地解决了串行数据传输的“瓶颈”问题,再加之声光、电光、磁光偏转器件的发展可使寻址速度大大提高,从而能进一步加快体全息数据存储的读取速度^[1]。

激光全息存储技术实用化的关键之一是找到合适的,具有良好性能的存储材料。现有的光全息记录材料主要包括如卤化银、重铬酸盐明胶、光致变色材料、光折变晶体、光致聚合物材料等。在以往研究的材料中,卤化银乳胶、重铬酸盐明胶(DCG)是成熟的全息记录材料,但它们都存在难以克服的缺点,如卤化银的不可克服的随机散射颗粒噪声;DCG复杂的湿化学处理过程,较低的感光度和遇湿气或热作用抵抗性差等缺点^[2]。铌酸锂晶体(LiNbO₃)为代表的光折变晶体有很高的衍射效率和动态范围,可擦写还可固定,但其灵敏度较低、晶体的响应波长不易选择,存在散射噪声、掺杂浓度不易控制,生产周期长,在实际中很难得到尺寸较大和光学质量非常好的晶体。

光致聚合物材料是一种新型的光全息存储材料,相对于传统的光全息存储材料具有高感光灵敏度、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^[2]。光致聚合物材料制备工艺相对简单,可依据需要灵活调整组分,如通过掺入不同的光敏剂选择工作波长,实现蓝、绿光等短波长记录,提高记录密度;还可通过选择单体成分提高衍射效率,增大动态范围,增加存储密度和容量。光致聚合物的另一优点是成本低廉,更适宜市场推广^[3-4]。所以光致聚合物以其优良的性能及简单的制备工艺,必将成为新一代光全息存储的主体材料。近年来国外光致聚合物材料的研发进展较为迅速,但是我国在光致聚合物材料领域的研究起步较晚,对光致聚合物材料的全息存储性能研究还不够深入。而目前国外报导的全息存储用

光致聚合物材料均为专利技术，其高性能光致聚合物全息材料对我国又严密封锁，所以开发自主知识产权的光致聚合物材料，对我国信息产业的发展有重要的意义。

自主开发光致聚合物材料的一个关键环节是对材料性能的测试，以及根据测试结果采取相应的改进措施。而目前国内光致聚合物的性能分析还以实验测量为主^[5-7]，缺乏与记录机制相结合的理论指导。所以首先要明确材料的记录机理，形成较为完善的理论，并在理论指导下设计相应实验对材料进行测试，这样才能有效地指导材料制备、优化记录条件，提高材料性能。本课题旨在通过理论与实验相结合的方法，研究光致聚合物中全息光栅形成的记录机理，即在了解光致聚合物材料组成、信息记录机制基础上，应用数学方法建立适合自主研制的光致聚合物中体光栅形成的动态模型，并应用数值模拟的方法分析不同的记录条件对光致聚合物性能的影响，以及全息光栅形成过程中出现的各种特殊现象等。在理论分析基础上设计相应实验对理论进行验证和完善，以形成对光致聚合物中全息光栅形成机理的深入认识，从而达到提高材料性能，优化记录条件的目的。这对于自主研发新型的光致聚合物材料将有一定的意义。

1.2 国内外研究现状

近年来，国外对全息存储技术的研究已向应用领域发展。2002年的NAB2002会议上，美国InPhase公司展示了使用全息记录媒体的播放系统——Tapestry，记录容量达到100GB，可以容纳30分钟的非压缩数字HDTV视频内容，数据传输速率为160Mbits/s。同年10月美国Aprilis公司公布了大容量、高性能的全息存储介质，可在直径120mm的标准盘片上实现200GB的存储容量和200MB/s的读出速率。与此同时，另外一家在全息光存储领域做出重要工作的公司——日本Optware公司也曾取得过重要的成果。并在2004年的“ODS 2004”上首次展示了使用全息光盘的记录播放装置和相应光学头等^[8]

2006年3月，美国的InPhase公司宣布成功进行了每平方英寸存储密度达515GB的全息光存储演示，这相当于硬盘领域300GB/平方英寸的记录，而目前使用垂直记录的最高磁记录密度是170GB/平方英寸。并宣布其第一代产品将提供300GB的容量和20MB/s的传输率，在此之后将陆续推出800GB至1.6TB的新产品。此次的演示意味着1.6TB的容量指日可待（515GB/平方英寸，按12CM光盘计算，约合1TB的容量）。截止到2007年上半年，该公司的13cm直径300GB大容量全息光盘和记录装置实现量产供货，并且已经赢得多家大型企业和政府客户，包括洛克·马丁、时代华纳旗下的Turner Broadcasting、美国地质调查局，德意志银行、欧洲航天局、西门子医疗、大众汽车等都有意采纳这种新技术。美国调查公司IDC预测2010年企业用存档市场的10%将被全息介质占领，全息介

质单位容量的成本在数年内将降到磁带介质以下,并将逐渐取代磁带介质^[9]。

国外较早致力于研发用于全息存储的光致聚合物材料的公司包括 DuPont 公司, Polaroid 公司, Canon 公司等。其中, DuPont 公司的光致聚合物材料的开发一直走在世界的前列, DuPont 公司系统开发了光聚合型光全息记录材料,推出了 HRF 系列和 OmniDex 系列产品,具有灵敏度高,光谱响应宽,全息光学性能好,贮存期长,光学干法加工和加工宽容度大等特点^[10]。虽然传统的光致聚合物材料在材料性能和制备工艺上与其它全息材料相比有所突破,但记录过程材料收缩仍是一个令人头疼的问题。为了克服光致聚合物的收缩特性,许多科学家致力于开发具有无收缩特性的新型光聚合物材料,或采取新方法以克服收缩对光存储所带来的不利因素。菲醌掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯由于在固化后体积不收缩,所以引起了 Steckman 等人的兴趣^[11-13]。Wang 和 Esener 从另一个角度考虑,荧光探测而非折射率调制的数字读出,因而可以较少地考虑收缩^[14]。Schnoes 等采用了将光聚合物填充于纳米孔玻璃中的方法得到一种体积稳定的材料^[15]。

对于光致聚合物记录机理的研究大多是以 DuPont 公司的材料为实验基础的。Uh-Sock Rhee 等在 1995 年研究了 DuPont 公司的 HRF-150 光致聚合物的全息记录动力学,他们用 514.5nm 波长的 Ar⁺激光器做记录光源,632.8nm 的 He-Ne 激光器为探测光源,从实验角度研究了光栅形成过程中曝光强度对衍射效率的影响,提出曝光强度过低会导致光栅衍射效率缓慢单调递增,而曝光强度过高,会使衍射效率在较低值处达到饱和,并迅速下降,所以全息记录中要选择合适的曝光强度^[16]。20 世纪七十年代, W. S. Colburn 等人以 DuPont 公司的光致聚合物为研究对象,分析光致聚合物的体光栅的形成过程,提出扩散机制的存在,并指出在相干光作用下,单体从“暗区”向“明区”扩散^[17]。接着 Wopschall 等人设扩散系数是平均聚合率的函数,并根据扩散与聚合的关系测定了该材料的扩散系数,其值 10^{-7} — 10^{-12} cm²/s 之间^[18]。九十年代 Adhami 等应用反向差分的方法求解包含扩散系数的光聚合反应非线性方程,得到干涉区域单体和聚合物的浓度分布^[19]。虽然早期的研究并没有建立起一个能够描述光栅形成动力学过程的模型,但他们的工作为光致聚合物中光栅形成的机理研究指出了方向。

九十年代以后,逐渐建立起描述光致聚合物中光栅形成动力学过程的模型,这使光致聚合物记录机理的研究由定性转为定量^[20-29]。大多数模型的建立都是以光致聚合物中单体的扩散理论为基础的,从光栅形成中单体的浓度变化与聚合、扩散过程的关系角度建立方程。在特定条件下可以求解得出单体浓度和折射率调制的解析式,使问题的研究更深入,并且可以通过数值模拟分析材料组份、记录条件等对全息光栅性能的影响。

国内光致聚合物的研发起步较晚,目前国内研制光致聚合物的单位主要有上海光机所^[30-34],中科院理化所^[35]、清华大学^[36]和北京工业大学^[37-39]。其中上海光

机所研制的光致聚合物材料，单幅衍射效率可达 55%^[34]。我们实验所采用是中科院理化所研制的新型蓝绿双敏光致聚合物，其具有衍射效率高（可达 60%以上）、抗收缩等特点^[40]。目前国内光致聚合物材料还处于不断改进和完善的阶段，各项性能指标还有待提高，但单纯的实验研究具有一定的盲目性，只有在详细分析其记录机理的基础上才能明确影响材料性能的因素，所以理论研究尤显其必要性。

1.3 课题来源及论文主要内容

本课题来源于国家自然科学基金资助项目和北京市自然科学基金资助项目“新型光致聚合物材料及其全息存储的研究”，与中国科学院理化技术研究所合作，对他们提供的样片进行全息性能的研究及评价，力求研制出具有自主知识产权的新型光致聚合物全息存储材料。

对于一种新型的光全息存储材料，研究其全息性能和光信息存储的机理是十分重要的，而目前光致聚合物的研究国内报道中，主要是从实验角度评价其性能，缺乏与之相应的理论指导。本课题针对自主研制的材料，从理论上分析研究光致聚合物的记录机理，并通过实验验证，形成对光致聚合物中全息光栅的形成机理的深入认识。从而指导材料的制备，以及在不同要求下筛选出光致聚合物的最佳记录条件。

本文内容共包括六章，第一章为绪论。

第二、三章是本论文工作的理论基础部分，其中第二章介绍了体全息存储基本理论，包括体光栅的记录和再现，Kogelnic 耦合波理论，以及由耦合波理论导出的透射体全息图的衍射效率和选择角，还介绍了全息存储材料的性能评价体系。第三章详细说明了光致聚合物的组成和记录机理，介绍了光致聚合物的种类，以及组成材料的各组分的作用，并分析了不同类型光聚合的特点。本章还重点介绍了已有的光致聚合物中光栅形成过程的典型理论模型。

从第四章起是本课题的主体工作。第四章重点介绍本文实验材料——新型蓝绿敏光致聚合物。并根据材料全息记录原理建立全息光栅形成的扩散模型。通过模型得出能够反映材料性能的物理量的解析式，并应用数值模拟的方法从不同角度分析模型中各参量对材料全息性能的影响。在这一章还介绍了光致聚合物全息记录过程中出现的暗增长现象和均匀后曝光，应用模型分析二者对折射率调制度的影响，并在第五章的实验部分对其验证。

第五章是从实验角度对理论模型得出的结论以及数值模拟的结果进行验证，通过实验现象深入分析光致聚合物中光栅形成过程，并根据材料在记录过程反映出的特点改进记录方法，提高材料的全息性能。

最后是总结本论文研究所取得的成果，并提出今后的研究方向。

第2章 全息存储基本理论

2.1 全息存储基本原理

全息存储是光致聚合物记录材料的主要应用方向,所以我们首先要了解全息存储的基本原理。

2.1.1 体全息记录和再现

夹角为 2θ 的两平面波入射到厚度为 d 的记录介质内,在其内部干涉形成如图 2-1 所示的三维光栅^[2],图 2-1(a)为光栅记录的示意图,图中 K 为光栅矢量, ϕ 为光栅矢量与 z 轴的夹角, Λ 为光栅条纹面的间距, θ_1 和 θ_2 分别是参考光和物光在介质内与 z 轴的夹角。图 2-1(b)为再现时的示意图,再现光为原记录光波长,采用原光路再现。图中 θ 为布拉格角。 θ_r 为再现光在介质内部与 z 轴的夹角。 θ_s 为衍射光与 z 轴的夹角。

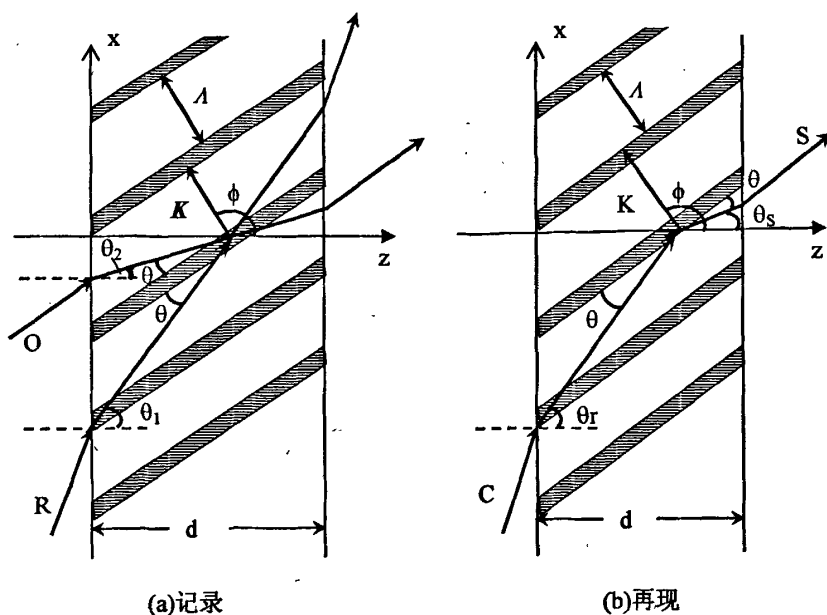


图 2-1 体光栅的记录和再现

Fig. 2-1 Recording and reconstruction of volume grating

按照三维光栅的衍射理论,为使衍射光振幅达到最大,再现光波长 λ 、布拉格角 θ 及条纹面的间距 Λ 三者之间必须满足布拉格定律,即:

$$2\Lambda \sin\theta = \lambda \quad (2-1)$$

体全息图的一个优点是能够抑制不需要的衍射级。当在布拉格角附近一个很小的范围内再现时,仅有一个有效的衍射级。为便于分析,我们以透射光栅为例,

引入 k 矢量圆来分析体全息图满足布拉格条件下的再现过程, 如图 2-2 所示。

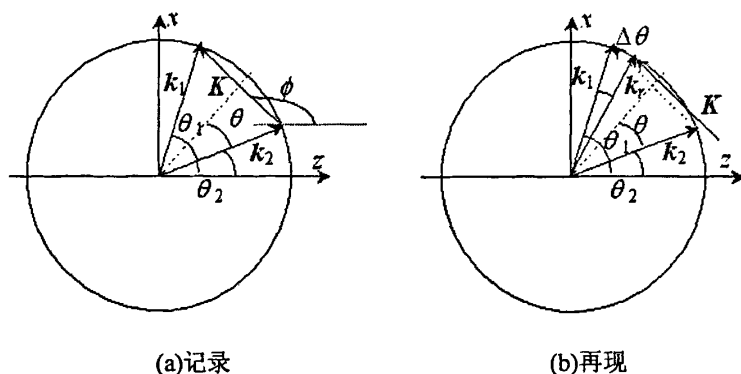


图 2-2 透射体光栅的 k 矢量图

Fig. 2-2 the k diagrammatic sketch of transmissive volume grating,

(a) recording (b)reproduction

图 2-2(a) 为光栅的记录示意图^[2], 其中, 矢量 k_1 、 k_2 为记录光的波矢, 其大小为 $k = 2\pi/\lambda$, 如果记录介质是均匀且各向同性的, 则所形成的干涉条纹面将平分两光束间的夹角 $(\theta_1 - \theta_2)$, 这样, 布拉格角 $\theta = (\theta_1 - \theta_2)/2$ 。图中 K 为光栅矢量, k_1 、 k_2 与 K 构成封闭的三角形。当用光波 k_r 在满足布拉格条件 $(\theta_r = \theta_1)$ 下再现该全息图时, 如图 2-2(a), 衍射光波即为原物光波, 此时衍射效率最大。当再现光波偏离布拉格角入射 $(\theta_r = \theta_1 + \Delta\theta)$, 偏角为 $\Delta\theta$ 如图 2-2(b), 这时 k_r 、 K 与 k_2 构不成一个封闭的三角形, 不满足布拉格条件, 衍射效率将随 $\Delta\theta$ 的增大迅速下降。

已知光栅矢量的大小为 $K = 2\pi/\Lambda$, 由图 2-2(a) 可知 $K = k \sin\theta$, 再由光的波矢大小 $k = 2\pi/\lambda$ 我们可以得出布拉格定律 (2-1) 式。由布拉格定律可知, 当再现光波的波长和光栅间距已被确定, 则再现光的入射角便唯一确定, 这就是体全息图的角度选择性; 如果再现光的入射角和光栅间距已确定, 则再现光的波长便唯一确定, 这是体全息图的波长选择性。

2.1.2 耦合波理论

1969 年, Kogelnik 就提出了著名的体全息耦合波理论^[41], 对体全息光栅进行定量分析。从麦克斯韦电磁场方程组出发, 并根据静态光栅对记录介质的电学或光学常量调制的作用, 得出耦合波方程:

$$\frac{dE_r}{dz} + \frac{\alpha}{\cos\theta_r} E_r = -j \frac{\kappa}{\cos\theta_r} E_s \quad (2-2a)$$

$$\frac{dE_s}{dz} + \frac{\alpha + j\delta}{\cos\theta_s} E_s = -j \frac{\kappa}{\cos\theta_s} E_r \quad (2-2b)$$

式中, α 是记录介质的吸收系数; θ_r 与 θ_s 分别为再现光和衍射光与 z 轴所夹的角度, 如图 2-1, κ 为耦合常数。 δ 是由于照明光波不满足布拉格条件而产生的相位失配。当偏离布拉格角 θ_0 和布拉格波长 λ_0 的偏移量分别为 $\Delta\theta$ 和 $\Delta\lambda$ 时, 相位失配因子可表示为:

$$\delta = \Delta\theta K \sin(\phi - \theta_0) - \Delta\lambda K^2 / 4\pi n \quad (2-3)$$

式中, n 为介质折射率, ϕ 为光栅的倾斜角, θ_0 为再现光满足布拉格条件时的入射角。

从耦合波方程(2-2)式我们可以看出衍射过程的物理本质。光波振幅沿着 z 的改变是由于介质的吸收(αE_r 和 αE_s) 或者一个光波对另一个光波的耦合(κE_s 和 κE_r) 而引起的, 耦合常数 κ 描述了照明光波和衍射光波之间耦合的强弱, 其值越大, 耦合越强烈。当 $\kappa = 0$ 时, 没有耦合, 也就没有衍射。对于偏离布拉格条件的情况, 照明光波和衍射光波不再同步, 耦合强度减弱, 相位失配因子增大, 使衍射光波的振幅逐渐减小, 以致为零。

2.1.3 透射体全息图的衍射效率

求解耦合波方程可得透射体全息图的衍射效率。对于无吸收透射位相光栅, 衍射光波的改变仅由折射率的空间变化而产生。这时光栅的衍射效率为:

$$\eta = \frac{\sin^2(\nu^2 + \xi^2)^{\frac{1}{2}}}{1 + (\xi/\nu)^2} \quad (2-4)$$

其中参数 ν 是光栅强度:

$$\nu = \frac{\pi \Delta n d}{\lambda (\cos\theta_r, \cos\theta_s)^{\frac{1}{2}}} \quad (2-5)$$

式中 Δn 为折射率的空间调制幅度, d 为记录介质的厚度。(2-4) 式中的 ξ 是布拉格失配量:

$$\xi = \frac{\delta d}{2 \cos\theta_s} \quad (2-6)$$

当读出光满足布拉格条件入射时, $\xi = 0$, 此时衍射效率为

$$\eta_0 = \sin^2 \nu \quad (2-7)$$

结合(2-5)式可知, 在布拉格角入射时, 衍射效率将随介质的厚度 d 及其折射率的空间调制幅度 Δn 的增加而增加, 当调制参量 $\nu = \pi/2$ 时, $\eta_0 = 100\%$ 。

2.1.4 透射体全息图的选择角

根据式 (2-4), 可以给出无吸收透射位相全息图归一化的衍射效率 η/η_0 随布拉格失配参量 ξ 的变化曲线, 如图 2-3。可以看出, 当 $\xi = 0$ 时, 衍射效率最大,

随着 $|\xi|$ 的增大,衍射效率迅速下降。设再现波长与记录波长相同($\Delta\lambda=0$),则 ξ 完全由再现角度的改变 $\Delta\theta$ 而引起。通常我们将对应着 $\eta-\xi$ 曲线主瓣全宽度的角度改变定义为水平选择角,用 $\Delta\Theta$ ($\Delta\Theta=2\Delta\theta$)表示。

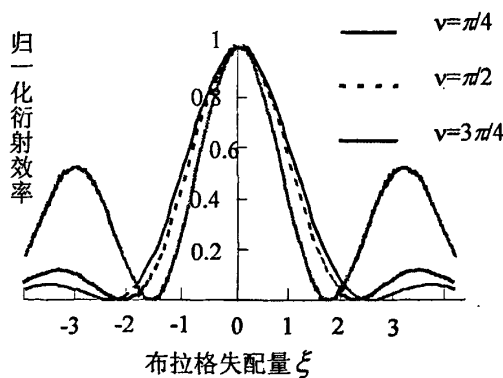


图 2-3 无吸收透射光栅衍射效率随布拉格失配量的关系曲线

Fig. 2-3 Diffraction efficiency versus Bragg mismatch in lossless grating

从透射光栅衍射效率公式(2-4)可以看出,当 $\nu^2 + \xi^2 = \pi^2$ 时,衍射效率为0,结合(2-3)、(2-6)式可以导出透射光栅的水平选择角:

$$\Delta\Theta = 2\Delta\theta = -\frac{2(\pi^2 - \nu^2)^{\frac{1}{2}} \lambda_a}{\pi m d} \cdot \frac{\cos\theta_s}{|\sin(2\varphi)|} \quad (2-8)$$

其中 $2\varphi = (\theta_r - \theta_s)$,是记录时物光和参考光之间的夹角, λ_a 是空气中的波长。式中各角度均为记录介质内的值。

当 $\theta_r = -\theta_s$ 时,即两写入光束对称入射,形成非倾斜光栅,则:

$$\Delta\Theta = \frac{(\pi^2 - \nu^2)^{\frac{1}{2}} \lambda_a}{\pi m d |\sin\theta_r|} \quad (2-9)$$

弱耦合条件下($\nu \ll \pi$), (2-9)可以写成:

$$\Delta\Theta = \frac{2\lambda_a \cos\theta_s}{n d \sin 2\Phi} \quad (2-10)$$

其中 2Φ 是在透射记录方式下为两束入射光的夹角。

选择角的大小决定了角度复用时参考光的角度间隔,因此与材料的全息存储密度密切相关,选择角越小,角度选择性越好,材料的存储密度越大。

2.2 全息存储材料的性能评价体系

全息图的质量在很大程度上取决于感光材料的特性。理想的全息记录材料应具有高的分辨率、较高的感光灵敏度、较宽的光谱范围、低噪声和高衍射效率，并且可重复使用、保存时间长和价格低。本节给出用于评价全息存储材料主要性能指标。

(1) 衍射效率 (η)

材料所能达到的最大衍射效率是衡量一种材料有无体全息存储潜力的重要因素。衍射效率定义为全息图衍射成像的光通量与再现用照明光的总光通量之比。实验中我们定义衍射效率为：

$$\eta = \frac{I_d}{I_i - I_r} \quad (2-11)$$

其中： I_d 表示衍射光， I_i 表示再现光， I_r 表示再现光在记录介质表面的反射光。

理论上随着曝光时间的增加，光栅调制参量 v 增大，衍射效率增大，直到 $v=\pi/2$ ，这时衍射效率达100%。但实际由于散射噪音等因素的影响，在光栅的调制参量 v 还未达到 $\pi/2$ 之前，材料内部的散射噪音形成的光栅逐渐将目标光栅淹没，所以在衍射效率还未达到100%之前，记录曲线已经开始下降。

光致聚合物的光栅形成过程是单体由于光聚合反应与扩散运动带来的单体浓度的重新分布，随着单体转变为聚合物，自由单体的浓度降低，当自由单体完全被聚合，扩散过程停止，衍射效率达到饱和。光致聚合物的典型衍射效率与记录时间的关系曲线如图2-4所示。

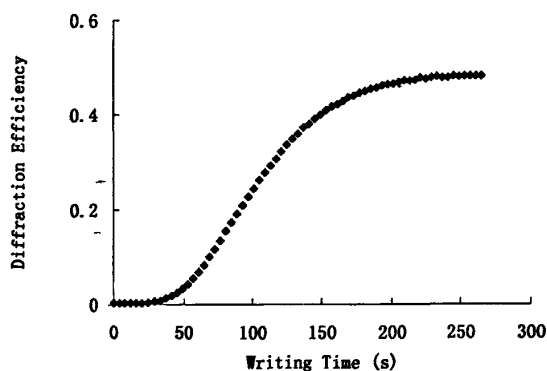


图 2-4 全息光栅衍射效率与时间的关系曲线

Fig. 2-4 Diffraction efficiency versus time during holographic grating formation

(2) 灵敏度 (S)

灵敏度指材料受到光照后，其响应的灵敏程度，是直接影响到全息存储器的写入速度及写入过程能耗的一个重要性能指标。灵敏度的定义为单位曝光量下，单位厚度的材料在记录初始时衍射效率平方根随时间的增长率，其定义式为

(2-12) 式。符号为 S ，单位：cm/mJ。

$$S = \frac{d\sqrt{\eta}}{dt} \Big|_{t=0} / (I \cdot d) \quad (2-12)$$

式中 I ：记录时曝光总强度， d ：材料厚度。

通常在记录初始时刻的灵敏度变化较大，随着记录达到饱和灵敏度降为零。灵敏度曲线可以从测定的曝光曲线中得到，与图 2-4 衍射效率曲线相应的灵敏度曲线如图 2-5 所示。

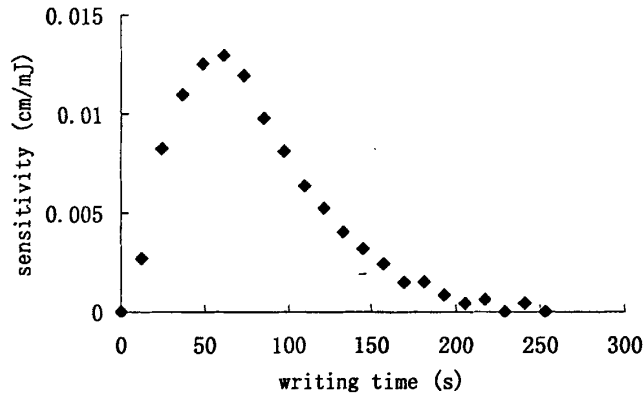


图 2-5 全息光栅的灵敏度与时间关系曲线

Fig. 2-5 sensitivity versus time during holographic grating formation

由图 2-5 可以看出，在记录初始阶段，灵敏度有一个快速的上升过程，实验中我们可以比较材料的初始灵敏度和最高灵敏度，亦可以比较不同材料在衍射效率达到 $1/e^2$ 时刻的灵敏度。

(3) 选择角 ($\Delta\theta$)

选择角是影响到角度复用度的关键因素，是影响材料存储容量的一个关键参数，选择角越小，可达到复用密度越高。实验上可以通过改变再现照明光束的入射角，在布拉格角附近扫描读出记录光栅，得到读出曲线。取读出曲线峰值两侧第一个衍射极小值之间的角度间隔(主瓣全宽度)为该材料的选择角，如图 2-6(a)。实际测量中可能扫不到峰值两侧的衍射极小值，我们取最高衍射效率(峰值减本底噪音)的 1/10 处的角宽度作为选择角，即 10dB 线所对应的角宽，如图 2-6(b)。

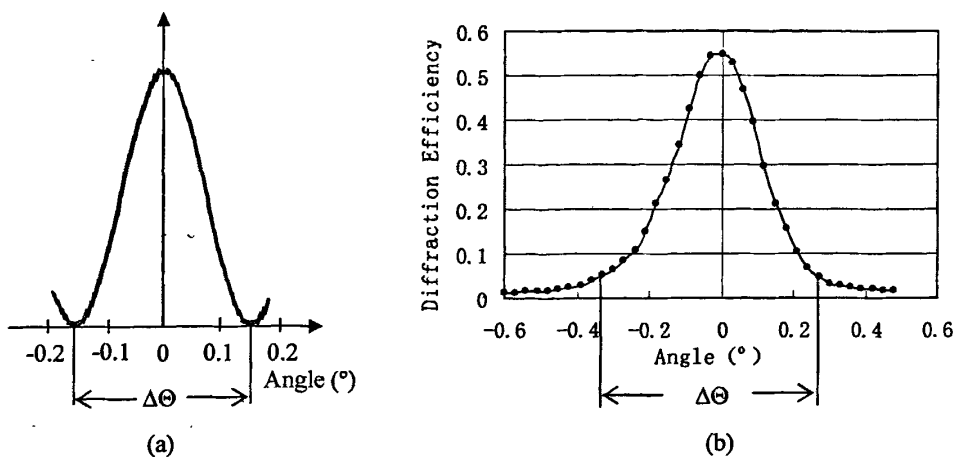


图 2-6 材料选择角的确定: (a)理论 (b)实验

Fig. 2-6 Theoretical (a) and experimental (b) determination of selective angle of the material

我们实验所用光致聚合物材料内部噪音较大,记录强光栅后已经形成较强的噪音光栅,读出时会将噪音光栅一起读出,从而使得读出的选择角比按(2-10)式确定的理论值大很多。

(4) 最大折射率调制度 (Δn_{sat})

光聚物材料的最大折射率调制度是材料全息存储最原始的参量,指的是当光照时间与响应时间相比为足够长时所达到的折射率变化。当再现光满足布拉格条件时,由衍射效率公式(2-7)和光栅强度公式(2-5),我们可以得到折射率调制度与衍射效率的关系:

$$\Delta n = \frac{\arcsin \sqrt{\eta} \cdot \lambda (\cos \theta_i, \cos \theta_s)^{\frac{1}{2}}}{\pi \cdot d} \quad (2-13)$$

根据光栅写入过程中的最大衍射效率 η_{sat} , 得饱和光栅强度 v_{sat} 和最大折射率调制度 Δn_{sat} 。式中 d 为材料厚度。

(5) 动态范围 ($M^\#$)

动态范围是人们为了考察材料高密度全息存储的能力而定义的参量,用 $M^\#$ 表示。它反映了全息存储材料的存储潜力,是影响存储容量的一个重要因素。其定义是:

$$M^\# = M \eta^{\frac{1}{2}} \quad (2-14)$$

式中, M 是在等衍射效率条件下同一个记录位置所记录的全息图数, η 是最终每一个全息图的衍射效率。

在弱耦合条件下,光栅强度:

$$v = \sqrt{\eta} \quad (2-15)$$

可以看到动态范围 $M^{\#}$ 就是 M 个全息图的光栅强度之和:

$$M^{\#} = \sum_{i=1}^M v_i \quad (2-16)$$

由于光致聚合物材料中全息记录机理的复杂性,目前尚无动态范围与材料参量关系的显性表达式,我们采取实验测量方法来确定材料的动态范围:在同一体积内采用角度复用 M 个全息图,测量出每个全息图的光栅强度 v_i 。根据 (2-16) 式,将这 M 个全息图的光栅强度累计即是该材料的有效动态范围。

(6) 散射噪声

散射噪声是全息记录材料的一个普遍性问题,材料中的任何缺陷都会使光散射成球面波,这些散射波与初始的入射波相干涉形成噪音光栅。评价材料的散射噪声,包括三方面的内容:噪声建立的时间特性、噪声的空间分布、以及噪声引起图像质量的下降。

2.3 本章小结

本章介绍了体全息存储的基本理论,包括体光栅的记录和再现过程,并应用矢量圆的方法分析了体光栅的记录和再现过程所满足的布拉格条件;还介绍了 Kogelnic 耦合波理论,及由此导出的透射体全息图的衍射效率和选择角。在本章中还全面介绍了评价材料全息性能的主要指标,以及相对于光致聚合物来说,各项性能指标的具体特点。

第3章 光致聚合物的组成和记录机理

3.1 光致聚合物的组成

光聚合型全息材料可分为固相型和液相型两大类。固相型主要包含成膜树脂、活性单体、光引发剂、光敏剂（必要时加入链转移剂）、增塑剂、消泡剂、分散剂等；液相型主要包含活性单体和光引发剂，往往加入增感剂使光谱响应范围红移^[10]。

光引发剂是一种吸收光能而分解生成活性种子(自由基、阳离子、阴离子)，从而引发单体或感光性高分子聚合的化合物。

光敏剂（或称增感剂）严格地说与光引发剂概念不同，它能吸收光能，并将其激发态的能量通过能量转移或电子转移给引发剂，使它形成活性种子，引发单体或感光性高分子聚合，它起光增感或光催化作用以提高光聚合速度。材料的灵敏度主要取决于光敏剂，可以通过掺入不同的光敏剂选择工作波长，提高材料的灵敏度。

单体是光致聚合物的基本单元，一般在自由基或离子的引发作用下产生聚合反应，是光致聚合物必需的组成部分，通常带有光聚合性基团，常见的有丙烯酰基（丙烯酰基就包括丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯酰胺等）、甲基丙烯酰基环氧基等等，其中丙烯酰基反应活性高，聚合性质较好，因此使用最多。单体与成膜树脂的匹配，单体的组合、单体的结构、官能团数和折射率对全息特性如衍射效率、灵敏度、机械物理性能等有很大的影响。常见的单体材料有：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酰胺等。

成膜树脂是固相型光致聚合物不可缺少的组成部分，它对液体单体起支撑作用，易于成型并获得干膜型全息感光材料。它对光致聚合物材料的机械物理性能、衍射效率和灵敏度影响较大。常用的成膜树脂有：明胶、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩甲（乙、丁）醛、纤维素乙酸丁酸酯、聚苯乙烯、聚乙烯吡啶、环氧树脂等。

增塑剂的存在使得在光聚合的后期剩余单体更有效地扩散，这就是折射率调制度增大的原因。常用的增塑剂有：邻苯二甲酸酯，烷基二酸酯等。

3.2 光致聚合物的记录机理

3.2.1 光聚合反应

光聚合是用光化学方法产生自由基或离子引发单体发生聚合的反应。单体可以直接受光激发引起聚合，也可由光引发剂或光敏剂受光作用引发单体聚合，后者又称光敏引发聚合。激光全息记录材料，一般均采用光敏引发聚合。光引发聚

合是光引发剂首先吸收光子跃迁到激发态,在激发态发生光化学反应生成活性种子(自由基或离子),这些活性种子引发单体聚合;光敏引发聚合是光敏剂首先吸收光子跃迁到激发态,在激发态的光敏剂与引发剂之间发生能量转移或电子转换,由引发剂产生活性种子,这种活性种子再引发单体聚合,这两种光聚合都有链锁反应的链增长过程,光反应的量子效率可通过链锁过程得到放大,一般可达到 10^2-10^3 ,因此可获得高灵敏度激光全息记录材料^[10]。

光聚合可分为自由基聚合,阳离子聚合和阴离子聚合,但已获得广泛工业应用的是前二者。

自由基聚合的反应过程大致可分为四个阶段^[42]:第一阶段,光照使引发剂分解产生初始自由基;第二阶段,初始自由基与单体加成,形成单体自由基。这一阶段也称为链引发阶段;第三阶段为链增长阶段,在这一阶段由链引发阶段形成的单体自由基不断加成大量单体分子,构成链增长反应,每加成一次,产生一个新的自由基,其结构与前一自由基大体相同,只不过多一个单体单元;第四阶段为链终止阶段。增长的活性链带有独电子,当两个链自由基相遇时,独电子消失而使链终止。有时也有链转移反应,链转移指在自由基聚合反应过程中,链自由基有可能从单体、引发剂等夺取一个原子而终止,这些失去原子的分子则变为自由基,继续增长。这种把活性种转移给另一分子使反应继续下去,而原来活性种子本身却终止的反应称为链转移反应。链转移的结果可以避免聚合物分子量过高,引起加工成型困难,所以可人为加入链转移剂来调节聚合链的长度。光聚合反应中涉及光物理、光化学和热化学反应三个部分,其主要反应方程式如下:

初始自由基产生:



链引发:



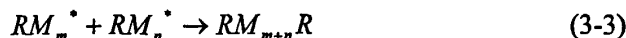
链增长:



.....



链终止:



其中: I —— 光聚合引发剂

M —— 单体

R^\bullet —— 自由基

M^\bullet —— 单体自由基

自由基聚合型光致聚合物反应实例如图 3-1，示例中单体为乙烯系单体。

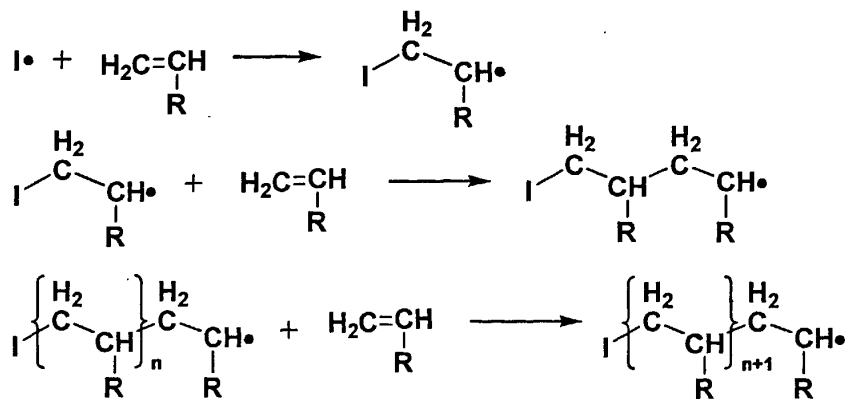


图 3-1 乙烯系单体的自由基聚合示意图

Fig. 3-1 schematic of free radical polymerization of vinyl monomer

自由基聚合的特点是可选择的单体较多、聚合速度快、聚合程度可控、暗反应较少；但聚合收缩大、聚合受氧气影响大。

阳离子聚合型材料的光聚合反应过程如图 3-2 所示。

阳离子光引发剂在光照下发生光化学反应产生可以引发单体聚合的质子，环氧单体在这个质子激发下开始链增长，另一个环氧单体通过阳离子开环的方式被这个激活的单体所加成，形成第三个水合氢离子。聚合链以阳离子开环方式不断加入新的单体，直到遇到系统中的亲核物质，使链反应终止^[43]。

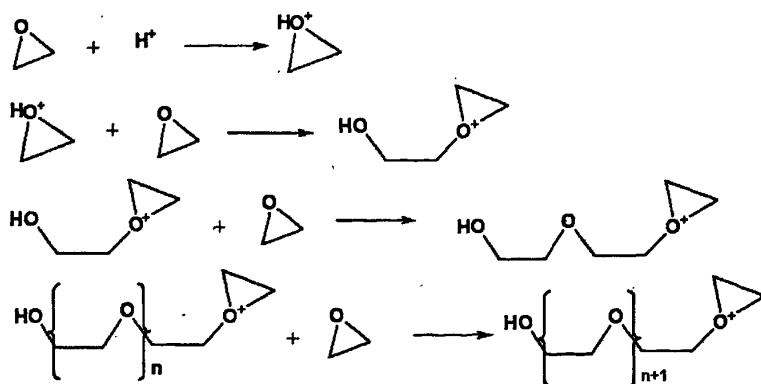


图 3-2 阳离子聚合示意图

Fig. 3-2 schematic of cationic ring-opening polymerization

与光引发自由基聚合相比，阳离子型聚合不受空气中氧气等自由基抑制剂的影响，阳离子聚合一旦被引发，只要光引发剂被足够的分解，移走光源，聚合反

应在黑暗中照常进行，直至所有单体被聚合掉^[44]。所以阳离子型光致聚合物存在较强的暗反应。

3.2.2 光致聚合物中全息光栅的形成过程

光致聚合物材料的全息记录过程如图 3-3 所示：

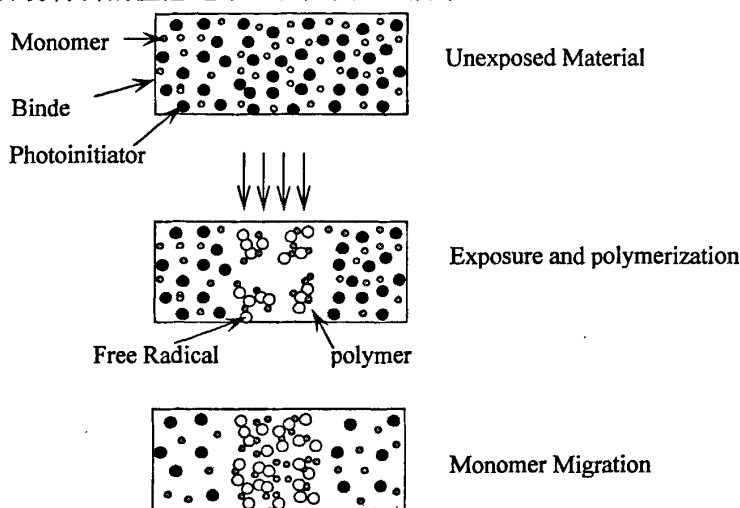


图 3-3 光致聚合物中全息光栅的形成

Fig3-3 Formation of hologram in photopolymers

一般认为在曝光前感光层中的单体和成膜树脂是均匀分布的，全息曝光使形成亮干涉条纹的曝光区的单体开始聚合，并迅速链增长，随着单体转换成高聚物，曝光区的活性单体浓度降低，使得曝光区和未曝光区的活性单体密度形成梯度分布，促使未曝光暗区的活性单体向曝光区扩散。最终使得曝光区的单体浓度大，未曝光区单体浓度低，如果成膜树脂和单体的折射率差别大，就能形成折射率调制，产生全息光栅。激光曝光以后的均匀曝光和后烘都是使单体进一步聚合和扩散，进一步提高曝光区和未曝光区折射率差，从而提高衍射效率和使全息图更稳定。

3.3 光致聚合物中全息光栅形成的扩散模型

随着对光致聚合物记录机理研究的不断深入，应用数学模型的方法分析全息光栅形成的动力学过程，逐渐成为一个新的研究领域。其中比较有代表性的是 G. Zhao 在 1994 年提出的“光致聚合物中光栅形成的扩散模型^[20]”。该模型认为单体的扩散作用是最终光栅形成的主要机制。模型把扩散作用与自由基聚合动力学相结合，认为全息光栅形成过程中，单体浓度的变化是由单体的聚合反应和扩散过程两部分共同作用的结果，据此建立数学方程：

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - F(x,t)u(x,t) \quad (3-4)$$

式中, $u(x,t)$ 为活性单体的浓度, $D(x,t)$ 为扩散系数, $F(x,t)$ 为聚合率。Zhao 认为在相干光作用下, 单体在空间成周期分布, 所以可以把单体浓度 $u(x,t)$ 写成傅里叶级数的形式:

$$u(x,t) = \sum_{i=0}^{\infty} u_i(t) \cos(iKx) \quad (3-5)$$

式中 $K=2\pi/\Lambda$ (Λ 为光栅条纹间距)。由于扩散系数 $D(x,t)$ 的变化由聚合物的分布决定, 而聚合物也是成周期分布的, 所以扩散系数 $D(x,t)$ 也可以写成傅里叶级数的形式,

$$D(x,t) = \sum_{i=0}^{\infty} D_i(t) \cos(iKx) \quad (3-6)$$

设聚合率

$$F(x,t) = F_0[1 + V \cos(Kx)] \quad (3-7)$$

式中 V 为条纹可见度。 $F_0 = \kappa I_0$, κ 为常数。

Zhao 在前面假设的基础上, 将 (3-5), (3-6) 式代入 (3-4) 式, 经分离变量获得一系列微分方程, 然后通过数值模拟分析了在光栅形成过程中单体浓度 $u(x,t)$ 和扩散系数 $D(x,t)$ 的变化。从数值模拟的结果可以看出在光栅形成过程中, 单体浓度起主要变化的是傅里叶级数展开式的前两项, 而扩散系数起主要作用的则是第零级项, 这也是其后的许多研究都把扩散系数看作常数的原因。Zhao 还提出了扩散率与聚合率的比率 R 对光栅形成过程的影响。

$$R = DK^2 / \kappa I_0, \quad (3-8)$$

R 对饱和衍射效率的影响是用数值模拟的方法分析的, 通过数值模拟的结果 Zhao 预测了高的记录光强, 和大的条纹间距将导致低的饱和衍射效率。接下来的实验是在 DuPont HRF-600-10 型光致聚合物材料中进行的, 实验验证了模型的预测。

Zhao 的模型虽然没有得出明确的解析解, 但他提出一个完整的描述光栅形成的动力学模型, 这为其后的研究指明了方向, 在此之后的许多研究都是在此基础上进行的^[23-26]。其中由 Piazzolla 和 Jenkins 提出的“光致聚合物中全息光栅形成的一阶扩散模型^[25]”得出了折射率调制度的解析表达式, 使问题的表达更加清晰。Piazzolla 提出的方程可以写为:

$$\frac{\partial}{\partial t} u(x,t) = -[\kappa(t)I^s(x)u(x,t)] + \left[\frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} u(x,t) \right] \quad (3-9)$$

式中 $u(x,t)$ 表示单体浓度, D 仍表示扩散系数, 显然在方程表示聚合部分,

Piazzolla 引入 $\kappa(t)I^\delta(x)$ 来表示聚合率, 其中 $\kappa(t)$ 为聚合系数,

$$\kappa(t) = \kappa_0 \exp(\varphi I_0^\delta t) \quad (3-10)$$

式中 $\kappa_0 = \kappa(0)$, δ 为光反应数量级, φ 为常数, 二者的值都需要通过实验测定。显然这里聚合系数 $\kappa(t)$ 为随时间的变化量, 并且与记录光强有关。扩散系数 D 在接下来的计算中看作常数。

Piazzolla 首先根据相干的记录光形式给出光强的表示式:

$$I(x) = I_0 [1 + m \cos(Kx)] \quad (3-11)$$

其中 m 为干涉条纹的调制度, K 为光栅矢量的大小。然后根据相干光的形式给出单体浓度的表达式:

$$u(x, t) = u_0(t) - u_1(t) \cos(Kx) \quad (3-12)$$

式中 $u_0(t)$ 为直流项, 代表单体浓度分布的均值, $u_1(t)$ 为一阶量的振幅; 将 (3-11)、

(3-12) 式代入 (3-9) 式, 并设 $u_0(0) = U$ 、 $u_1(0) = 0$, 可解出 $u_0(t)$ 与 $u_1(t)$:

$$u_0(t) = U \exp\{\gamma [1 - \exp(t/\tau)]\} \quad (3-13)$$

$$u_1(t) = \frac{m\delta\gamma\tau_D}{\tau_D + \tau} U (\exp\{\gamma [1 - \exp(t/\tau)]\}) [\exp(t/\tau) - \exp(-t/\tau_D)] \quad (3-14)$$

式中 U 为记录初始单体的浓度, τ_D 为扩散时间常数, $\tau_D = 1/DK^2$; τ 为聚合时间常数, $\tau = 1/\varphi I_0^\delta$; $\gamma = \kappa_0/\varphi$ 。通过在 DuPont HRF-150-38 型材料中进行的实验, 得出 φ 的值为 $0.0032[\text{s}(\text{mW}/\text{cm}^2)^{0.74}]^{-1}$, γ 的值为 1.52。

设光致聚合物中折射率的变化是由单体的扩散引起的, 则:

$$\frac{\partial n}{\partial t}(x, t) = C_n \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial}{\partial x} u(x, t) \quad (3-15)$$

式中, $n(x, t)$ 为光栅的折射率, C_n 为比例系数。将 (3-12) 式代入 (3-15) 式可得折射率的空间调制幅度 Δn (即, 折射率调制度) 随时间的变化率为:

$$\frac{d\Delta n(t)}{dt} = C_n \frac{u_1(t)}{\tau_D} \quad (3-16)$$

通过积分可得出全息光栅的折射率调制度解析式为:

$$\Delta n(t) = \frac{m\tau\Delta n_M}{\tau_D + \tau} (1 - \exp\{\gamma [1 - \exp(t/\tau)]\}) - \frac{\tau_D\gamma}{\tau_D\gamma + \tau} [1 - \exp(-\frac{\tau_D\gamma + \tau}{\tau_D}t)] \quad (3-17)$$

式中 $\Delta n_M = C_n \delta U$ ，为最大折射率调制度。当 $t \rightarrow \infty$ 时，可得饱和折射率调制度：

$$\Delta n_{sat} = \frac{m\tau\Delta n_M}{\tau_D + \tau} \left(1 - \frac{\tau_D\gamma}{\tau_D\gamma + \tau}\right) \quad (3-18)$$

Piazzolla 的模型得出了折射率调制度的解析表达式，在确定表达式中相关的参数以后，就能够得出该材料折射率调制度在光栅形成过程中的增长趋势。通过模型可以模拟折射率随时间、光强、扩散系数等参量的变化趋势，这对于给定光致聚合物材料，如何通过改善记录条件优化其性能有一定的指导作用；由于扩散系数与曝光之初单体的浓度密切相关，所以参考理论曲线可以优化材料制备中单体所占比例。Piazzolla 的一阶扩散模型，相对 Zhao 的模型得出更为直观的结论。实验对模型的验证是在 DuPont HRF-150-38 型材料中进行的。通过实验测得衍射效率与时间的关系曲线来反映折射率调制度的变化。Piazzolla 模型很好地分析光栅形成的动力学过程，但由于模型把聚合系数设为时间的复杂变量，从而引入过多参量，使结果过于复杂，也给参量的确定带来一定困难。在第四章中我们将根据我们实验材料的特点，适当调整相关参数使模型简化。

另一类典型的模型是非定域模型，这类模型考虑到光栅形成过程中的非定域效应。所谓光栅形成中的非定域响应，是指聚合链增长过程中偏离了它最初被激发的位置，使得 x' 处引发的链增长对 x 处有一定影响。非定域模型的建立通常是在定域模型中引入一个反映非定域响应的函数。例如 Sheridan 建立的“光致聚合物中全息记录的非定域响应模型”，引入一个非线性响应函数来表示 x' 处单体的浓度对 x 处被聚合单体数量的影响，并认为时间上的非定域效应是瞬时的，其模型的具体形式为：

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - \int_{-\infty}^{\infty} G(x,x') F(x',t) u(x',t) dx' \quad (3-19)$$

式中 $G(x, x')$ 为非定域响应函数。根据光栅的记录机理，在 x' 引发的链增长对 x 处的影响将随着二者距离的增大而减小。所以非定域响应存在一定的响应长度，当响应长度趋于零时，就过渡到定域理论。满足这一要求的数学表示式可设为：

$$G(x-x') = \frac{\exp\left[-(x-x')^2/2\sigma\right]}{\sqrt{2\pi\sigma}} \quad (3-20)$$

式中 $\sqrt{\sigma}$ 表示非定域响应长度，即在这一长度范围内非定域响应明显。由数学分析可知：

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{\exp\left[-(x-x')^2/2\sigma\right]}{\sqrt{2\pi\sigma}} = \delta(x-x') \quad (3-21)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-(x-x')^2/2\sigma\right]}{\sqrt{2\pi\sigma}} dx' = 1 \quad (3-22)$$

显然， $\sigma=0$ 时满足定域理论结果。

接下来 Sheridan 仿照 Zhao 的方法求解(3-19)式，并通过数值模拟分析(3-8)式中 R 取不同值时衍射效率曲线的变化。通过分析得出对于定域模型，曝光光强越低、条纹间距越小，则 R 值越大，此时一级光栅作用明显，并且与记录光形式最为接近；而对于非定域模型，由于 $\sigma > 0$ ，当条纹间距减小到小于 $\sqrt{\sigma}$ 时，则需考虑非定域响应，此时随着条纹间距的减小，一级光栅将被抑制，而高级次光栅更加被抑制，光栅的条纹对比度极低，即出现所谓的高频截止现象。

非定域模型使扩散模型的适用范围有所延伸，但对于不同材料光栅频率的响应极限是不同的。在第5章的实验部分将看到，对于我们所用材料，应用定域模型与实验结果也能很好的符合，而定域模型具有更为简单的形式，便于分析和计算。

3.4 本章小结

本章介绍了光致聚合物材料的基本组成及各成分的作用、并详细介绍了自由基聚合和阳离子聚合的反应过程，通过比较二者的光聚合反应机理，得出二者的优缺点。本章重点介绍了光致聚合物中全息光栅的形成过程，并引用两个以自由基扩散理论为基础的光致聚合物中光栅形成的扩散模型，来说明光致聚合物的记录机理。最后通过对非定域模型的介绍，比较了定域模型与非定域模型的适用范围。数学模型的引入使对光栅形成过程的分析由定性过渡到定量，对现象的研究更加深入。在第四章中，我们将根据定域的扩散模型提出一个简化模型，并在第五章中通过实验证明我们所提出的简化模型能够很好地解释实验现象。

第4章 新型蓝绿敏光致聚合物的记录机理研究

4.1 新型蓝绿敏光致聚合物介绍

我们采用的材料是与中国科学院理化技术研究所合作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（我们新合成的染料 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。样品的吸收光谱如图 4-1 所示。

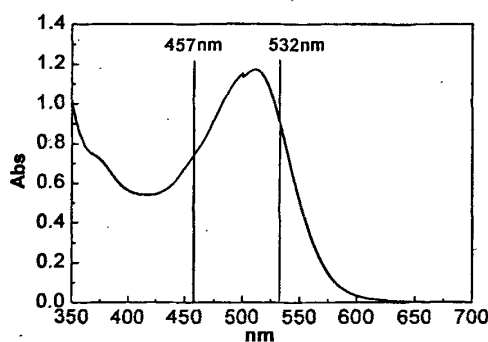


图 4-1 样品的吸收光谱

Fig.4-1 Absorption spectrum of the samples

由样品的吸收光谱可以看出 457—532nm 的蓝绿光均处于材料的光敏波段中。

4.2 全息光栅形成的简化扩散模型及数值模拟

4.2.1 全息记录过程

从上一章的分析可知，已有的光致聚合物光栅形成的扩散模型参量较多，这给参数值的确定带来一定的困难，下面我们以 Zhao 扩散模型为基础，提出一个能够反映光栅形成过程的简化模型。

根据光致聚合物中全息光栅的形成机制，在曝光前单体是均匀分布在成膜树脂中，采用相干光曝光，使亮干涉条纹的曝光区的单体发生聚合，并迅速链增长，随着单体转换成高聚物，曝光区自由单体减少，自由单体浓度成梯度分布，促使

暗区的单体向曝光区扩散。所以曝光过程中单体浓度的变化与扩散和聚合两个过程相关，这里我们从 Zhao 的扩散模型中的基本数学方程出发：

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - F(x,t)u(x,t) \quad (4-1)$$

式中， $u(x,t)$ 为单体的浓度， $D(x,t)$ 为扩散系数， $F(x,t)$ 为聚合率。聚合率的大小与记录光的强度有关，可设

$$F(x,t) = \kappa I^\delta \quad (4-2)$$

其中 κ 为聚合系数， δ 为光反应数量级，在大多数模型中 δ 的值取自经验值，或作为参量通过实验曲线拟合得出，这使模型中的参量增多，降低拟合数值的准确性。这里我们根据自由基聚合理论^[42]来确定 δ 的取值。设：

$$R_p = F(x,t)u(x,t) \quad (4-3)$$

根据自由基聚合原理，

$$R_p = k_p u(x,t) \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad (4-4)$$

式中 R_p ——聚合链增长速率（即，聚合速率）

k_p ——聚合链增长速率常数

k_t ——聚合链终止速率常数

R_i ——聚合链引发速率，定义为

$$R_i = 2\Phi I_\alpha \quad (4-5)$$

式中 Φ 为由引发剂生成自由基的量子效率，系数 2 表示一个引发剂分子分解生成两个初级自由基； I_α 为介质吸收的光强，

$$I_\alpha = (1-T)I_0 \quad (4-6)$$

(4-6) 式中 T 为介质的透过率， I_0 为入射光强，将 (4-6) 代入 (4-5) 得：

$$R_i = 2\Phi(1-T)I_0 \quad (4-7)$$

将式 (4-7) 代入式 (4-4) 得：

$$R_p = k_p \left[\frac{\Phi(1-T)}{k_t} \right]^{1/2} I_0^{1/2} u(x,t) \quad (4-8)$$

设：

$$\kappa = k_p \left[\frac{\Phi(1-T)}{k_t} \right]^{1/2} \quad (4-9)$$

则，式 (4-8) 变为：

$$R_p = \kappa I_0^{1/2} u(x, t) \quad (4-10)$$

由(4-3)式, 得:

$$F(x, t) = \kappa I_0^{1/2} \quad (4-11)$$

即 δ 的取值为 $1/2$ 。

由于干涉条纹对聚合物曝光, 所以记录光强可表达为:

$$I = I_0(1 + m \cos Kx) \quad (4-12)$$

式中, K 为光栅矢量, $K=2\pi/\Lambda$, Λ 为光栅条纹间距; m 为干涉条纹的调制度。则(4-2)式可写为:

$$F(x, t) = \kappa [I_0(1 + m \cos Kx)]^{1/2} \quad (4-13)$$

同样, 我们根据曝光光强的形式, 可将单体浓度分布表示为:

$$u(x, t) = u_0(t) - u_1(t) \cos(Kx) \quad (4-14)$$

式中 u_0 为直流项, 代表单体浓度分布的均值, u_1 为一阶项的振幅, 负号是表示单体的分布与光强的分布差一个 π 的位相, 即光强的峰值处自由单体分布最少。根据已有模型的分析, 扩散系数 D 可看作常数, 将式(4-13)、(4-14)代入式(4-1), 分离变量, 得:

$$\frac{du_0(t)}{dt} = I_0^{1/2} \kappa \left[\frac{1}{2} m u_1(t) \cos^2(Kx) - u_0(t) \right] \quad (4-15)$$

$$\frac{du_1(t)}{dt} = - \left[DK^2 u_1(t) + I_0^{1/2} \kappa u_1(t) - \frac{1}{2} I_0^{1/2} \kappa m u_0(t) \right] \quad (4-16)$$

在没饱和前 $u_0(t)$ 代表这大部分单体的密度, 即 $u_0(t) \gg u_1(t)$, 且 $\cos^2(Kx) \leq 1$, 所以(4-15)式近似为:

$$\frac{du_0(t)}{dt} = -I_0^{1/2} \kappa u_0(t) \quad (4-17)$$

设 $DK^2 = 1/\tau$, τ 为扩散时间常数。并设 $t=0$ 时 $u_0(0) = U$, 解(4-17)式得:

$$u_0(t) = U \exp(-I_0^{1/2} \kappa t) \quad (4-18)$$

将(4-18)式带入(4-16)解得:

$$u_1(t) = \frac{1}{2} \kappa I_0^{1/2} m U \tau \left\{ \exp(-I_0^{1/2} \kappa t) - \exp \left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)t}{\tau} \right] \right\} \quad (4-19)$$

由于聚合前单体是均匀分布于基底之中, 如果忽略单体转变为聚合物后折射率的改变, 则材料内折射率的变化来自于单体扩散带来的材料组分的重新分布,

由于单体与基底折射率的差别，进而形成折射率调制度。因此可设：

$$\frac{\partial n}{\partial t} = C_n D \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} \quad (4-20)$$

式中 C_n 为比例系数。将 (4-14) 式代入 (4-20) 式，得折射率幅值的变化率为：

$$\frac{d\Delta n}{dt} = C_n DK^2 u_1(t) \quad (4-21)$$

将 (4-19) 式代入 (4-21) 式计算得出折射率调制度：

$$\Delta n(t) = C_n m U \left\{ -\frac{1}{2} \exp(-I_0^{1/2} \kappa t) + \frac{\kappa I_0^{1/2} \tau \exp\left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)t}{\tau}\right] + 1}{2(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)} \right\} \quad (4-22)$$

当记录时间足够长，达到饱和， $t \gg \tau$ ，(4-22) 式近似为：

$$\Delta n_{SAT} = \frac{C_n U m}{\kappa I_0^{1/2} \tau + 1} \quad (4-23)$$

即为饱和折射率调制度的表达式。至此我们得出了光栅形成过程中单体浓度与时间 t 的函数关系，以及折射率调制度的解析表达式。从 (4-23) 式可以看出，从记录条件角度影响饱和折射率调制度 (Δn_{SAT}) 的主要因素是曝光光强 I_0 、条纹间距 Λ ($\tau = 1/DK^2$, $K = 2\pi/\Lambda$) 和光强调制度 m ；而从材料组分上看，单体聚合之初的浓度 U ，以及与材料聚合过程相关的化学成分的性质也将影响饱和折射率调制度。

下面我们根据以上的理论分析，通过对 (4-22) 式数值模拟，分析各参量对折射率调制度的影响。

(i) 记录光强对光栅形成过程的影响。以光强 I ，时间 t 为变量，分析折射率调制度 Δn 随二者的变化，数值模拟结果示于图 4-2。由于 (4-22) 式中 $C_n m U$ 为常数，所以图中取 $\Delta n(t)/C_n m U$ 为纵坐标，并设扩散时间常数 $\tau = 20s$ ，聚合系数 $\kappa = 0.01s^{-1}mW^{-1/2}cm.$ ，其中光强的变化范围为 0—30 mW/cm^2 ，记录时间为 0—200s。

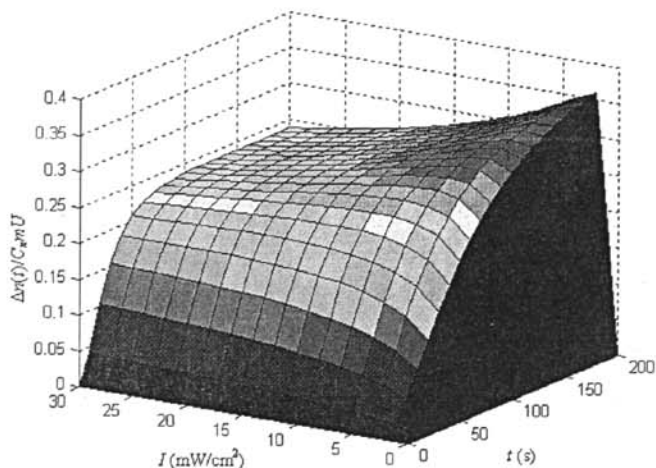


图 4-2 折射率调制随记录光强及时间的变化

Fig. 4-2 Refractive-index modulation vs. recording intensity and time

从图 4-2 可以看出随着记录光强的增加, 折射率调制的饱和值在降低, 我们取图 4-2 中 $I=2、4、8、16 \text{ mW/cm}^2$ 时对应的折射率调制曲线, 绘出如图 4-3 的曲线族。

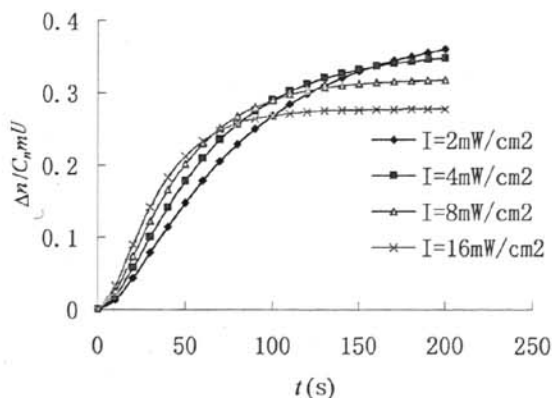


图 4-3 不同光强下折射率调制随时间的变化曲线

Fig. 4-3 Refractive-index modulation vs. time according to different recording intensity

从图中我不仅能清楚地看到折射率饱和值随记录光强的增高而降低, 而且可以看出光强越强, 折射率调制增长越快。在记录中为避免高的记录光强使材料在较低折射率调制处达到饱和, 可考虑利用暗增长来提高衍射效率, 在后面的数值模拟中可以看到, 在较高光强记录下, 记录未饱和时采用暗增长, 会获得更高的衍射效率。

(ii) 扩散时间常数对光栅形成过程的影响。以扩散时间常数 τ 、时间 t 为变量, 分析折射率调制 Δn 随二者的变化。其中设聚合系数 $\kappa=0.09\text{s}^{-1}\text{mW}^{-1/2}\text{cm}$,

光强 $I=4 \text{ mW/cm}^2$ ，扩散时间常数 τ 的变化范围为 2—30s，记录时间为 0—70s。数值模拟结果示于图 4-4。

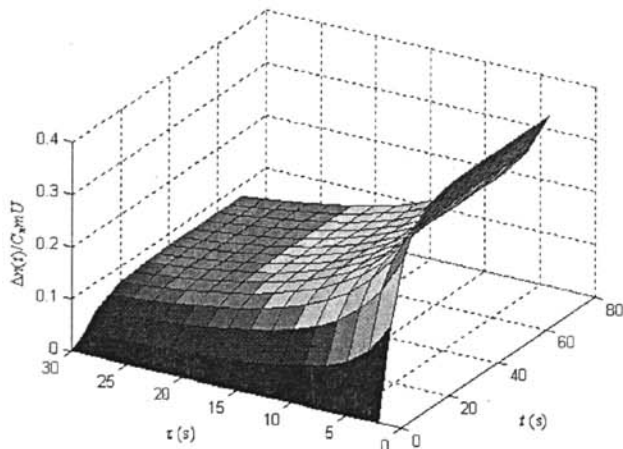


图 4-4 折射率调制随扩散时间常数与时间的变化曲线

Fig. 4-4 Refractive-index modulation vs. diffusion time constant and time

从图 4-4 可以看出扩散时间常数对折射率调制饱和值的影响较大，较小的扩散时间常数获得更高的饱和值。而扩散时间常数 $\tau=1/DK^2$ ， $K=2\pi/\Lambda$ ，如果扩散系数 D 为常数，那么影响扩散时间常数的就是光栅条纹间距 Λ 。可以推断出光栅条纹间距越小，折射率饱和值越高，这是由于条纹间距小，单体扩散的距离缩短，使更多单体在明条纹中心被聚合，使折射率调制进一步增加。图 4-5 是 $\tau=2、4、8、16\text{s}$ 下， $\Delta n(t)/C_m U$ 随时间 t 的变化曲线族，从图中也可以看到扩散时间常数不但影响折射率饱和值的大小，而且影响折射率调制增长的快慢。

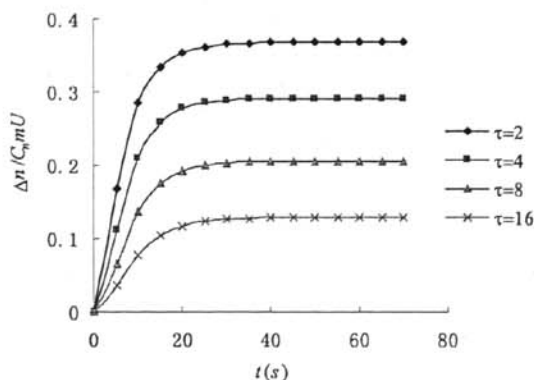


图 4-5 不同扩散时间常数下折射率调制随时间的变化曲线

Fig. 4-5 Refractive-index modulation vs. time according to different diffusion time constant

(iii) 聚合系数对光栅形成过程的影响。光栅形成的扩散模型中另一个重要

参数是聚合系数 κ ， κ 的值依赖于自由单体聚合率与聚合链终止率的比值。 κ 的大小将影响材料的聚合过程和衍射效率的饱和值。(4-22)式中以聚合系数 κ 、时间 t 为变量，分析折射率调制度随二者的变化。其中设扩散时间常数 $\tau=20\text{s}$ ，光强 $I=4\text{mW/cm}^2$ ，聚合系数 κ 的变化范围为 $0-0.09\text{ s}^{-1}\text{mW}^{-1/2}\text{cm}$ ，记录时间为 $0-200\text{s}$ 。数值模拟结果如图4-6所示。

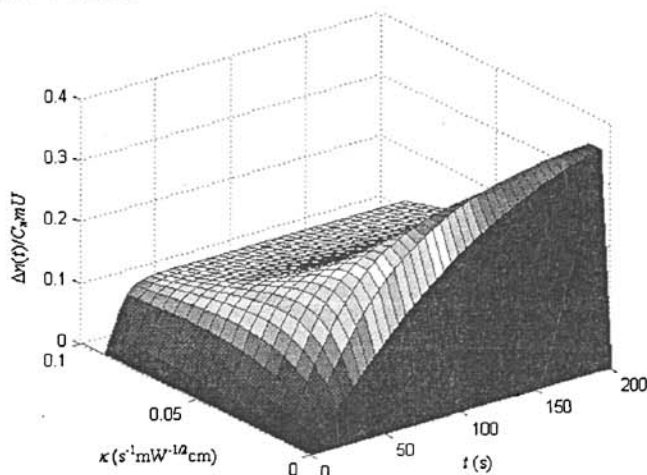


图4-6 模拟折射率调制度随聚合系数与时间的变化曲线

Fig. 4-6 Refractive-index modulation vs. polymerization constant and time

从图4-6的模拟结果可以看出随着聚合系数的增大，折射率调制度增长迅速，但饱和折射率随着 κ 的增大而减小。这是由于， κ 增大对应得聚合链增长迅速，使得聚合率大于扩散率，没有足够的单体参与聚合，所以折射率调制度在较低值处达到饱和。图4-7是分别取 $\kappa=0.01$ 、 0.02 、 0.04 、 $0.08\text{ s}^{-1}\text{mW}^{-1/2}\text{cm}$ 时， $\Delta n(t)/C_p m U$ 随时间 t 变化的曲线族，从图中我们可以更为直观的看到聚合系数 κ 对折射率调制度的影响。

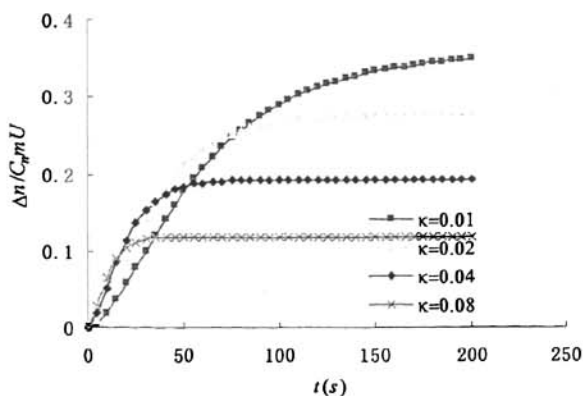


图4-7 数值模拟不同聚合系数下折射率调制度随时间的变化曲线

Fig. 4-7 Refractive-index modulation vs. time according to different polymerization constant

4.2.2 暗增长效应

在光致聚合物材料全息光栅形成过程中,由于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有暗增长,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。

从我们已建立的模型中,可以看出暗增长现象的存在。设 $t=t_e$ 时刻关闭记录光源,并设 t_e 时刻的单体平均浓度、单体浓度变化幅值以及折射率调制度分别为 $u_0(t_e)$ 、 $u_1(t_e)$ 、 $\Delta n(t_e)$ 。对 (4-17)、(4-16)、(4-21) 式从 t_e 到 t 积分得,

$$u_0(t) = u_0(t_e) \quad (4-24)$$

$$u_1(t) = u_1(t_e) \exp\left[-\frac{(t-t_e)}{\tau}\right] \quad (4-25)$$

$$\Delta n(t) = \Delta n(t_e) + C_n u_1(t_e) \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{(t-t_e)}{\tau}\right] \right\} \quad (4-26)$$

从 (4-24) 式可知关闭光源后,活性单体的均值 $u_0(t)$ 不再变化,即单体不再发生聚合,(4-25) 式说明单体分布一阶项的幅值 $u_1(t)$ 仍在变化,并且单体的分布梯度在减小,这是由于单体的扩散仍在继续,扩散效应使浓度分布逐渐平滑,而 (4-26) 式表明折射率调制度 $\Delta n(t)$ 的增加正来源于此。通过模型我们可以预测暗反应过程的存在,在暗增长过程中单体不再聚合,折射率调制度的继续增加来源于单体的扩散,这也给我们提供一条提高衍射效率的途径,即为避免强记录光所造成的折射率调制度在较低处达到饱和,可利用暗增长来提高衍射效率。在第五章实验部分我们将证明此种方式的可行性。

4.2.3 均匀后曝光的影响

光致聚合物全息光栅形成中的另一种情况是记录未饱和时采用均匀光作为照明光,使未聚合的单体全面均匀地聚合,对记录材料起到光固定的目的。但根据光致聚合物的记录机制,在记录未达到饱和前关闭相干光,而采用均匀光照明,此时光致聚合物中仍然存在聚合与扩散两种过程。一方面因聚合反应单体浓度的均值在继续降低,另一方面由于前阶段相干光记录所形成的单体分布梯度仍存在,所以单体的扩散仍在继续,这会使折射率调制度仍有所增加。下面我们分析一下均匀光照明的过程。

均匀光照明过程中，材料中单体浓度的变化仍由聚合和扩散两个部分组成，所以仍用(4-1)式描述单体浓度的变化。而此时曝光光强为 $I=I_0$ ，则(4-13)式变为，

$$F(x,t) = \kappa I_0^{1/2} \quad (4-27)$$

由于前阶段的全息曝光，单体浓度仍为周期分布，所以仍采用(4-14)式描述单体浓度的空间分布。将(4-27)、(4-14)带入(4-1)式，并分离变量得，

$$\frac{du_0(t)}{dt} = -I_0^{1/2} \kappa u_0(t) \quad (4-28)$$

$$\frac{du_1(t)}{dt} = -(DK_g^2 + I_0^{1/2} \kappa) u_1(t) \quad (4-29)$$

设在 t_e 时刻采用均匀光照明，并设 t_e 时刻单体的浓度分布的均值为 $u_0(t_e)$ ，幅值为 $u_1(t_e)$ ，且 $DK^2 = 1/\tau$ ，则对(4-28)，(4-29)积分得到在任意 $t > t_e$ 时刻有：

$$u_0(t) = u_0(t_e) \exp[-I_0^{1/2} \kappa(t-t_e)] \quad (4-30)$$

$$u_1(t) = u_1(t_e) \exp\left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)}{\tau}(t-t_e)\right] \quad (4-31)$$

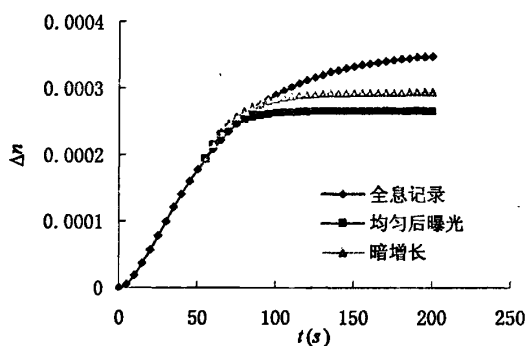
在得出单体浓度与时间 t 的函数关系式的基础上，假设均匀光照明过程中，折射率的改变仍然是由单体的扩散引起，则折射率幅值的变化率仍为(4-21)式。将(4-31)式代入(4-21)式并设 t_e 时刻 $\Delta n(t) = \Delta n(t_e)$ ，对4-21式从 t_e 到 t 积分得，

$$\Delta n(t) = \Delta n(t_e) - C_n u_1(t_e) \frac{\left\{ \exp\left[-\frac{(\kappa I_0^{1/2} \tau + 1)}{\tau}(t-t_e)\right] - 1 \right\}}{\kappa I_0^{1/2} \tau + 1} \quad (4-32)$$

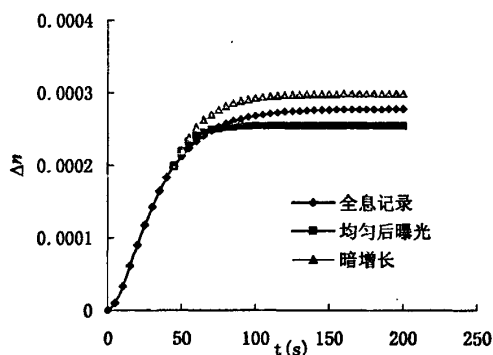
从(4-30)式与(4-31)式可以看出，在均匀光照明下单体的浓度分布的均值与幅值都在减小，这是由于单体的聚合与扩散仍在继续。从(4-32)式可以看出折射率调制度在继续增加，折射率调制度的增加来源于单体的扩散。虽然均匀光照明过程折射率调制度仍有所增加，但由于单体消耗较快，所以折射率调制度会很快饱和，达到光固定的目的，在接下来的数值模拟中我们将清楚地看到这一结果。

通过以上对三种记录方式的分析，可以看出记录方式对全息光栅的形成过程有一定影响。下面我们分别采用三种方式：(1)全息曝光达到饱和，即两束写入光记录一直到饱和；(2)全息记录未饱和，后一阶段采用暗增长的方式达到饱和；(3)全息记录未饱和，采用均匀光后曝光达到饱和。分别应用式(4-22)，(4-26)，

(4-32) 进行数值模拟, 设在折射率调制度达到 0.0002 时改用暗增长和均匀后曝光的方式。其中各参数取值为 $C_n U = 0.001$, $C_n \mu_1(t_e) = 0.0001$, $\kappa = 0.01 \text{ s}^{-1} \text{ mW}^{-1/2} \text{ cm}$, $\tau = 20 \text{ s}$ 。



(a)



(b)

图 4-8 不同记录方式下折射率调制度随时间的变化曲线

记录光强分别为(a) $I=4 \text{ mW/cm}^2$, (b) $I=16 \text{ mW/cm}^2$

Fig. 4-8 Refractive-index modulation vs. according time for different recording mode,

the recording intensity (a) $I=4 \text{ mW/cm}^2$ (b) $I=16 \text{ mW/cm}^2$

通过比较图 4-8(a)、(b)数值模拟结果, 可以看出强记录光会使折射率调制度在较低处达到饱和, 而如果在未饱和前采用暗增长方式, 则可以提高饱和折射率调制度。图 4-8 (b) 中, 记录光强为 16 mW/cm^2 , 在折射率调制度达到 0.0002 时采用暗增长的方式, 此种情况暗增长要比全息记录获得更高的折射率调制度饱和值。而均匀光照明由于单体全面聚合, 浓度降低较快, 所以很快达到饱和, 因此比前两种情况的饱和折射率调制度都低, 这也是采用均匀光作光固定的原因。

4.3 本章小结

本章首先介绍了新型蓝敏光致聚合物的样品制备过程,并根据自由基聚合与单体扩散理论,建立了简化的全息光栅形成的扩散模型。通过模型说明全息光栅的形成过程,并分析模型中各参数对光栅全息性能的影响。进而用数学模型的方法分析了光致聚合物记录中出现的暗增长现象,以及记录未饱和时采用均匀光照明,给记录结果带来的影响。其次对数学模型的结论进行数值模拟,更为直观地分析记录条件,化学反应过程等因素对光栅形成过程的影响。

第 5 章 光致聚合物中全息光栅形成机理的实验研究

通过前面对光致聚合物中全息光栅形成的理论分析和数值模拟,我们看到在全息光栅形成过程中记录条件,材料组分的化学性质以及记录的方式等都将影响材料的性能。这一章我们将从实验角度验证以上理论结果,并根据理论分析的结果设计实验来提高材料的全息性能。

5.1 实验分析记录条件对衍射效率的影响

5.1.1 实验基本思想

根据图 4-1 所示的材料吸收光谱可知,材料光敏波段为 457nm — 532nm 的蓝绿光。在以下的实验中采用 457nm 的蓝光作为记录光。考虑到用原记录光作为再现光会对已记录的光栅造成一定影响,而从材料的吸收光谱可以看出材料在 632nm 处几乎没有吸收,所以实验采用蓝光记录,而采用 632nm 的红光监测。

根据布拉格定律体全息图具有角度选择性与波长选择性,即全息图再现必须满足布拉格条件。我们采用蓝光记录光栅,而采用红光作为再现光,显然红光不能沿原记录光的参考光方向读出,所以我们应该首先确定红光的入射方向。

实验中若物光、参考光以 30° 夹角对称入射,记录非倾斜光栅,如图 5-1(a) 所示。图中 α 为蓝光的入射角, $\alpha=15^\circ$, α_1 为蓝光在介质内与光栅条纹面的夹角。实验中所用光致聚合物材料的折射率为 $n=1.55$ 。则由 $n_0 \sin \alpha = n \sin \alpha_1$ (n_0 为空气折射率),可计算出 $\alpha_1=9.6^\circ$ 。我们采用矢量圆的方法计算红光的布拉格角,如图 5-1(b)。

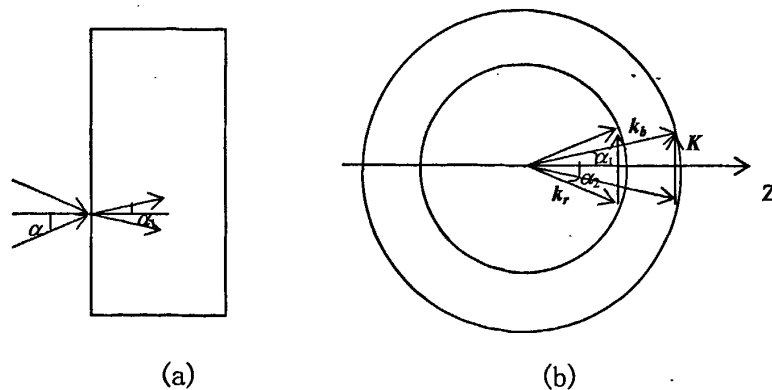


图 5-1 计算红光布拉格角示意图

Fig. 5-1 Determination of Bragg angle for 633nm reading light

图 5-1 (b) 中 k_r 表示红光的光波矢量, 大小为 $k_r = \frac{2\pi n}{\lambda_r}$, $\lambda_r=633\text{nm}$, k_b 表示蓝光的光波矢量, 大小为 $k_b = \frac{2\pi n}{\lambda_b}$, $\lambda_b=457\text{nm}$ 。 K 表示光栅矢量。 α_1 为蓝光的光波矢量 k_b 与 z 轴的夹角, α_2 为红光的光波矢量 k_r 与 z 轴的夹角。 红光要满足布拉格条件再现, 则红光光波矢量要与蓝光所形成的光栅矢量构成矢量三角形如图 5-1 (b) 所示。 由几何关系可知:

$$k_b \sin \alpha_1 = k_r \sin \alpha_2 \tag{5-1}$$

代入数据, 可求得 $\alpha_2=13.4^\circ$ 。 由 $n_0 \sin \alpha' = n \sin \alpha_2$ 可以换算到介质外红光的入射角 α' , $\alpha'=21.0^\circ$, 即, 如果蓝光的物光和参考光分别与入射面法线夹角 15° 入射, 则红光应在与介质入射面法线夹角为 21° 的方向才能满足布拉格条件读出。

实验中若采用倾斜光栅, 则物光垂直介质面入射, 参考光与物光夹角为 30° 。 根据前面介绍的矢量圆的方法, 可以计算出红光在介质外的布拉格角为 $\alpha'=36.4^\circ$ 。 实验记录倾斜光栅的光路如图 5-2。

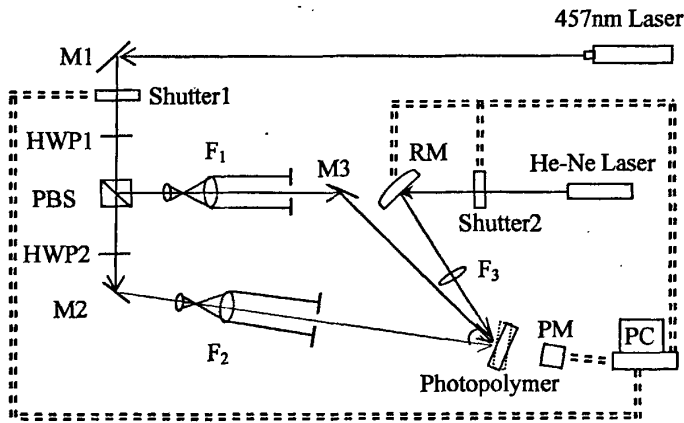
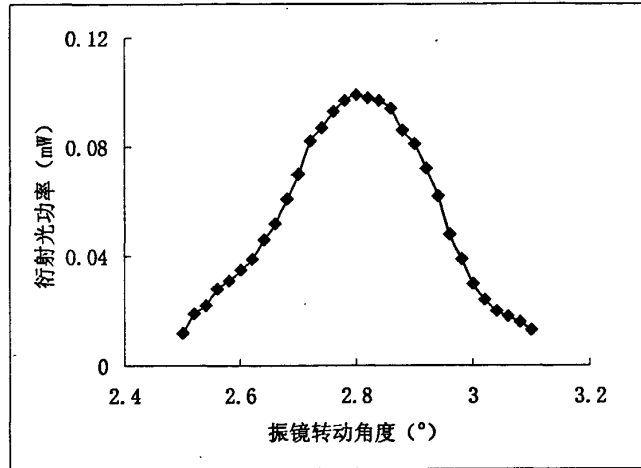


图 5-2 实验光路图
Fig.5-2 Experimental setup

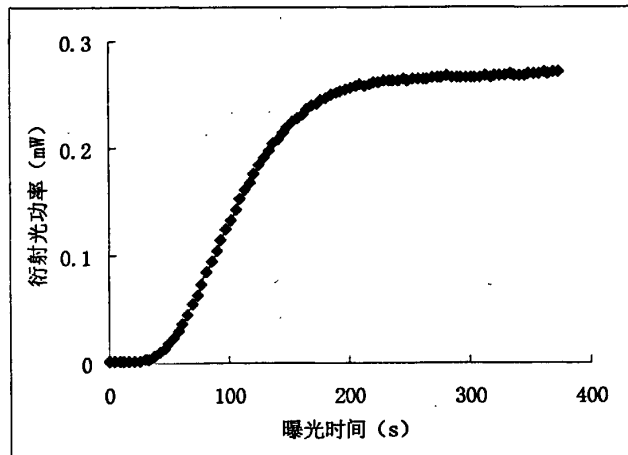
图 5-2 中 M1、M2、M3 为反射镜, Shutter1 与 Shutter2 为快门, HWP1 与 HWP2 为半波片, PBS 为偏振分束棱镜, F1 与 F2 为物光路和参考光路的扩束准直系统, 并通过末端的光阑, 在介质上成直径为 3mm 的光斑。RM 为振镜, 通过透镜 F3 构成 1:1 成像系统 (4F 系统), 实现红光对正在写入的全息光栅在布拉格角附近的实时角度扫描读出。PM 为功率计, 通过计算机采集探针光读出的衍射光功率。

记录开始, 快门 1 打开, 蓝光开始记录, 直至记录结束快门 1 关闭; 快门 2

通过程序设定,每隔一段时间打开一次,每次持续几秒,在快门2开启的时间内,红光通过振镜和4F系统完成一次扫描。实验采集的数据通过与系统连接的计算机实时读出,每次扫描结果通过光栅的角度响应(选择性)曲线反映出来如图5-3(a),并采集每条角度响应曲线中的峰值衍射功率,绘出功率曲线,如图5-3(b)。



(a)



(b)

图 5-3 典型实验曲线(a)角度扫描曲线, (b)功率曲线

Fig.5-3 Typical experimental curve of (a)angle selectivity, (b)grating formation

由于光栅形成过程中材料的平均折射率和厚度均会有微小改变,致使布拉格角发生微小偏离,而角度扫描可以保证在布拉格位置采集到最大的衍射光功率,这一过程保证了实验的准确性和可靠性。根据(2-11)式对衍射光功率曲线进行数据处理,可获得衍射效率曲线。

5.1.2 曝光光强对光栅衍射效率的影响

根据上一节提出的实验方案,首先分析记录过程中曝光光强对全息光栅衍射效率的影响。实验采用 457nm 的蓝光分别以 $I=2 \text{ mW/cm}^2$, $I=4 \text{ mW/cm}^2$, $I=16 \text{ mW/cm}^2$ 进行全息曝光,记录倾斜光栅,光路图如图 5-2。得到衍射效率曲线如图 5-4。

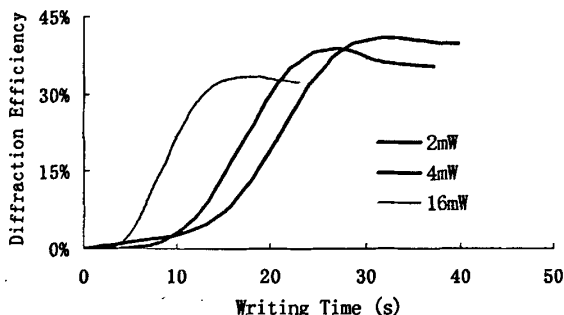


图 5-4 不同光强曝光下的衍射效率曲线

Fig.5-4 The curve of diffraction efficiency according to different exposure intensity

由图 5-4 获得的实验结果可以看出高的记录光强会使衍射效率饱和值降低。而且光强越高,衍射效率增长越快。这与前面的理论分析与数值模拟结果是相符的。但从实验结果看,曲线增长的初期存在一定的阈值阶段,这一段灵敏度近似为零,这在其他光致聚合物材料中也存在此类问题^[24],这可能是由于材料中存在一定浓度的氧分子,与引发剂产生的自由基反应,阻碍了单体的光聚合反应,聚合链增长要在所有氧分子消耗完之后才能开始。实验中也可以采取相应措施减小或消除这段阈值时期,例如应用紫外光进行预曝光的方法。如图 5-5

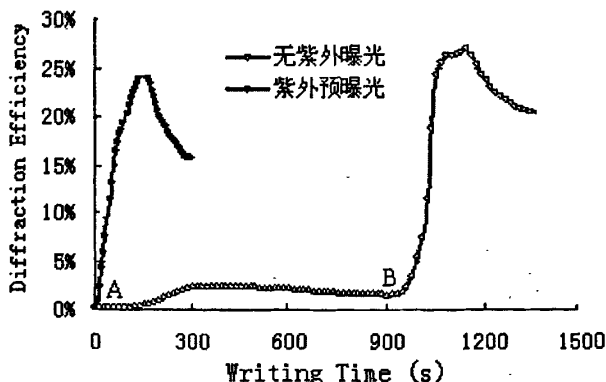


图 5-5 紫外曝光前后的衍射效率曲线对比

Fig.5-5 Comparison of the exposure curves with and without UV pre-exposure

在图 5-5 中所用材料存在较长的阈值反应阶段，全息记录中采用曝光光强为 $4\text{mW}/\text{cm}^2$ ，根据图中曲线 AB 段的记录时间可计算出阈值阶段所需的曝光量。采用紫外光以相同的曝光量在全息记录前对材料进行预曝光，然后再进行常规全息曝光。如图 5-5 中所示结果，紫外曝光很好地消除阈值阶段，提高材料灵敏度。

5.1.3 光栅条纹间距对光栅衍射效率的影响

根据 (4-23) 式的结果，扩散时间常数将影响饱和和折射率调制度。由扩散时间常数与光栅条纹间距的关系 ($\tau = 1/DK^2$, $K = 2\pi/\Lambda$) 可知，条纹间距增大，扩散时间常数也将增大，而饱和和折射率调制度将随之下降。这是由于光栅间距加大，单体扩散的距离相对变长，导致聚合率大于扩散率，由于没有足够的单体参与聚合，影响聚合链的增长，所以衍射率在较低位置达到饱和。根据数值模拟结果还发现光栅条纹加大还会降低衍射效率曲线的增长速度。根据上述分析结果，设计实验如下。

仍采用图 5-2 所示光路，曝光光强为 $4\text{mW}/\text{cm}^2$ ，光栅间距的变化通过改变物光与参考光的夹角获得。实验中物光与参考光的夹角分别取 45° ， 30° 和 25° ，记录倾斜光栅。实验结果如图 5-6。

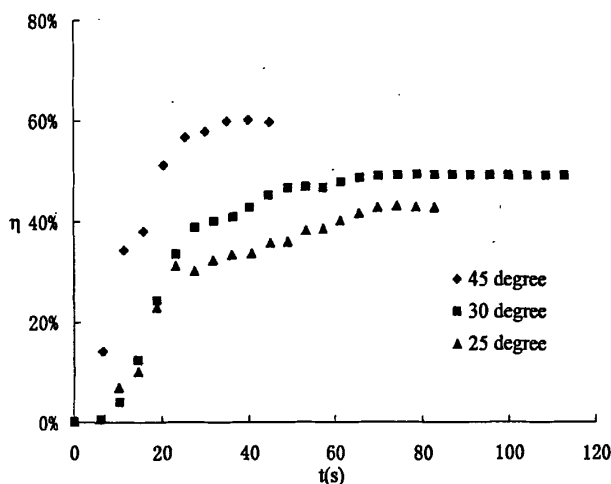


图 5-6 不同光栅间距下的衍射效率与时间的关系曲线

Fig. 5-6 Diffraction efficiency vs. time for different fringe spacing

由图 5-6 可以看出，衍射效率随物光和参考光夹角的增大而增大，而物光与参考光的夹角越大条纹越密集，即条纹间距越小，所以实验结果表明衍射效率随光栅条纹间距的减小而增大，这与理论分析和数值模拟的结果相符，同时也表明在实验研究的光栅频率范围内，应用定域模型理论可以很好的解释。

以上两组实验是研究记录条件对材料全息性能的影响，而材料的组分也是影

响材料全息性能的重要因素,例如单体的浓度将影响扩散系数的大小,而聚合链的增长过程将影响聚合系数,所以我们可以比较不同配比的材料在实验中所表现出来的特性,来分析材料成分对全息性能的影响。

5.2 实验研究材料的成分对全息性能的影响

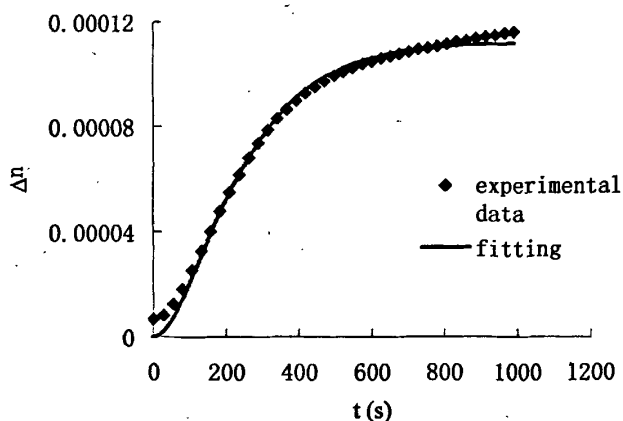
我们选取的材料成分如表 5-1

表 5-1 材料成分比较

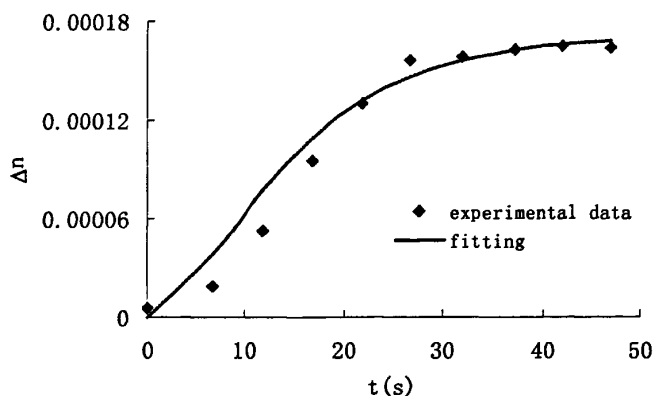
Table 5-1 Comparison of material component

| | 成膜树脂 | 单体 | 胺固化剂 | 光敏剂 |
|----------|-------------------------|--------|-----------------|-------|
| 样品 3292B | 双酚 A 环氧 65.63% | 18.68% | 二乙烯三胺 14.94% | 0.02% |
| 样品 3304 | 丙二醇二缩 水甘油醚 52.86% | 20.33% | 三乙烯四胺 15.45% | 0.01% |

对以上两种材料分别测试全息性能,仍采用图 5-2 所示的光路图。记录光强为 $4\text{mW}/\text{cm}^2$,物光与参考光夹角为 30° ,光强调制度 $m=1$,记录倾斜光栅。实验结果及实验数据拟合结果如图 5-7 所示。



(a)



(b)

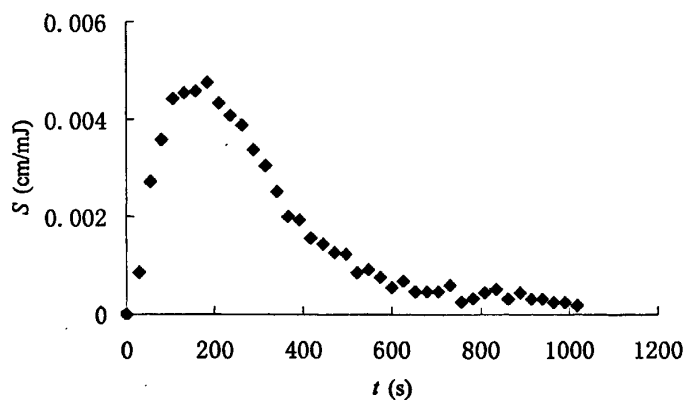
图 5-7 折射率调制度随时间变化的实验曲线及数据拟合曲线(a) 样品 3292B(b) 样品 3304

Fig. 5-7 The experimental and fitting curve for refractive-index modulation vs. time.

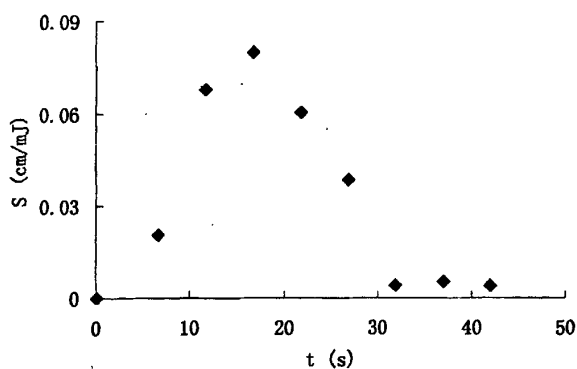
(a) sample 3292B, (b) sample 3304

图 5-7 中所示实验结果是折射率调制度随时间变化的曲线。图中的 Δn 是根据测量得到的衍射效率值以及公式(2-5)、(2-7)计算得出。将实验采集到的衍射效率随时间变化曲线转化为折射率调制度随时间变化曲线,便于应用式(4-22)折射率调制度的解析式进行曲线拟合。

在实验获得衍射效率曲线的基础上,还可进一步获得灵敏度曲线,如图 5-8。



(a)



(b)

图 5-8 灵敏度 S 与时间 t 关系的实验曲线(a) 样品 3292B (b)样品 3304

Fig. 5-8 experimental curves of sensitivity vs. time (a)sample 3292B(b)sample 3304

从实验结果可以看到样品 3304 的饱和折射率调制度和灵敏度都要高于样品 3292B。应用 (4-22) 式以 τ 、 $\kappa I^{1/2}$ 为参数对图 5-7 中的实验曲线拟合, 得出参数值列于表 5-2。

表 5-2 实验曲线拟合结果

Table 5-2 fitting result of experimental curve

| | τ (s) | $\kappa I^{1/2}$ (s^{-1}) |
|----------|------------|-------------------------------|
| 样品 3292B | 495 | 0.007 |
| 样品 3304 | 10 | 0.095 |

根据拟合结果, 可以计算得出扩散系数 D 和聚合系数 κ 的数值。已知 $\tau = 1/DK^2$, $K = 2\pi/\lambda$, 全息记录实验中, 两种材料以相同的物参夹角记录, 所以光栅矢量相等。根据 $K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ 可计算出光栅矢量的大小。其中 λ 为记录光在介质内的波长, θ 为以原记录光波再现时对应的布拉格角。实验中 $\lambda = 633\text{nm}$, $\theta = 9.6^\circ$ 。可以计算出光栅矢量 K 的大小为 $7.1 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ 。进而根据拟合出的扩散时间常数 τ 的值, 可以计算出扩散系数 D 。再由记录光强都为 4mW/cm^2 , 根据拟合结果可以计算出聚合系数 κ 。计算结果如表 5-3。

表 5-3 扩散系数 D 与聚合系数 κ 的计算结果

Table 5-3 computed results of diffusion coefficient D and polymerization coefficient

| | D ($s^{-1}\text{cm}^2$) | κ ($s^{-1}\text{mW}^{-1/2}\text{cm}$) |
|----------|-----------------------------|--|
| 样品 3292B | 4×10^{-13} | 0.0035 |
| 样品 3304 | 2×10^{-11} | 0.0475 |

从表 5-3 中的计算结果可以看出样品 3292B 与样品 3304 的扩散系数 D 和聚合系数 κ 的值差别很大, 这导致二者在全息性能上也有很大差别。扩散系数与光栅形成中单体的扩散过程相关。扩散系数 D 的值越大, 扩散时间常数越小, 即单体的扩散时间越短, 单体的扩散速率大于聚合速率, 有足够的单体参与聚合, 所以衍射效率增长较快并且会获得较高的衍射效率饱和值, 相反, 如果扩散系数的值较小, 单体的扩散时间较长, 单体的扩散速率小于聚合速率, 衍射效率增长较慢并在较低位置达到饱和。这在数值模拟和实验中都得到验证。扩散系数 D 的大小与材料单体浓度有关^[23, 25], 由表 5-1 材料的成分对比可以看出, 样品 3304 的单体浓度高于样品 3292B, 所以样品 3304 的扩散系数值高于样品 3292B, 即, 单体浓度越高扩散系数越大。聚合系数 κ 与材料的光聚合反应过程相关, 而材料成分中单体与成膜树脂的配比, 成膜树脂的种类、光敏剂等都将影响聚合过程的快慢, 也将影响聚合系数的数值。从实验结果看, 样品 3304 的聚合系数比样品 3292B 高, 相应样品 3304 的灵敏度要高于样品 3292B。

5.3 实验观察光栅形成过程中的暗增长现象

在第 4 章的理论分析中我们提到光致聚合物光栅形成过程中存在暗增长现象。这种现象是指材料记录未达到饱和, 停止曝光, 单体会在原有分布梯度的作用下继续扩散, 致使折射率调制继续增长。实验中为观察暗增长现象, 首先要清楚材料的饱和衍射效率。

实验选定样品为 2006 年 10 月样片, 在 4 mW/cm^2 的光强下曝光, 记录非倾斜光栅, 物光与参考光的夹角为 30° , 实验光路如图 5-2, 通过旋转记录介质使物光与参考光对称入射。实验得到衍射效率曲线如图 5-9。

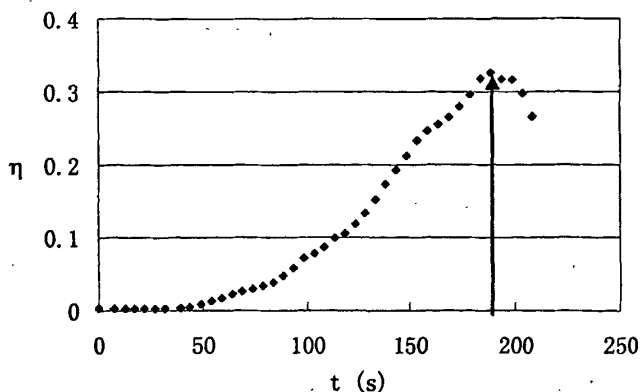


图 5-9 衍射效率随时间变化的实验曲线

Fig. 5-9 The experimental curve of diffraction efficiency vs. time

由图 5-9 所示材料的衍射效率曲线，可以看出材料的饱和衍射效率为 0.33。衍射效率饱和后迅速下降，说明材料存在较大的噪声，噪声光栅逐渐把目标光栅淹没，所以衍射效率达到饱和后又开始下降。

根据图 5-9 中所测的实验结果，设计实验观察暗增长现象。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，得到实验曲线如图 5-10 所示。可以看到衍射效率仍继续增长直到饱和，说明该材料存在暗增长，这与我们前面的理论分析相符。

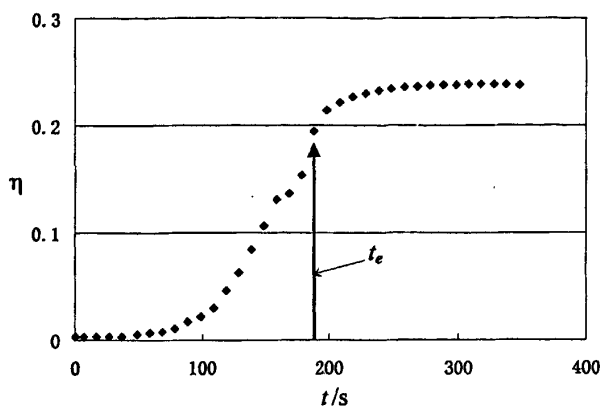


图 5-10 暗增长过程中衍射效率随时间的变化

Fig.5-10 Diffraction efficiency versus time during dark enhancement

暗增长过程中，由于关闭了记录光，所以不会产生大量的噪声光栅，衍射效率增长到饱和后基本保持稳定。

根据暗增长的产生原因，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 5-11 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，此时 $4\text{mW}/\text{cm}^2$ 的记录光对应的累积曝光量为 $591\text{mJ}/\text{cm}^2$ ； $8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的记录光对应的累积曝光量为 $868\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。可以看出如果前期的曝光量较低，大量单体剩余，则在暗增长过程中，单体的暗扩散还会使衍射效率有较大幅度增长。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，短时间达到较高的曝光量，使大量单体聚合，或记录结束后采用整体的均匀曝光，使未反应的单体聚合，达到固定的目的。

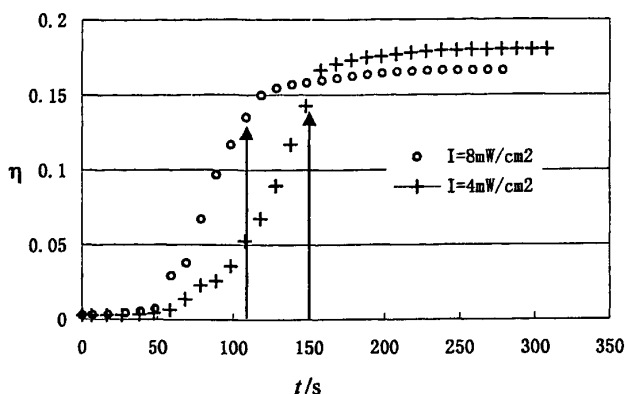


图 5-11 不同光强曝光后暗增长情况的比较

Fig.5-11 Dark enhancement under different exposure intensity

暗增长的存在虽然对记录带来一定的影响,但我们也可以根据暗增长的特点设计实验来提高全息图的衍射效率。通常在高记录光强作用下,单体的扩散速率低于聚合速率,所以衍射效率在较低处达到的饱和值。如果我们在记录过程中加入暗增长过程,可以使单体扩散充分,避免大量单体在未达到“明区”中心就被聚合,从而削弱了对折射率调制度的贡献。据此,我们设计了非连续曝光的记录方式,即记录过程采用曝光与暗扩散循环的方式,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。

为能准确设定非连续曝光周期中的暗等待时间,我们应该先确定材料的扩散时间常数 τ 。首先取图 5-10 中曲线的暗增长部分,将衍射效率转化为折射率调制度。再应用(4-26)式,暗增长过程中的折射率调制度随时间变化的解析式,以扩散时间常数 τ 和常数 $C_n u_1(t_e)$ 为参数对实验曲线拟合。实验曲线及拟合曲线如图 5-12。

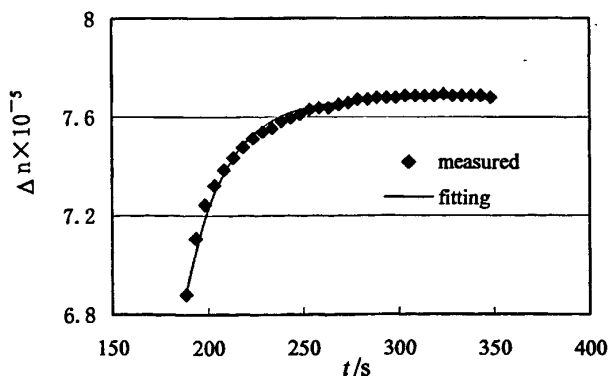


图 5-12 暗增长过程中折射率调制度随时间的变化

Fig.5-12 Refractive index modulation versus time during dark enhancement

通过拟合得出扩散时间常数为 21 秒。扩散时间常数可以认为是单体从“暗区”中心扩散到“明区”中心所用的时间，据此我们设定非连续曝光的方案如图 5-13。

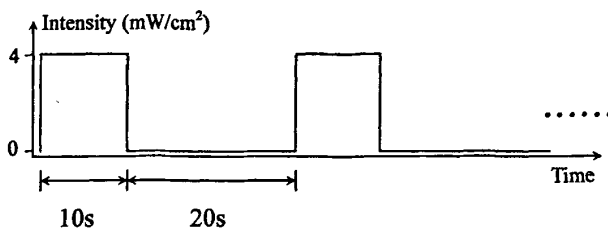


图 5-13 非连续记录循环示意图

Fig.5-13 The diagrammatic sketch of non-continuous recording cycles.

首先应用 457nm 进行全息曝光 10 秒，曝光光强为 4mW/cm^2 。在这段过程中全息光栅形成，即单体形成一定的分布梯度。然后关闭记录光 20s（此段时间与拟合出的扩散时间常数相应），在这段时间内单体会在已形成的分布梯度作用下从“暗区”向“明区”扩散，这使得折射率调制度继续增长。在暗扩散这段时间内，虽然记录光关闭，但仍用 633nm 的监测光扫描读出，实时记录衍射效率的增长。当暗扩散过程结束，第二个循环开始，记录光打开再曝光 10 秒，接着又是 20 秒的暗扩散，如此曝光与暗扩散循环，直至衍射效率达到饱和。

实验记录结果如图 5-14。作为比较，图 5-14 中还示出了相同的记录光强下采用连续曝光方式得到的衍射效率结果。

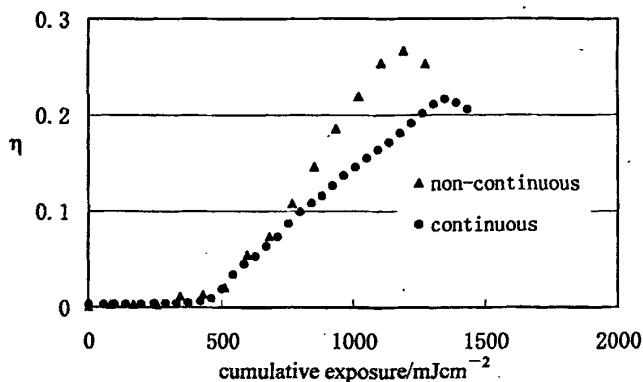


图 5-14 连续与非连续曝光下衍射效率随累积曝光量增长曲线

Fig5-14 Diffraction efficiency versus cumulative exposure for continuous and non-continuous holographic exposure

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比连续曝光更高的衍射效率，并且衍射效率的饱和值也有所增加。因此在复用过

程中我们可以根据材料的扩散时间常数来设计每幅全息图的间隔时间,有效利用材料的动态范围。

5.4 均匀后曝光对材料全息性能的影响

光致聚合物通常采用全息记录的方式记录信息,但当记录的信息量有限,而材料未达到饱和就停止曝光,则由于暗增长现象的存在,会对已有记录信息带来影响,所以应采用均匀光整体照明,达到光固定的目的。很显然三种记录方式对材料的最终的饱和衍射效率影响是不同的。在第4章的对均匀光照明的理论分析与数值模拟中,可以看到当记录未饱和,而采用均匀光照明,衍射效率仍有所增加,但增加幅度通常低于全息记录的饱和值和暗增长记录的饱和值。我们在实验中也对此进行了验证。

实验首先在 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 的曝光光强下记录倾斜光栅,物光与参考光夹角为 30° ,实验光路如图 5-2。得到衍射效率与时间 t 的关系曲线如图 5-15。

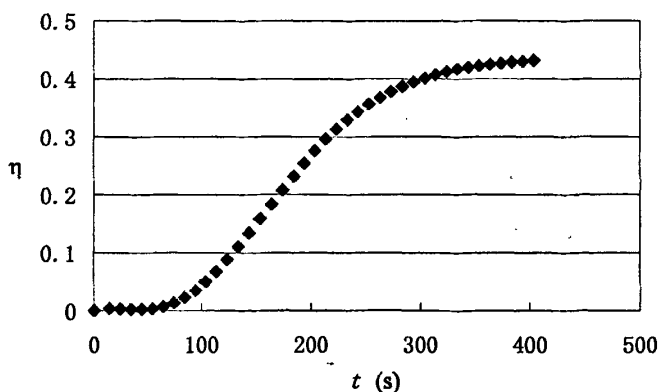


图 5-15 衍射效率与时间 t 的关系的实验曲线

Fig.5-15 The experimental curve of diffraction efficiency versus time

由图 5-15 的衍射效率曲线可知,衍射效率最高值为 0.43,据此我们可以在衍射效率达到 0.2 左右停止全息记录,改为均匀光照明。实验中采用关闭记录光中的物光,将参考光改为均匀光的方法。为了克服相干光照明引起相干噪声等负面影响,实验中在参考光中加散射器降低光的相干性,同时保证光强达到 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。实验光路如图 5-16。其中, D 为散射器, F_4 为透镜,保证介质上的光斑直径仍为 3mm 。

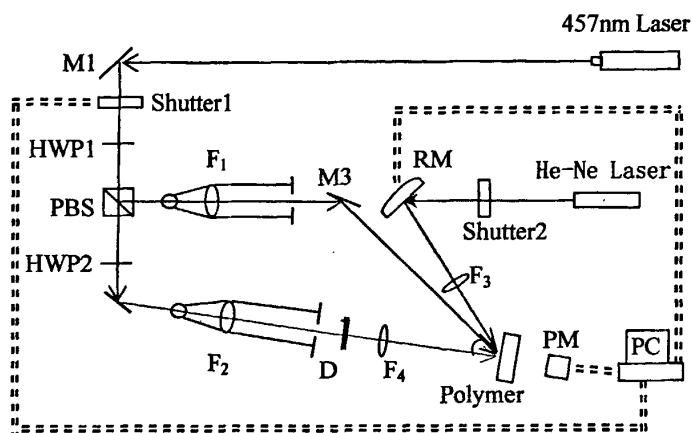


图 5-16 均匀光照明光路图

Fig.5-16 Experimental setup of uniformity beam

实验开始之前首先要调节光强。即，在图 5-16 中，参考光路中加入散射器 D 与透镜 F_4 之后光强要为 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ ，而物光的光强为其一半。实验开始，撤掉散射器 D 与 F_4 ，并在参考光中加入衰减器使物光与参考光在束比为 1:1 的条件下，总光强为 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ ，当衍射效率增长到 0.2 左右时，关闭物光，同时，撤掉衰减器，加入散射器 D 与透镜 F_4 ，此时单束参考光的光强升为 $2\text{mW}/\text{cm}^2$ 。以这种方式记录保证样片始终在同一光强下曝光。

为便于比较全息记录、暗增长和均匀光三种记录方式对实验结果的不同影响，实验中还在同一样片中、同样光强下记录了暗增长曲线。三者比较如图 5-17。

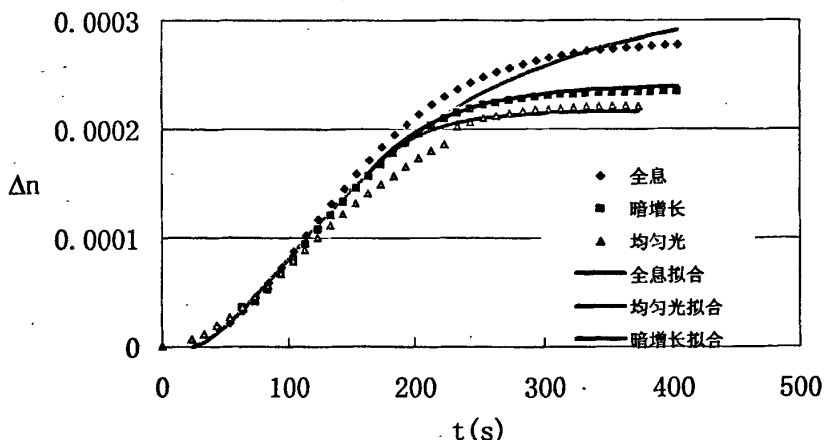


图 5-17 三种记录方式下的折射率调制度实验曲线

Fig. 5-17 The experimental curve of refractive-index modulation for different recording mode

图 5-17 所示的实验结果与我们前面应用理论模型分析的增长趋势基本相

符, 即, 记录光强不是很高的情况下, 采用全息记录的方式达到的饱和衍射效率要比中途采用暗增长或均匀光照明的方式获得的更高。图中还分别应用 (4-22), (4-26)、(4-32) 式对全息曲线, 暗增长曲线和均匀光照明曲线进行拟合, 拟合出的参数值为 $C_n U = 0.00091$, $\kappa I^{1/2} = 0.007 \text{ s}^{-1}$, $\tau = 59 \text{ s}$, $C_n \mu_1(t_e) = 0.000081$ 。

5.5 本章小结

本章主要是根据上一章的理论结果从实验角度进行验证。从记录条件角度实验验证了曝光光强和光栅条纹间距对全息光栅衍射效率的影响; 并实验分析材料的成分对全息性能的影响。在本章中还重点分析了光栅形成过程中的暗增长现象, 以及根据暗增长过程中单体扩散的特点, 设计并实施了非连续曝光实验, 实验证明非连续曝光比连续曝光将获得更高的衍射效率。最后分析了记录未饱和采用均匀光照明对光栅后期衍射效率的影响, 并比较不同记录方式下光栅的衍射效率的增长情况。由于本章的实验数据均采用第四章的理论模型进行拟合并得出合理结果, 这说明第四章给出的简化模型基本上可以用于分析和解释我们自行研制的光致聚合物材料。

结 论

本文对光致聚合物的记录机理进行深入研究，形成相关理论，并进行实验验证，对记录条件的选择和材料制备提出建设性建议，其主要成果如下：

1、系统分析光致聚合物中光栅的形成过程

通过对自由基聚合和阳离子聚合型光致聚合物的比较分析，研究了光致聚合物的光聚合机理，以及全息光栅的建立。并分析了已有的自由基型光致聚合物光栅形成的扩散模型，研究模型中各参数的意义，比较不同模型的建立基础，以及在分析光栅形成过程上采用的不同分析方法。通过比较找出以扩散理论为基础的模型的基本方程，作为进一步研究的基础，并且提出对模型参数简化的思想。

2、建立简化的全息光栅形成的扩散模型

在已有光致聚合物全息光栅形成的扩散模型基础上，提出简化的全息光栅形成的扩散模型，并对模型中参数的确定提出新的观点。根据模型得出折射率调制度的解析表达式，分析模型中各参数对折射率调制度的影响，并根据模型中参数与曝光光强和光栅条纹间距的关系，数值模拟曝光光强和光栅条纹间距对饱和和折射率调制度的影响，得出饱和和折射率调制度随曝光光强的增加而减小，随条纹间距的减小而增大的结论，从而提出优化记录条件的思路。

3、对模型的实验验证

根据模型得出的结论设计相关实验对模型进行验证，实验在我们自主研发的新型光致聚合物材料上进行。实验分别采用不同曝光光强记录全息光栅，结果表明在同样条件下，较低的曝光光强获得相对高的衍射效率饱和值，同样实验采用不同光栅条纹间距记录全息光栅，实验结果表明，较小的条纹间距对应高的衍射效率饱和值。通过实验验证了简化的全息光栅扩散模型可以用于分析和解释我们自行研制的光致聚合物材料。实验还通过曲线拟合得出模型中的参数，并且结合模型参数的参数值与材料组分的关系，比较了材料组分对材料全息性能的影响，对材料的制备提出建议。

4、对光栅形成过程中出现的特殊现象分析

通过所建立的简化模型可以对光栅形成中的暗增长现象预测，并得出暗增长过程中折射率调制度的解析表达式。根据暗增长过程单体暗扩散的特点，设计并实施了非连续曝光实验，解决强曝光光强造成衍射效率在较低值处达到饱和的问题。实验证明在相同记录条件下非连续曝光比连续曝光获得更高的衍射效率。

应用模型还对均匀后曝光过程中的折射率调制度进行了理论分析和数值模拟，分析结果表明与全息曝光和记录未饱和采用暗增长的记录方式对比，均匀后曝光使光栅的衍射效率增长很快达到饱和。通过数值模拟还分析在不同曝光光强

下采用以上三种记录方式对光栅衍射效率的影响,结果表明在曝光光强过高的情况下,采用暗增长的记录方式会获得更高的饱和衍射效率,而如果光强适中,全息曝光的记录方式会获得相对高的衍射效率饱和值。最后在同一种材料上分别以这三种记录方式记录全息光栅,实验结果表明记录所用光强对此种材料来说适中,应用全息曝光的记录方式获得了较高的衍射效率饱和值。

目前我国对光致聚合物的研究还在不断发展阶段,对光致聚合物记录机理的研究还应不断深入。简单的扩散与聚合为基础的模型还不能解释光栅形成过程中的所有问题,有待解决的问题包括:

- 1、材料的固化过程对光栅形成过程的影响。在模型中我们假定在光栅形成过程中,单体的扩散系数为常数,而没有考虑随着单体转变为聚合物材料会逐渐固化。所以对于我们材料的固化过程还应进一步研究,使模型进一步完善。

- 2、等衍射效率复用存储。通过对均匀后曝光的分析可以看出,在均匀后曝光中衍射效率仍有所增长,而复用存储中,记录后一幅全息图对前一幅全息图来说,相当于均匀曝光,所以要实现等衍射效率复用必须考虑此过程的影响。

- 3、光敏染料对光栅形成过程的影响。光敏剂不仅可以参与材料工作波长的选择,而且影响材料的灵敏度。所以对光栅形成过程中各因素影响的研究应该更为广泛。

参考文献

- 1 A Fimia, N Lopez, F Mateos, et al. New Photopolymer Used as a Holographic Recording Material. [J]. *App. Opt.*, 1993, 32(20): 3706-3707.
- 2 陶世荃, 王大勇, 江竹青, 袁泉著. 光全息存储. 1998.12, 北京工业大学出版社, 85-88, 59-60
- 3 晏爱琴. 新型光致聚合物的全息存储性能评价及存储机理研究. 北京工业大学硕士学位论文, 2005 : 2-4
- 4 Zhang Cunlin, Cao Shengli . Laser Plate Marking Material. [J]. *J. of Optoelectronics* Laser*, 2002, 13(3): 261-263
- 5 Chenming ZhOU, Dayong Wang, Shiquan Tao et al. Dynamic Hologram Recording Characteristics in Photopolymer films. *Proceedings of SPIE*, Vol. 4930 (2002)
- 6 姚华文, 黄明举, 陈仲裕, 侯立松, 干福熹, 绿敏光致聚合物的制备及其光全息存储性能研究. *光学学报*, 2002年, 第22卷, 第8期
- 7 黄明举, 姚华文, 陈仲裕等, 新型绿光敏感光致聚合物高密度全息存储特性. *物理学报*, 2002年, 第51卷, 第11期
- 8 余鹏. 全息光存储综述及发展状况. 记录媒体技术. 2007年3月16日.
www.chinamediatech.com
- 9 邱洪民. 全息光盘开始出货. 驱动之家. 2007年2月14日. www.mydrivers.com
- 10 于美文, 张存林, 杨永源. 全息记录材料及其应用. 1997年, 高等教育出版社: 125-170
- 11 Lin S H, Hsu K Y, Chen W Z, et al. Phenanthrenequinone-doped Poly(methyl methacrylate) Photopolymer Bulk for Volume Holographic Data Storage. *Opt Lett.* 2000, 25: 451-453
- 12 Steckman G J, Solomatine I, Zhou G, et al. Characterization of Phenanthrenequinone-doped Poly(methyl methacrylate) for Holographic Memory. *Opt Lett.* 1998, 23: 1310-1312
- 13 Steckman G J, Shelkovnikov V, Solomatine I et al. Holographic Recording in a Photopolymer by Optically Induced Detachment of Chromophores. *Opt Lett.* 2000, 25: 607-609
- 14 Wang M M, Esener S C. Three-Dimensional Optical Data Storage in a Fluorescent Dye-Doped Photopolymer. *Appl Opt.* 2000, 39: 1826-1834
- 15 Schnoes M G, Dhar L, Schilling M L et al. Photopolymer-filled Cacophonous Glasses a Dimensionally Stable Holographic Recording Medium. *Opt Lett.* 1999, 24: 658-660
- 16 Uh-Sock Rhee, H. John Caulfield, Chandra S. Vikram, and Joseph Shamir. Dynamics of Hologram Recording in DuPont Photopolymer. *Applied Optics*, February 1995, Vol. 34, No. 5_10
- 17 W.S. Colburn and K.A. Haines, Volume hologram formation in photopolymer materials.

- Appl.Opt. 1971, 10 (7), pp.1636-1641.
- 18 R.H.Wopschall and T.R.Pampalone, Dry Photopolymer Film for Recording Holograms. Appl.Opt. 1972, 11(9), pp.2096-2097.
 - 19 R.R.Adhami,D.J.Lanteigne, and D.A.Gregory, Photopolymer hologram formation theory. Microwave and Opt.tech. 1991, 4(3), pp.106-109,.
 - 20 G.Zhao and P.Mouroulis. Diffusion Model of Hologram Formation in Dry Photopolymer Materials. J. Mod.Opt. 1994, 41, pp.1929-1939,
 - 21 G.Zhao and P.Mouroulis. Extension of Diffusion Model of Holographic Photopolymers. J. Mod.Opt. 1995, 42(12), pp.2571-2573,
 - 22 Raymond K.Kostuk. Dynamic Hologram Recording Characteristics in DoPont Photopolymers. Applied Optics, March 1999, Vol.38, No.8_10
 - 23 V. L. Colvin, R. G. Larson, A. L. Harris, and M. L. Schilling,. Quantitative Model of Volume Hologram Formation in Photopolymers. J. Appl. Phys. 1997, 81(9), pp. 5913-5923
 - 24 Vincent Moreau,Yvon Renotte and Yves Lion. Characterization of DuPont Photopolymer: Determination of Kinetic Parameters in a Diffusion Model. APPLIED OPTICS ,June 2002 ,Vol. 41, No. 17: 3427-3435
 - 25 S. Piazzolla and B. K. Jenkins. First-harmonic Diffusion Model for Holographic Grating Formation in Photopolymers,"J. Opt. Soc. Am. B,2000, 17(7), pp. 1147-1157,
 - 26 S. Piazzolla and B. K. Jenkins. Holographic Gratings Formation in Photopolymers. Opt. Lett. 1996. 21(14), pp. 1075-1077,
 - 27 Feidhlim T. O'Neill, Justin R. Lawrence, and John T. Sheridan. Comparison of holographic photopolymer materials by use of analytic nonlocal diffusion models. APPLIED OPTICS . February 2002, Vol. 41, No. 5 _ 10
 - 28 Justin R. Lawrence. Photopolymer Holographic Recording Material. Parameter Estimation Using a Nonlocal Diffusion Based Model. J. Appl. Phys. October 2001 Vol. 90, No. 7, 1
 - 29 John T. Sheridan and Justin R. Lawrence. Nonlocal-Response Diffusion Model of Holographic Recording in Photopolymer. J. Opt. Soc. Am. A June 2000, Vol. 17, No. 6/
 - 30 黄明举等. 厚度对光聚物高密度全息存储记录参量的影响. ACTA PHOTONICA SINICA. 2002, 31(2):246-249
 - 31 Yao Hua-wen et al. Study of The Holographic Storage Characteristics of a Areen Light Sensitive Photopolymer. JOURNAL OF FUNCTION MATERIALS AND DEVICES. 2002,8(4):346-350
 - 32 姚华文等. 光致聚合物中引发剂浓度的优化和全息存储性能研究. 中国激光. 2002,

- A29(11):972~974
- 33 黄明举等. 一种新型绿光敏感高密度全息光聚物的记录特性研究. 中国激光. 2002, A29(8):748~750
 - 34 姚华文等. 绿敏光致聚合物的制备及其光全息存储性能研究. 光学学报. 2002,22(8):1021~1024
 - 35 周臣明. 光致聚合物的全息存储特性研究. 北京工业大学硕士论文. 2003,1~3
 - 36 施盟泉, 吴飞鹏, 刘国栋等. 光致聚合物材料中各组分对光聚合速度的影响及其在全息存储中的应用实验. 感光科学与光化学. 2002, 20(5):370~376
 - 37 Chenming Zhou, dayong Wang. Dynamic Hologram Recording Characteristics in Photopolymer films. Advanced Optical storage technology, Proceedings of SPIE. 2002, 4930:443~451
 - 38 施盟泉, 周臣明等. 光致聚合物材料中双组分单体对聚合效率及全息存储性能的影响. 2003年全国高分子学术论文报告会
 - 39 Aiqin Yan, Shiquan Tao, Mengquan Shi et al, "Multiplexing holograms in the photopolymer with equal diffraction efficiency", Photonics Asia 2004, Advances in Optical Data Storage Technology(2004), invited paper. Proceedings of SPIE. 2004, 5643:109~117
 - 40 嵇渡华. 光致聚合物的全息存储特性研究. 北京工业大学硕士论文. 2007:45~46
 - 41 H. Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram grating. *Bell System. Tech. J.*48, 1969:2909~2947
 - 42 潘祖仁等. 自由基聚合. 化学工业出版社, 1981: 36-45页
 - 43 Hans J. Coufal, Demetri Psaltis, Glenn T. Sincerbox. Holographic Data Storage. 2000:169-174
 - 44 丁立朋 李拥军 冯兴法 "阳离子聚合光引发剂及其阳离子反应机理" 热固性树脂 1997 第2期, 47-53 页
 - 45 J. T. Sheridan and J. R. Lawrence, "Nonlocal response diffusion model of holographic recording in photopolymer," *J. Opt. Soc. Am. A*, 2000, Vol. 17, 1108~1114
 - 46 Shun-Der Wu and Elias N. Glytsis, "Holographic grating formation in photopolymers: analysis and experimental results based on a nonlocal diffusion model and rigorous coupled-wave analysis" *J. Opt. Soc. Am. B* June 2003, Vol. 20, No. 6:1177-1188

攻读硕士期间所发表的学术论文

- 1 Tao Zhang, Shiquan Tao, Yuhong Wan , Mengquan Shi, Yuxia Zhao, Feipeng Wu, "Research on the dark diffusion transient for a blue-green sensitized holographic Photopolymer material," Proc. SPIE, 6796, Photonics North (2007) ISTP 收录
- 2 Pengfei Liu, Tao Zhang, Yingying Liu, Qianli Zhai, Shiquan Tao, Xiaojun Wan, Feipeng Wu, "The analysis of the effect of recording conditions on grating formation in holographic photopolymers," Proc. SPIE 6832, 68320Y (2007)
- 3 张韬, 陶世荃, 翟千里, 万玉红, 王大勇, 施盟泉, 吴飞鹏, "用于全息存储的光致聚合物材料的暗增长现象研究," 中国光学学会全息与光信息处理专委会年会(2007), 已被《光子学报》录用, 待印刷发表

攻读硕士学位期间所参加的科研项目

1. 国家自然科学基金项目: 用于海量全息存储的光致聚合物材料研究 (项目号: 60477004)
2. 北京市自然科学基金重点项目: 采用光致聚合物材料的海量全息信息存储技术研究 (项目号: 4071001)

致 谢

首先要感谢我的导师陶世荃教授，在研究生学习期间对我学习工作的指导和生活上的关心。陶老师知识渊博、治学严谨，以认真的工作态度和严谨的科研作风为我们树立榜样，她不断进取的精神更令人敬佩。是她把我领进科研的大门，教会我科研的方法，为我指明科研工作的方向，使研究生阶段的学习成为我重要的科研经历。

我还要感谢课题组的王大勇老师，江竹青老师和万玉红老师，王大勇老师积极向上的工作态度令人钦佩，开阔的视野和广泛的知识面，使每一次交流都耳目一新。江竹青老师使实验室的管理更加井然有序，为我们提供一个优良的科研环境。万玉红老师既有年轻教师的活力，又有对科研的忘我精神，对我实验中出现问题提出了好的建议，使实验能够顺利进行。

我还要感谢课题组的同学在论文工作中给与我的帮助。与翟千里、王焕勇、刘鹏飞、刘盈盈等同学的讨论及实验上的合作，使论文工作的实验部分能够顺利开展，刘鹏飞同学还为实验部分补充重要数据。还要感谢宋伟同学对我后一阶段实验的帮助，以及其他实验室同学对我工作和生活上的支持和关心。

在此还要特别感谢中科院理化所的赵榆霞老师和施盟泉老师，为我们讲解材料的化学原理，并源源不断地提供实验材料，使实验能够重复验证，得到更为可信的实验结果。

最后还要感谢我的家人和关心我的朋友，感谢他们一直以来对我学习的支持和理解。