

# 光致聚合物在全息存储装置中的应用研究

刘琪, 于丹\*, 杨蕊嘉, 罗再励, 廖祥羽, 张旭

天津理工大学, 天津

收稿日期: 2022年1月24日; 录用日期: 2022年3月27日; 发布日期: 2022年4月6日

## 摘要

本文利用丙烯酰胺光致聚合物作为存储介质设计了一种新型高效的全息存储装置, 并对其全息存储性能进行了实验研究。通过制备多种形式的聚合物材料, 选择刚性衬底的丙烯酰胺-亚甲基蓝光致聚合物进行全息存储实验, 并确定了聚合物各种成分的优化配比。实验研究表明, 应用光致聚合物设计的全息存储装置在多种实验条件下均能获得清晰的再现图像, 材料光学性能优异, 能够满足全息存储的实验需要, 具有较大的实用化潜力和应用价值。

## 关键词

全息存储, 光致聚合物, 全息图

# Application Study of Photopolymer in Holographic Storage Device

Qi Liu, Dan Yu\*, Ruijia Yang, Zaili Luo, Xiangyu Liao, Xu Zhang

Tianjin University of Technology, Tianjin

Received: Jan. 24<sup>th</sup>, 2022; accepted: Mar. 27<sup>th</sup>, 2022; published: Apr. 6<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

A novel holographic storage device with acrylamide photopolymer as storage medium is designed and its holographic performance is investigated experimentally. By preparing various forms of polymer materials, acrylamide-methylene blue photopolymer on rigid substrate was selected for holographic storage experiment, and the optimal ratio of various components of the polymer was determined. The experimental research shows that the holographic storage device designed by using photopolymer can obtain clear reconstructed images under various experimental condi-

\*通讯作者。

tions. The material with excellent optical properties can show great potential in practical application and provide the important fundament for experiment of holographic data storage.

## Keywords

Holographic Storage, Photopolymer, Hologram

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着信息技术的不断发展,人类对数据存储的需求每年以指数形式增长。二维面存储技术如磁存储、传统光盘存储和半导体存储等仍在不断改进以满足对存储系统容量更大和传输更快等要求,然而这些传统的存储手段正逐渐接近其物理极限。如何开发新材料、提高材料存储单元的性能以及使用新的信息存储技术使存储密度显著增加,进而提高存储容量是研究人员亟需解决的关键问题[1] [2] [3] [4]。

经典的全息存储装置如全息照相使用的存储材料是银盐干板,通过曝光、显影、定影、水洗、晾干等步骤获得全息图。后处理过程繁杂且存在安全隐患,已经不适合全息存储装置的实际应用需要。光致聚合物是近几年全息存储材料的研究热点[5] [6] [7] [8],经记录光照射后,材料内部的光敏剂被激发,引发曝光过程,导致单体聚集,最终在材料中形成位相型全息图。光致聚合物的特点是高感光度、高精度、高衍射效率、高水平噪声比,可用完全干法处理,经快速显影记录的全息图具有很高的几何保真度,并且可以长期保存[9] [10] [11]。全息存储被认为是与传统存储技术最具竞争力的存储方式,也是目前大容量、高密度光伏技术研究的热点。基于光致聚合物研制的全息存储装置成本低廉、操作简便,具有良好的应用前景[12] [13] [14]。

本文制备了不同染料与衬底种类的丙烯酸胺光致聚合物,研究了材料组分的优化配比及制作流程,应用刚性衬底的丙烯酸胺-亚甲基蓝光致聚合物设计了一种新型的全息存储装置,并对装置的全息存储性能进行了实验研究。

## 2. 光致聚合物制备

### 2.1. 存储介质

用于全息存储的记录介质应该具有足够高的分辨率,对所使用的激光波长有足够高的灵敏度。存储介质的分辨本领通常用每毫米能记录多少明暗相间的条纹为标准。存储材料的选择是获得良好全息存储实验效果的基础和关键,自上世纪90年代至今,国内外科技文献多次报道丙烯酸胺有机聚合物材料是一种极具潜力的全息存储介质,具有衍射效率高、灵敏度高、稳定性好、成本低廉等诸多优点[15] [16] [17] [18]。

聚合物材料的组成成分较多,一般包含单体、光引发剂、光敏剂(染料)和成膜基底等。其中光敏剂在激光照射下会引发一系列光化学反应,使单体发生聚集并形成高分子聚合物,即光聚合反应。光敏剂可以根据需要选择不同的成分,使制备的聚合物材料对不同波段的光源敏感。其他组成成分的掺杂比例也对聚合物的全息存储性能有直接影响,需要通过多次重复实验,找到最适合进行全息存储实验的最佳配比。

实验中我们制备了两种丙烯酸胺材料，分别选择深蓝色染料亚甲基蓝和暗红色染料赤藓红 B 作为光敏剂，前者为红光敏感材料，后者为绿光敏感材料。两种材料均可应用进行全息存储实验，但是考虑到红光光源价格一般低于绿光光源，我们选择了对红光敏感的丙烯酸胺 - 亚甲基蓝材料进行实验测试，这样也有利于降低全息存储装置的成本，为其日后产业化和实用化打下基础。另外，丙烯酸胺聚合物材料可以根据实验需要以不同材质作为衬底，本文分别制备了附着于玻璃衬底的刚性材料、附着于塑料衬底的柔性材料以及无衬底材料。柔性材料和无衬底材料可以弯曲并进行延展，但是不利于稳定保存全息图，因此本文选用的是玻璃衬底的刚性材料，制备的聚合物样品见图 1。

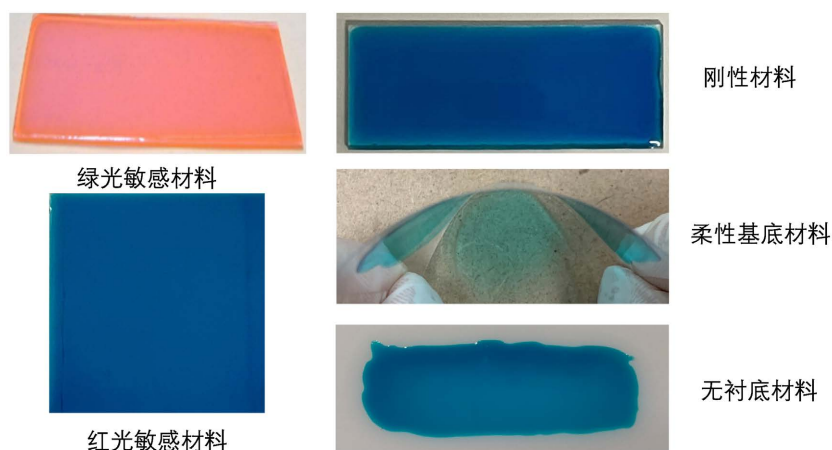


Figure 1. Polymers with different dyes and substrate materials

图 1. 具有不同染料和衬底材料的聚合物

## 2.2. 制备方法

本文采用溶剂共混方法制备丙烯酸胺 - 亚甲基蓝聚合物材料，就是选择水或者有机溶液作为溶剂，将光敏剂、光引发剂、光致聚合单体和基底聚合物等成分按照一定的比例配置，并全部溶解于溶剂中，使各种成分混合均匀，最后将混合物溶液均匀涂于透明基底上等待水分蒸发，即可得到聚合物样品。结合参考文献和实验效果，我们反复调整聚合物各组分的比例，最终确定了优化配比，详见表 1。

Table 1. Components information for preparing the photopolymer

表 1. 用于制备光致聚合物的组分信息

原料名称	英文简写	分子式	物理状态	作用	质量百分比
丙烯酸胺单体	AA	$\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$	白色粉末	单体	10%
三乙醇胺	TEA	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	无色粘稠液体	光引发剂	30%
N-N' 亚甲基双丙烯酸胺	BMAA	$\text{CH}_2\text{CHCONHCH}_2\text{-NHCOCHCH}_2$	白色粉末	交联剂	5%
聚乙烯醇(1788 型)	PVA	$[\text{CH}_2\text{CHOH}]_n$	白色粉末	成膜基底	55%
亚甲基蓝	MB	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	深蓝色粉末	光敏剂	0.1%

材料的制备流程见图 2。首先将聚乙烯醇基底与去离子水加热搅拌至 70℃ 形成透明澄清溶液，放置冷却；然后将其他组分：亚甲基蓝光敏剂、丙烯酸胺单体、NN-亚甲基双丙烯酸胺交联剂、三乙醇胺光引发剂等成分放入另一个烧杯中；再将两个烧杯中的药品混合，通过磁力加热搅拌器进行搅拌，最终形

成蓝色澄清溶液备用。使用胶头滴管或针管将混合溶液涂抹于载玻片上，放置于真空干燥箱内，样品自然环境干燥 48 小时后即可使用。制作材料时需要避光，防止光敏染料被消耗，制备成功的聚合物存储介质为蓝色透明薄膜状固体。

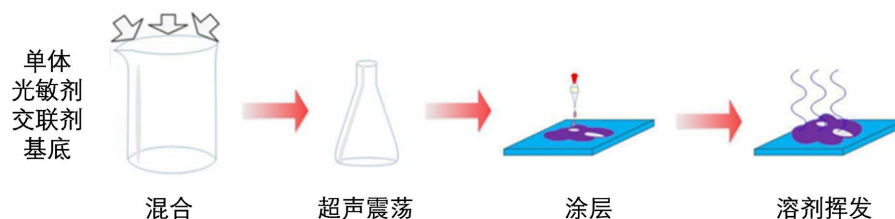


Figure 2. Preparation procedure of photopolymer  
图 2. 聚合物材料制备流程

### 3. 实验原理与光路设计

全息存储装置采用二波耦合光束干涉原理，将信息以相位光栅形式记录于聚合物材料内部。一束单色激光通过分振幅方法分为两束后，再次重合于空间一点。由于两束光满足相干条件，在相遇空间点处发生双光束干涉，形成光强度的空间调制分布。当光致聚合物放置于该交汇区域内时，便能够将光强的空间调制转变为聚合物材料内部成分的空间调制，光致聚合物材料发生光化学反应，在光亮区形成链长度更高的光产物，从而形成成分的空间调制，最终导致形成永久的相位光栅，将信息记录于材料内部。

信息的读取过程采用一束参考光直接照射材料，读取相位光栅。由于光栅的衍射作用，将满足 Bragg 条件的参考光衍射，形成原始物光的衍射光，该光束携带存储的信息能够直接显示于屏幕上。

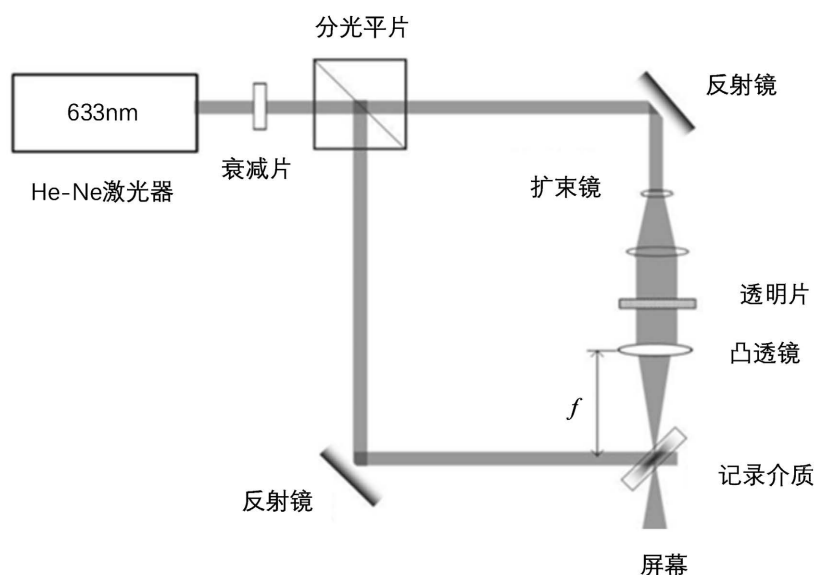


Figure 3. Schematic design chart for holographic storage demonstrator  
图 3. 全息存储装置光路设计图

设计光路如图 3 所示。由 He-Ne 激光器发出的波长为 633 nm 的红色激光首先经过衰减片调制光强，然后通过偏振分光平片被分为两束。其中一束经扩束镜准直扩束后，入射到载有待记录信息的透明片上，经图片的强度调制，将图片信息加载至光束，加载了信息的这束光称为物光。物光再经过凸透镜汇聚于

样品内部，便能够将所携带的信息记录于介质内。另外一束未加载信息的光束称为参考光，经过准直和反射后直接照射在样品上。物光和参考光两束相干光在样品内部发生干涉，导致光强度空间调制，形成相位型光栅，将物光信息记录下来。基于光致聚合物设计的全息存储装置结构简单，易于操作，可以实现一次写入永久读取的信息存储方式，能够满足全息存储实验研究的需要。

## 4. 性能测试

### 4.1. 全息存储实验装置

依据设计光路搭建的全息存储装置如图 4 所示。信息的写入过程是全息存储演示的关键。实验中需要将需要记录的信息直接打印在透明塑胶片上，置于信号光路，当物光入射后能够直接通过黑白透明片改变光的强度分布，调制信号光使之携带信息。

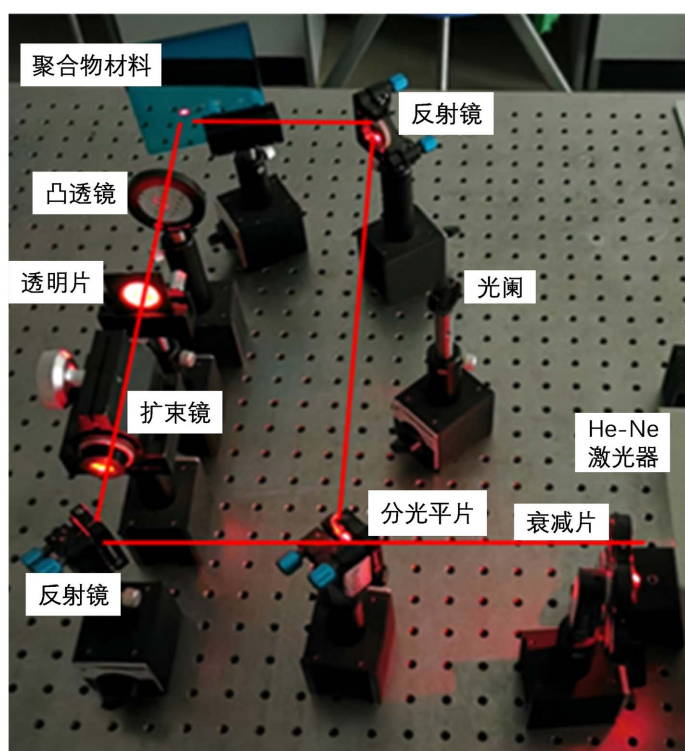


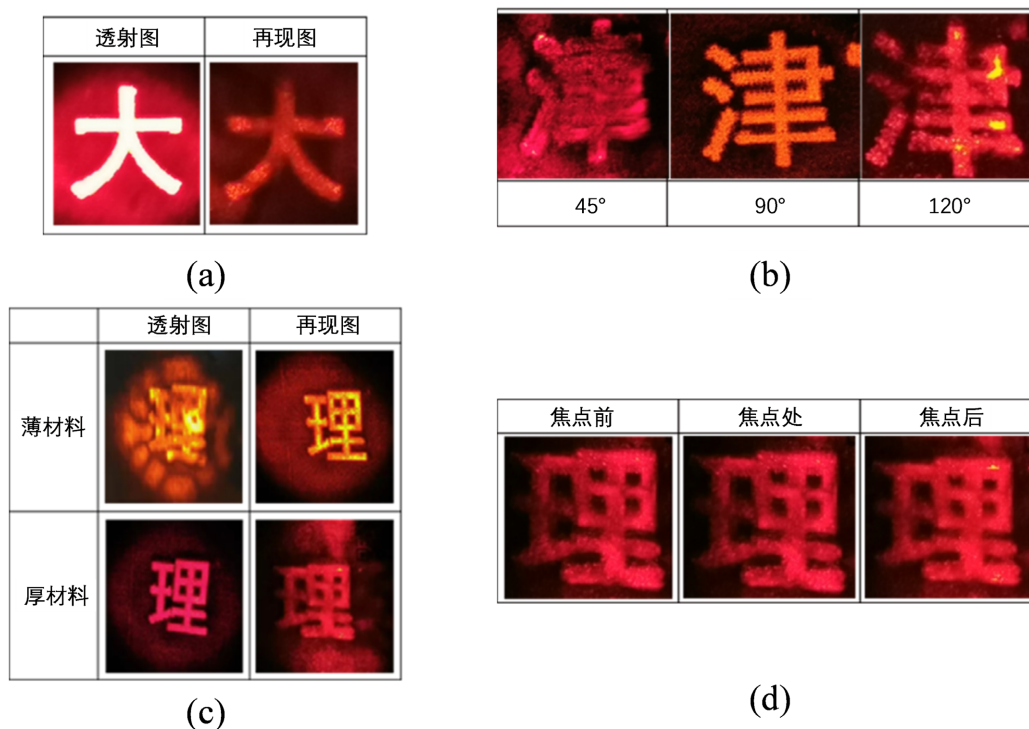
Figure 4. Experimental setup for holographic storage

图 4. 全息存储实验装置

信息的读取过程基于体光栅的衍射原理。实验过程中将信号光路关闭，仅保留参考光路照射至样品。依据光栅衍射原理，在原始记录角度应用原波长参考光入射样品后，记录于材料内部的信息能够在原物光方向完全衍射再现。因此，参考光能够将读取的再现图像投射到屏幕上，衍射全息图像信息能够通过肉眼直接观察。

### 4.2. 实验结果讨论分析

为了研究装置的全息存储性能，本文通过实验获得了再现图像，并分别测试了改变聚合物材料厚度、物光与参考光夹角以及物光聚焦状态条件下获得的再现图像，将再现图像与物光照射聚合物存储材料接收到的透射图像进行了比较，实验结果如图 5 所示。



**Figure 5.** Reproduced images with various conditions. (a)  $90^\circ$  recording angle; (b) various recording angles; (c) various thicknesses of sample; (d) various position of focus

**图 5.** 不同实验条件下的再现图像实验结果: (a)  $90^\circ$ 记录角; (b) 不同记录角度; (c) 不同样品厚度; (d) 不同聚焦位置

图 5(a)为物光与参考光夹角  $90^\circ$ ，聚合物存储材料厚度 150 nm 且置于凸透镜焦点偏后方条件下，获得的再现图像。图 5(b)为材料厚度和聚焦情况相同，改变物光与参考光夹角所获得的再现图像。图 5(c)为改变材料厚度获得的再现图像，薄材料厚度约为 150 nm，厚材料厚度约为 250 nm。图 5(d)为使用焦距为 50 mm 的凸透镜聚焦物光，将聚合物材料分别放置在焦点前约 2 mm、恰好焦点处及焦点后约 2 mm 所获得的再现图像。实验结果表明，基于丙烯酰胺聚合物的全息存储装置具有良好的光学性能，在各种情况下均能获得清晰的再现图像。

## 5. 结论

本文设计并研制了一种新型的基于丙烯酰胺聚合物材料的全息存储装置。装置选用的光致聚合物材料可实现一次写入、多次读取记录的全息图，具有组分灵活、操作简便、成本低廉等诸多优点。高性能材料是获得良好全息存储实验结果的关键因素，通过制备大量不同形式的聚合物样品，确定了使用红光敏感的刚性材料进行全息存储实验研究。搭建二波耦合实验光路，测试了全息存储装置的再现图像。实验结果表明该装置具有良好的全息图像存储性能，在多种实验条件下均能获得高质量的再现图像。图像对比度高，用肉眼便能够直接观察。这种无需复杂后续湿处理的全息存储装置相对于其他类似装置具有明显优势，在教学和科研领域均有较大的应用潜力。

## 基金项目

本论文感谢天津市研究生科研创新项目(2020YJSS171)的资助; 感谢产学合作协同育人项目(202102538015)的资助。

## 参考文献

- [1] Dhar, L., Curtis, K., Tackitt, M., Schilling, M.L., Campbell, S., Wilson, W., Hill, A., Boyd, C., Levinos, N. and Harris, A. (1998) Holographic Storage of Multiple High-Capacity Digital Data Pages in Thick Photopolymer Systems. *Optics Letters*, **23**, 1710-1712. <https://doi.org/10.1364/OL.23.001710>
- [2] Leite, E., Naydenova, I., Mintova, S., Leclercq, L. and Toal, V. (2010) Photopolymerisable Nanocomposites for Holographic Recording and Sensor Application. *Applied Optics*, **49**, 3652-3660. <https://doi.org/10.1364/AO.49.003652>
- [3] Krul, L.P., Matusевич, V., Hoff, D., Kowarschik, R., Matusевич, Y.I., Butovskaya, G.V. and Murashko, E.A. (2007) Modified Polymethylmethacrylate as a Base for Thermostable Optical Recording Media. *Optics Express*, **15**, 8543-8549. <https://doi.org/10.1364/OE.15.008543>
- [4] Dhar, L., Schnoes, M.G., Wysocki, T.L., Bair, H., Schilling, M. and Boyd, C. (1998) Temperature-Induced Changes in Photopolymer Volume Holograms. *Applied Physics Letters*, **73**, 1337-1339. <https://doi.org/10.1063/1.122375>
- [5] Yu, D., Liu, H., Jiang, Y. and Sun, X. (2010) Holographic Storage Stability in PQ-PMMA Bulk Photopolymer. *Optics Communications*, **283**, 4219-4223. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.06.026>
- [6] Wang, H., Wang, J., Liu, H., Yu, D., Sun, X. and Zhang, J. (2012) Study of Effective Optical Thickness in Photopolymer for Application. *Optics Letters*, **37**, 2241-2243. <https://doi.org/10.1364/OL.37.002241>
- [7] Pandey, N., Naydenova, I., Martin, S. and Toal, V. (2008) Technique for Characterization of Dimensional Changes in Slanted Holographic Gratings by Monitoring the Angular Selectivity Profile. *Optics Letters*, **33**, 1981-1983. <https://doi.org/10.1364/OL.33.001981>
- [8] Tatsiana, M., Suzanne, M. and Izabela, N. (2013) Humidity and Temperature Effect on Properties of Transmission Gratings Recorded in PVA/AA-Based Photopolymer Layers. *Journal of Optics*, **15**, Article ID: 105301. <https://doi.org/10.1088/2040-8978/15/10/105301>
- [9] Zhao, G. and Mouroulis, P. (1994) Diffusion Model of Hologram Formation in Dry Photopolymer Materials. *Journal of Modern Optics*, **41**, 1929-1939. <https://doi.org/10.1080/09500349414551831>
- [10] Sheridan, J.T. and Lawrence, J.R. (2000) Nonlocal-Response Diffusion Model of Holographic Recording in Photopolymer. *Journal of the Optical Society of America A*, **17**, 1108-1114. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.17.001108>
- [11] Li, H., Qi, Y. and Sheridan, J.T. (2014) Three-Dimensional Extended Nonlocal Photo-Polymerization Driven Diffusion Model. Part. I. Absorption. *Journal of the Optical Society of America B*, **31**, 2638-2647. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.31.002638>
- [12] Li, H., Qi, Y. and Sheridan, J.T. (2014) Three-Dimensional Extended Nonlocal Photo-Polymerization Driven Diffusion Model. Part II. Photopolymerization and Model Development. *Journal of the Optical Society of America B*, **31**, 2648-2656. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.31.002648>
- [13] Yu, D., Liu, H., Geng, Y., Wang, W. and Zhao, Y. (2014) Radical Polymerization in Holographic Grating Formation in PQ-PMMA Photopolymer Part I: Short Exposure. *Optics Communications*, **330**, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.05.072>
- [14] Yu, D., Liu, H., Geng, Y., Wang, W. and Zhao, Y. (2014) Radical Polymerization in Holographic Grating Formation in PQ-PMMA Photopolymer Part II: Consecutive Exposure and Dark Decay. *Optics Communications*, **330**, 199-207. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2014.05.071>
- [15] Fernández, E., García, C., Pascual, I., Ortuño, M., Gallego, S. and Beléndez, A. (2006) Optimization of a Thick Polyvinyl Alcohol-Acrylamide Photopolymer for Data Storage Using A Combination of Angular and Peristrophic Holographic Multiplexing. *Applied Optics*, **45**, 7661-7666. <https://doi.org/10.1364/AO.45.007661>
- [16] 先立洪, 于丹, 杜佳欣, 陈思璇, 余彦青. 用全息散射方法研究掺杂纳米粒子的丙烯酰胺聚合物 pH 值敏感度[J]. *应用物理*, 2016, 6(11): 250-256.
- [17] Gallego, S., Márquez, A., Marini, S., Fernández, E., Ortuño, M. and Pascual, I. (2009) In Dark Analysis of PVA/AA Materials at Very Low Spatial Frequencies: Phase Modulation Evolution and Diffusion Estimation. *Optics Express*, **17**, 18279-18291. <https://doi.org/10.1364/OE.17.018279>
- [18] Babeva, T., Naydenova, I., Mackey, D., Martin, S. and Toal, V. (2010) Two-Way Diffusion Model for Short-Exposure Holographic Grating Formation in Acrylamide Based Photopolymer. *Journal of the Optical Society of America B*, **27**, 197-203. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.000197>