

文章编号:1007-2780(2017)07-0567-05

高衍射效率光致聚合物薄膜中全息记录研究

刘攀,姚秋香,郑志强,高洪跃*,周文,许凡,刘吉成,
于瀛洁,郑华东,孙涛,曾震湘,陈思卿,张震
(上海大学超精密光电检测与信息显示技术研究中心,上海 200072)

摘要:为了研究新的全息记录介质,本文我们介绍一种基于 TMPTA 单体的光致聚合物材料。我们已经在该聚合物薄膜样品中成功记录三维实物信息及数字静态视差图像存储等,证明具有良好的全息记录与重建的性能。实验结果表明:该材料在记录角度为 26° 时,不加电压等任何外部条件下的衍射效率接近 90%,并且制作简便、容易保存,作为全息记录介质能够有效地重建出高分辨率,高衍射效率的全息再现像。由于该聚合物的高衍射效率并且不需要外加电压等特性,该材料更加适合用于全息图和大数据的永久存储,并且它在大尺寸静态三维全息图显示、三维图像存储、数据储存、全息防伪、全息打印等领域具有较强的优势和潜在的应用前景。

关键词:全息;衍射光学;光致聚合物;非线性光学材料;全息存储

中图分类号:TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20173207.0567

Hologram recording in photopolymer films with high diffraction efficiency

LIU Pan, YAO Qiu-xiang, ZHENG Zhi-qiang, GAO Hong-yue*,
ZHOU Wen, XU Fan, LIU Ji-cheng, YU Ying-jie, ZHENG Hua-dong,
SUN Tao, ZENG Zheng-xiang, CHEN Si-qing, ZHANG Zhen

(Ultra-precision Optoelectronic Metrology and Information Display
Technologies Research Center, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In order to study on new hologram storage material, we introduced a TMPTA-based photopolymer in this article. We have successfully recorded three-dimensional(3D) object information and digital parallax stereogram image, etc. in this polymer film; it is shown that the polymer has a good performance in holographic recording and reconstruction. Experimental results show that a diffraction efficiency nearly 90% can be achieved when the recording angle is set to be 26° without voltage ap-

收稿日期:2017-01-15; **修订日期:**2017-03-31.

基金项目:国家自然科学基金(No.11004037, No.11474194);上海市自然科学基金(No.14ZR1415500, No.14ZR1415700);上海市教委科研创新基金(No.14YZ009);中国科学院开放研究基金(No.SKLSST201104)。

Supported by National Natural Science Foundation of China(No.11004037, No.11474194); Shanghai Natural Science Foundation(No.14ZR1415700, No.14ZR1415500); Creative Research Fund of Shanghai Municipal Education Commission(No.14YZ009); Open Research Fund of Chinese Academy of Sciences(No.SKLSST201104)

* 通信联系人, E-mail: gaohylet@i.shu.edu.cn

plied. As a holographic recording medium, this polymer can effectively reconstruct the wavefront information recorded in it with high resolution and high diffraction efficiency. Because of its high definition and no need of high voltage electric field, this photopolymer is more suitable for analog hologram and big data permanent storage. Our study proposes a potential holographic recording material to apply in large size static 3D holographic display, including hologram storage, digital hologram print, holographic disk and holographic anti-counterfeiting.

Key words: holography; diffractive optics; photopolymers; nonlinear optical materials; hologram storage

1 引言

全息在众多三维显示方法中占据着重要位置,全息图可以在不佩戴任何眼镜的情况下呈现出大视角且逼真的 3D 图像。全息术是通过相干光束(物光与参考光)干涉记录下波前信息并再现的过程,它能够同时再现物光的振幅和相位信息,呈现真实的三维立体感。全息目前已经被应用在 3D 图像存储^[1-2]、3D 视频显示^[3]、传感器^[4]、数据存储^[5]等领域。全息图记录系统若想实现商业化还需要解决很多技术问题,其中一个难题就是全息图对于记录材料的要求非常苛刻。目前,用作全息记录的材料主要有卤化银薄膜、光致聚合物、重铬酸盐明胶等。光致聚合物作为主要全息记录材料之一,目前仍具有很大的发展及应用潜力,聚合物在全息记录过程中,材料内部的聚合反应对时间和光强的控制直接影响最终的记录效果^[6-7]。2010 年, Liu H. 等人^[8]提出一种增强方法将 PQ-PMMA 光致聚合物的衍射效率提高到 40%。2015 年, Ni M. 等人^[9]提出一种聚合物/ZnS 的复合材料,衍射效率接近 94%。2016 年, D. Cody 等人^[10]研究了一种低毒、水溶性的聚合物介质用以记录反射式光栅,该聚合物的最高衍射效率为 50%,极限空间频率为 4 500 线/mm。2017 年, Victor Navarro-Fuster 等人^[11]在厚度为 300 μm 的全息聚合物中,采用旋转复用的方式实现全息光栅的记录。2009 年,我们也曾报道一种对可见光敏感的 PDLC (polymer-dispersed liquid-crystal) 材料^[12],可在该材料小于 0.8 mm² 的面积上记录十幅全息图。本文中我们将报道一种基于 TMPTA (Trimethylolpropanetriacrylate) 单体的光致聚合物材料,该聚合物能够不加任何电压等外部条件下实现近 90% 的衍射效率,经过大量的实验证明该聚合物材料在全息记录方面具有巨

大的应用潜力。

2 材料特性与样品制备

光致聚合物具有低成本,高灵敏度,高衍射效率,易于制作和无需后期处理等优点^[13]。在聚合物体系中,单体材料的刚性程度对光栅性能影响很大,选择合适的单体有助于改善光栅的相分离结构^[14]。本文所用的全息光致聚合物是由聚合物单体 (Trimethylolpropanetriacrylate, TMPTA)、光引发剂 (Rose Bengal, RB)、协引发剂 (N-phenylglycine, NPG) 及交联剂 (N-vinylpyrrolidone, NVP) 混合组成^[15],重量百分比为 70.8 : 1.2 : 2 : 26,待该混合乳剂各组分完全融合便可用于后续样品制备。将该光致聚合物乳剂滴涂到一片洁净的玻璃上,并覆盖上另一片洁净的玻璃组成样品盒,用薄膜垫片调节两片玻璃之间光致聚合物层的厚度,本实验中所用到的样品盒大小为 40 cm $\times$ 40 cm,全息光致聚合物层的厚度为 50 μm 。为了防止材料产生不必要的聚合反应,样品的整个制备过程及实验过程都需要在黑暗环境下操作。

光致聚合物体系中的光引发剂 RB 吸收光能形成激发态,经系间窜跃到寿命更长的激发三线态,电子给体 NPG 同 RB 三线态完成电子转移,产生 NPG 自由基。NPG 自由基引发链增长,使单体聚合。在该体系中光引发剂 RB 的重量百分比影响单体聚合的速度,图 1 所示为 RB 重量百分比为 1.2% 时,聚合物在可见光范围内的吸收光谱。

采用二波耦合光路测试样品衍射效率特性,如图 2 所示,固体激光器 ($\lambda = 532 \text{ nm}$) 作为记录光光源,两束记录光强度 $I_1 = I_2 = 5 \text{ mW/cm}^2$,记录角度为 26° , $\theta = 13^\circ$ 。He-Ne 激光器 ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) 作为读出光光源,红光入射角 $\alpha = 15^\circ$ 。衍射

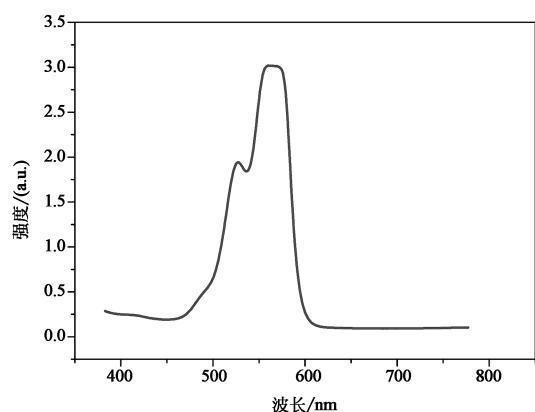
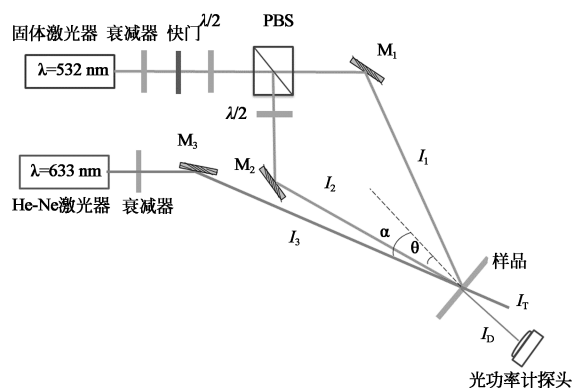


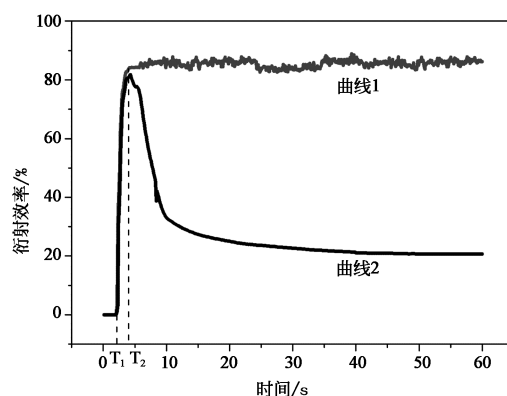
图1 可见光范围内的吸收谱

Fig.1 Absorption spectrum of the sample

效率计算公式为 $\eta = I_D / I_T$, 其中 I_D 为衍射光强, I_T 为零级光强。Newport Model 2936-R 型光功率计用以实时监测衍射光强 I_D 的变化, 采样率为 0.1 s, 采样时间为 60 s, 测得衍射效率变化曲线如图 3, T_1 ($T_1 = 2$ s) 为开始记录时刻。当记录光中快门常开时, 衍射效率在约 2 s 的时间内上升至 81%, 之后由于光致聚合物不断吸收能量擦除已形成光栅导致衍射效率下降, 至某一稳定值达到平衡; 若快门在 T_2 ($T_2 = 4$ s) 时刻关闭, 最高衍射效率可稳定在 90% 左右。

图2 衍射效率测试光路. 其中 PBS 是偏振分光棱镜, M 是反射镜, $\lambda/2$ 是半波片.Fig.2 Two-beam coupling setup for DE testing. PBS is polarized beam splitter, M is mirror, $\lambda/2$ is half-waveplate.

空间分布的光强会使聚合物内的单体在亮区和暗区发生不同程度的聚合反应, 从而在聚合物内部形成折射率调制。初始聚合时, 亮区和暗区由于聚合程度的不同逐渐形成较大的折射率差,

图3 衍射效率曲线. 曲线 1 表示记录快门常开时的衍射效率, 曲线 2 表示记录快门在 T_2 时刻关闭时的衍射效率曲线Fig.3 DE of the sample. The curve 1 represents diffraction efficiency while it is a normally open shutter in the recording beams, and the curve 2 represents diffraction efficiency that shutter in the recording beams is closed at T_2

并按照空间光强分布形成较好的光栅结构。在过长时间曝光的情况下, 亮区聚合物内的单体消耗殆尽, 暗区由于聚合速度较慢仍然有部分单体继续发生聚合反应, 降低了材料的折射率调制度, 导致衍射效率下降。

聚合物的聚合速率较慢时, 单体在亮区和暗区的扩散速率较快, 有助于形成较好的光栅结构^[16]。在使用聚合物材料时, 应严格控制曝光时间和曝光光强, 这将影响最终的衍射效率。在记录光波长为 473 nm, 曝光时间固定为 5 s 的条件下, 衍射效率的峰值和光强关系如图 4。

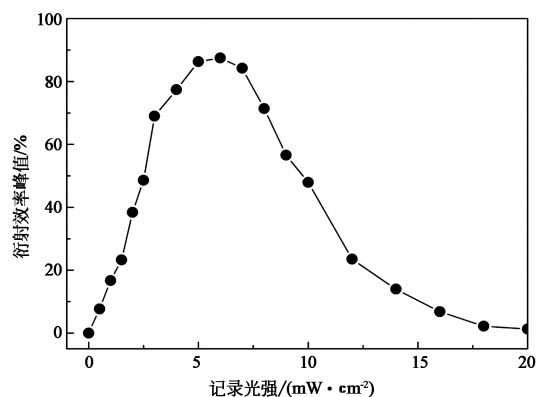


图4 衍射效率峰值随光强变化曲线

Fig.4 Peak diffraction efficiency curve with recording intensity

3 验证实验与结果

3.1 实物三维形貌信息记录

之前的实验是通过空间光调制器加载静态全息图,后续实验我们采用如图 5(a)所示的同轴记录光路存储硬币实物(如图 5(b)),由于样品对波长 532 nm 的绿光吸收较快,不容易准确控制曝光时间,小的时间偏差也会影响实验的最终效果,因此在本实验中采用的记录光波长为 473 nm,如图 5(a)中所示,从激光器发出的光线经过空间滤波器照射到样品上,透过样品的光波在硬币上并重新反射到样品位置,样品所在位置光强为 8 mW/cm^2 ,记录时间为 40 s,记录完成固化后在白光下拍摄结果如图 5(c),两张图片分别记录的是硬币正反面。

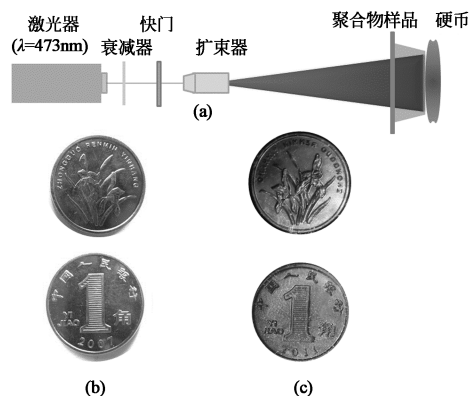


图 5 (a)全息实物记录光路及,(b)记录物体,(c)聚合物中的再现像

Fig.5 (a) Coaxial recording setup, (b) Recorded object, (c) Holographic image reconstructed in polymers

3.2 数字视差图像全息记录

采用图 6(a)所示视差图像记录系统在该光致聚合物上存储全息图,波长 532 nm 的 Nd:YAG 激光器作为记录光源,由于聚合物对波长为

532 nm 的可见光吸收较强,记录过程中可降低记录光强,缩短记录时间。光源扩束准直后经偏振分光棱镜被分为两束,其中一束经空阶光调制器调制后在样品位置与参考光干涉。精确的设计 HOE(holographic optical elements)衍射角用以匹配透镜阵列的焦距。实验中物光强度和参考光强度均为 2 mW/cm^2 ,单点记录时间为 1 s。记录完成后关闭记录光快门,波长 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ 的平面波作为再现光,再现光探测到记录区域将会重建出物体的三维信息,相机水平移动拍摄出的再现图像如图 6(b)所示。

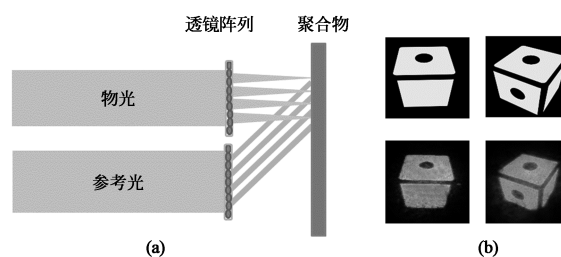


图 6 (a)视差图像记录系统,(b)全息图重建结果。

Fig.6 (a) Parallax stereogram image printing system, (b) Holographic reconstructed images.

4 结 论

全息显示被认为是最佳的三维显示技术,本文介绍了一种可作为全息记录介质的光致聚合物材料,该光致聚合物在记录角度为 26° 时的衍射效率近 90%,能够有效地在厚度为 $50 \mu\text{m}$ 的聚合物薄膜中实现全息记录,成本低、制作过程简便。采用该光致聚合物材料已经进行了实物图像存储和数字视差图像存储试验,未来将进一步研究在该聚合物中记录大面积整幅全息图的能力,可以广泛应用到艺术、医学、广告、信息存储、商标防伪等领域,具有广阔的发展和应用前景。

参 考 文 献:

- [1] PENG H Y, BI S G, NI M L, *et al.* Monochromatic visible light “photoinitiator”: Janus-faced initiation and inhibition for storage of colored 3D images [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (25): 8855-8858.
- [2] OZAKI M, KATO J I, KAWATA S. Surface-plasmon holography with white-light illumination [J]. *Science*, 2011, 332(6026): 218-220.

- [3] SMALLEY D E, SMITHWICK Q Y J, BOVE V M, *et al.* Anisotropic leaky-mode modulator for holographic video displays [J]. *Nature*, 2013, 498(7454): 313-317.
- [4] YETISEN A K, NAYDENOVA I, DA CRUZ VASCONCELLOS F, *et al.* Holographic sensors: three-dimensional analyte-sensitive nanostructures and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10654-10696.
- [5] KHAN A, DAUGAARD A E, BAYLES A, *et al.* Dendronized macromonomers for three-dimensional data storage [J]. *Chemical Communications*, 2009(4): 425-427.
- [6] LIU S, GLEESON M R, GUO J X, *et al.* High intensity response of photopolymer materials for holographic grating formation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(22): 9462-9472.
- [7] MENG S, DURAN H, HU J, *et al.* Influence of photopolymerization reaction kinetics on diffraction efficiency of H-PDLC undergoing photopatterning reaction in mixtures of acrylic monomer/nematic liquid crystals [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(9): 3190-3197.
- [8] LIU H P, YU D, LI X C, *et al.* Diffusional enhancement of volume gratings as an optimized strategy for holographic memory in PQ-PMMA photopolymer [J]. *Optics Express*, 2010, 18(7): 6447-6454.
- [9] NI M L, PENG H Y, LIAO Y G, *et al.* 3D image storage in photopolymer/ZnS nanocomposites tailored by “photoinitiator” [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(9): 2958-2966.
- [10] CODY D, GRIBBIN S, MIHAYLOVA E, *et al.* Low-toxicity photopolymer for reflection holography [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(28): 18481-18487.
- [11] NAVARRO-FUSTER V, ORTUÑO M, FERNÁNDEZ R, *et al.* Peristrophic multiplexed holograms recorded in a low toxicity photopolymer [J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(1): 133-147.
- [12] GAO H Y, PU H H, GAO B, *et al.* Electrically switchable multiple volume hologram recording in polymer-dispersed liquid-crystal films [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(20): 201105.
- [13] PU A, PSALTIS D. High-density recording in photopolymer-based holographic three-dimensional disks [J]. *Applied Optics*, 1996, 35(14): 2389-2398.
- [14] 刘永刚,郑致刚,彭增辉,等.单体材料结构对全息聚合物分散液晶光栅电光特性的影响[J].液晶与显示,2009,24(4):487-492.
- LIU Y G, ZHENG Z G, PENG Z H, *et al.* Influence of chemical structure of monomers on electro-optical characteristics of HPDLC gratings [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2009, 24(4): 487-492. (in Chinese)
- [15] PU H H, YIN D J, GAO B, *et al.* Dynamic characterizations of high diffraction efficiency in volume Bragg grating formed by holographic photopolymerization [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(8): 083111.
- [16] ZHAO G H, MOUROULIS P. Extension of a diffusion model for holographic photopolymers [J]. *Journal of Modern Optics*, 1995, 42(12): 2571-2573.

作者简介:刘攀(1990—),男,河南商丘人,硕士研究生,主要从事全息存储及全息三维显示研究。E-mail:liupan14@126.com

高洪跃(1977—),女,黑龙江鸡西人,博士,副教授,2007年于哈尔滨工业大学获得博士学位,现任上海大学超精密光电检测与信息显示研究中心主任,主要从事大尺寸彩色全息3D显示、全息3D电视、全息3D投影、虚拟现实及光场3D采集领域的研究。E-mail:gaohylet@i.shu.edu.cn