

國立交通大學
光電工程研究所

碩士論文

PQ:PMMA 感光高分子的
體積全像儲存特性研究

Research on Volume Holographic Storage Properties of the
PQ:PMMA Photopolymer

研究生：林俊華

指導教授：許根玉 教授

林烜輝 教授

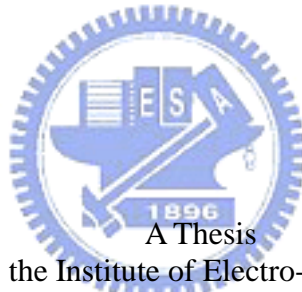
中華民國九十二年五月

PQ:PMMA 感光高分子的體積全像儲存研究
Research on Volume Holographic Storage Properties of the PQ:PMMA
Photopolymer

研究生：林俊華
指導教授：許根玉
林烜輝

Student : June-Hua Lin
Advisor : Ken-Yu Hsu
Shiuan-Huei Lin

國立交通大學
電機資訊學院
光電工程所
碩士論文



Submitted to the Institute of Electro-Optical Engineering
College of Electrical Engineering and Computer Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
in
Electro-Optical Engineering
May 2003
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十二年五月

PQ:PMMA 感光高分子的體積全像儲存研究

學生：林俊華

指導教授：許根玉

林烜輝

國立交通大學光電工程所碩士班

摘要



在本論文中，我們首先闡述擴散模型的物理意義並且推導分析擴散模型的一般解。根據擴散模型的推導結果，利用電腦詳細的分析在不同的光學記錄條件下，例如不同的記錄光的光強度或者是不同的體積光柵週期，感光高分子材料的單體濃度或者是聚合物濃度和曝光時間之間的關係，並且描述聚合物濃度與感光高分子樣品的繞射效率之間的關係。在實驗上，我們使用自行製作 PQ:PMMA 樣品作體積全像儲存實驗：在不同的光學記錄條件下，PQ:PMMA 樣品的繞射效率和曝光時間的關係。藉由實驗的結果，驗證理論與實驗結果的差異性。

Research on Volume Holographic Storage Properties of the PQ:PMMA
Photopolymer


Student : June Hua Lin

Advisors : 許根玉

林烜輝

Institute of Electro-Optical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The logo of National Chiao Tung University is a circular emblem. It features a gear-like outer border. Inside the circle, there is a stylized representation of a building or structure with the letters 'ES' and 'A' on it. Below this, the year '1896' is inscribed. The entire logo is rendered in a light blue color.

In this thesis, we have represented carefully the physical meaning and mathematical analyses of diffusion model which have been proposed in 1994. The solutions of the diffusion model are also simulated. We used the simulation results to analyze the relationship between the monomer or polymer concentration of photopolymer and exposure time in detail. Furthermore, the relationship between polymer concentration and diffraction efficiency of photopolymer are explained. We have used the PQ:PMMA sample, one kind of photopolymer, which have been developed in our lab, to do holographic experiments. In these experiments, the relationships between diffraction efficiency of the sample and exposure time have measured under different optical configurations. The empirical results have been analyzed. The differences between empirical results and simulation results have also been represented.

誌 謝

此本論文能夠完成，首先必須感謝兩位指導老師與許根玉老師與林烜輝老師在這兩年之中，在研究上各方面的鼓勵、指導與討論，對於碩士論文的實驗進行與論文撰寫上給予相當大的幫助；在未來的博士生涯中，能有你們的陪伴是幸福的。

實驗室中學長、同學與學弟們，有你們在讓實驗室像一個家，一起在科二打拼的建成、宏璋，一起準備口試的百合，一起聊天打屁打電動的安澤、博宇、謹剛、俊誌、建舜、明郎學長，感謝感謝。

實驗中所需的 PQ:PMMA 材料的製作，最最感謝黃華宗實驗室的男哥，沒有你的幫助與指導，也不會對這樣的化學材料發生興趣；而在科二的實驗室做實驗的時候，男哥、徐守謙學長與小賢學長的風趣與幽默，使得苦悶的實驗得以快樂的進行。

很幸運的，因為資格考的緣故，邂逅了超棒的學長與學姐；姚忻宏、陳昭遠兩位學長，在研究的方法、態度與觀念上，總是傾囊相授、親切地指導；因為昭遠學長才能享受撞球的樂趣，而昭遠學長的開導，在研究態度與心態上有了很大的轉變與進步；感激姚忻宏學長常常陪我出去玩，更在我撰寫論文、準備口試期間，犧牲假期與時間、全天候的陪我寫、幫我看口試的投影片，沒有你們兩個就沒有今天的我；雖然安琪學姐已經離開光學計算實驗室，但是學姐適時的關心與鼓勵總是幫我的心加些溫度。

身邊的好朋友們，在我低落或者心情不好的時候陪我、鼓勵我以及相互加油；平日老是被我拉去吃飯的文君，常常深夜還在陪我聊天、談心、在寫論文的時候你的加油短訊讓我可以支持下去，謝謝你對我的一切；在無聊、孤寂的週末，常常跟我在一起混、聽我胡天說地的明芳，謝謝你讓我的生活中增加不少色彩，能夠順利一起考上光電所博士班是我們彼此相互鼓勵的結晶；謝謝到了很晚還在一起聊八卦的介任，沒有你交大光電的 BBS 不會這麼順利設立起來，我這個站長也不會當這麼爽；工五 250 的學長、同學與學弟妹，你們的親切點滴在心頭，總是讓我有賓至如歸的感覺。

感謝默默支持我的親人，老媽總是擔心我太晚回家，老爸常常送給我好東西吃，老哥、老姐、姊夫在經濟上的援助，電話沒來幾通但是心裡總是有我的小佑子。

感謝所有的人所給予的珍貴回憶。

目 錄

中文摘要.....	i
英文摘要.....	ii
誌謝.....	iii
目錄.....	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
符號.....	ix
一、緒論.....	1
1.1. 簡介.....	1
1.2. 材料的製備與反應機制.....	3
1.3. 本文內容.....	8
二、擴散模型的原理分析與數值模擬.....	9
2.1. 擴散模型.....	9
2.2. 數值模擬.....	13
2.2.1. 單體濃度.....	14
2.2.2. 聚合物濃度.....	18
2.3. 實際的情況.....	22
2.3.1. 聚合物濃度對於光強度的變化.....	24
2.3.2. 聚合物濃度對於光柵週期的變化.....	28
2.3.3. 繞射效率與聚合物濃度的關係.....	31
三、體積全像儲存實驗.....	34
3.1. 實驗架構.....	34
3.2. 體積全像儲存特性測量.....	37

3.2.1. 不同的記錄光強度下的繞射效率與曝光時間的關係.....	31
3.3. 理論與實驗結果的比較.....	42
四、結論.....	45
參考文獻.....	47
附錄 A.....	49
附錄 B.....	50
附錄 C.....	53
附錄 D.....	57



表 目 錄

表 1-1	PQ:PMMA 樣品成分表和分子式.....	4
表 2-1	擴散模型中與材料有關的參數列表.....	23
表 2-2	擴散模型中與材料有關的參數列表.....	23
表 3-1	在不同的記錄光強度下，對於繞射效率與曝光能量的關係圖做 curve fitting 後， 所得到的飽和繞射效率與曝光能量常數。.....	42



圖目錄

圖 1-1	體積全像儲存系統與 CD-ROM 碟片儲存系統的比較圖.....	2
圖 1-2	PQ:PMMA 的樣品製作流程.....	4
圖 1-3	啟始反應；AIBN 遇熱分解成兩個自由基.....	6
圖 1-4	AIBN 分解出來的自由基與單體 MMA 分子結合.....	6
圖 1-5	AIBN 所分解出來的自由基和 $n+1$ 個 MMA 合成一個長鍊狀分子.....	6
圖 1-6	聚合反應的終止.....	6
圖 1-7	PQ:PMMA 樣品的穿透光譜.....	7
圖 2-1	在 $R=100$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的振幅.....	14
圖 2-2	在 $R=1$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的振幅.....	15
圖 2-3	在 $R=0.01$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的振幅.....	15
圖 2-4	在 $R=0.01$ 的情況下，單體濃度的富立葉級數的前六階的振幅.....	16
圖 2-5	當 $\alpha = 1$ ， $R=100$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的項的振幅.....	17
圖 2-6	當 $\alpha = 1$ ， $R=1$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的項的振幅.....	17
圖 2-7	聚合物濃度的富立葉級數的前四階振幅在 $R=100$ ， $\alpha=0$ ， $V=1$ 時隨著曝光能量的變化.....	19
圖 2-8	聚合物濃度的富立葉級數的前四階振幅在 $R=1$ ， $\alpha=0$ ， $V=1$ 時隨著曝光能量的變化.....	19
圖 2-9	聚合物濃度的富立葉級數的前四階振幅在 $R=0.01$ ， $\alpha=0$ ， $V=1$ 時隨著曝光能量的變化.....	20
圖 2-10	不同 R 值下 N_0 的振幅對曝光能量的變化.....	21
圖 2-11	不同 R 值下 N_1 的振幅對曝光能量的變化.....	21
圖 2-12	不同 R 值下 N_2 的振幅對曝光能量的變化.....	22
圖 2-13	$I_0 = 0.2$ 時， N_0 與 N_1 隨著曝光時間的變化.....	25
圖 2-14	$I_0 = 0.4$ 時， N_0 與 N_1 隨著曝光時間的變化.....	25
圖 2-15	$I_0 = 1.0$ 時， N_0 與 N_1 隨著曝光時間的變化.....	26
圖 2-16	N_1 的飽和值隨著 I_0 的變化.....	26
圖 2-17	N_1 的飽和值隨著 I_0 在 0.2 到 1.4 W/cm^2 的範圍內的變化.....	27
圖 2-18	N_1 的最大值隨著 I_0 在 0.2 到 1 W/cm^2 的範圍內的變化.....	27
圖 2-19	$\lambda=1.2 \mu\text{m}$ 時， N_0 與 N_1 對時間的變化.....	29
圖 2-20	$\lambda=4.2 \mu\text{m}$ 時， N_0 與 N_1 對時間的變化.....	29
圖 2-21	$\lambda=5.2 \mu\text{m}$ 時， N_0 與 N_1 對時間的變化.....	30
圖 2-22	N_1 的飽和值對 λ 的變化.....	30
圖 2-23	N_1 的最大值對 λ 的變化.....	31
圖 2-24	繞射效率隨著曝光能量的變化.....	33
圖 3-1	體積全像實驗的架構圖.....	36
圖 3-2	光子的動量守恆圖.....	36

圖 3-3	在記錄光平均強度 $I_0=0.208 \text{ mW/cm}^2$ 時，繞射效率對曝光能量的變化.....	37
圖 3-4	在記錄光平均強度 $I_0=0.402 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化.....	38
圖 3-5	在記錄光平均強度 $I_0=0.548 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化.....	39
圖 3-6	在記錄光平均強度 $I_0=0.700 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化.....	40
圖 3-7	在記錄光平均強度 $I_0=0.832 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化.....	41
圖 3-8	N_I 隨著曝光能量的變化.....	43
圖 3-9	不同的記錄光強度 I_0 下，根據理論計算所得的曝光能量常數.....	43
圖 3-10	不同的記錄光強度 I_0 下，實驗結果所得的曝光能量常數.....	44
圖 A-1	PQ:PMMA 樣品的照片.....	49



符 號 說 明

$u(x,t)$	單體濃度，為時間與空間的函數。
$u_{i=1,2,\dots}$	單體濃度的富立葉級數中，第 i 階的振幅。
$D(x,t)$	擴散係數，為時間與空間的函數。
$D_{i=1,2,\dots}$	擴散係數的富立葉級數中，第 i 階的振幅。
$F(x,t)$	聚合反應速率，為時間與空間的函數。
$I(x,t)$	光強度的空間與時間分佈。
V	光強度的空間分佈的對比度。
K	光的波數 (wave number)。
k	光柵的空間波數。
A	光柵的週期。
I_0	光強度的空間分佈的平均值。
I_{max}	光強度的空間分佈中，光強度最強的值。
I_{min}	光強度的空間分佈中，光強度最弱的值。
F_0	聚合與反應速率，為一常數。
κ	單位光強度所致的聚合與反應速率。
$u(t)$	單體濃度，為時間的函數。
$D(t)$	擴散係數，為時間的函數。
U_0	單體濃度的初始值。
D_a	擴散係數的初始值。
α	擴散係數隨時間衰減的速率。
ξ	使聚合物聚合的有效能量。
R	單體擴散速率和聚合與反應的速率的比值
$N(x,t)$	聚合物濃度，為時間與空間的函數。
$N_{i=1,2,\dots}$	聚合物濃度的富立葉級數中，第 i 階的振幅。
η	繞射效率。
Δn	refractive index of modulation
λ	光波長。
λ_S	記錄光的波長。
λ_R	讀取光的波長。
θ	記錄全像光柵的雷射光與記錄平面的夾角。
θ_r	讀取全像光柵的雷射光與記錄平面的夾角。
θ_r'	讀取全像光柵的雷射光在材料中符合 Bragg condition 的角度。
θ_i	記錄光的方向與記錄媒介表面的法向量的夾角。
n	PQ:PMMA 材料的折射率。
ε	refractive index of modulation 與 N_1 的比值

d 材料的厚度。



一. 緒論

1.1 簡介

隨著科技的進步，人們處在一個資訊爆炸的時代，因此在資訊與資料儲存上的需求有增無減；從 80 年代的光碟片（Compact Disk）發展成功以來，光資訊儲存一直以更高的儲存容量、更快的存取速度為主要的發展方向；90 年代，由於製作短波長的半導體雷射與對應的記錄媒介的技術已經成熟，使得 DVD 碟片（DVD Disk）問世，走入消費市場，成為相當受歡迎的資訊儲存媒介，其中最主要的原因就在於 DVD 碟片的單位面積上的儲存容量至少是光碟片的 7 倍大，因此在相同大小的一片圓形碟片當中，可以放進更多的資料，使得高解析度的影片、多視角的影片欣賞、多重聲道的聲音、多國語言的配音與字幕等等多媒體影音系統變成可行。在未來，以光碟片為儲存媒介的光資訊儲存方式的發展與研究方向主要在尋求更短波長的半導體雷射與找尋對應的紀錄媒介以提高儲存密度；但在存取速度上，則一直沒有突破性的技術來有效提高光碟片的存取速度，最主要的原因在於光碟機是利用逐點掃描的光資訊儲存方式，因此碟片的旋轉速度直接影響資訊的傳輸速度，在這樣的系統架構下，使得馬達的轉速變成了光碟機資料傳輸系統讀取速度提昇的瓶頸，近年來，馬達的轉速已經提高到一個極限，最明顯的證據就是在消費市場上，沒有存取速度超過 54 倍（一倍的速度約 150 KBytes/sec）的 CD-ROM 或 16 倍（一倍的速度約為 600 KBytes/sec）的 DVD-ROM，也就是說不論是光碟機或者是 DVD 光碟機，其資料傳輸速率（Data Transfre Rate）只有 8 MB/sec，與其他非光學資料傳輸系統，例如硬碟（Hard Disk Drive，32 MB/sec 以上[1]）、IEEE1394（50 MB/sec[2]）、USB2.0（60 MB/sec[3]）等介面的傳輸速度相較起來，有很明顯的落差。由以上的討論，我們可以知道提昇光資訊儲存系統的存取速度以匹配其他非光學儲存介面已是刻不容緩的課題，而要大幅度提昇光學儲存速度就必須拋棄傳統逐點掃描的系統架構，體積全像儲存技術就是在這樣的背景下，孕育而出的新技術系統。

體積全像儲存技術是近年來光學資訊儲存的要角之一，此技術利用全像干涉的原理，以兩道經過擴束的雷射光在光儲存材料中干涉，其中一道雷射光稱為參考光，另一道則稱為物體光，物體光包含所要記錄的光資訊；兩道光在光儲存材料中干涉作用，使得材料的光學性質產生對應的變化，將物體光所包含的光資訊記錄在材料中，記錄完畢以後，再以參考光照射已經記錄光資訊的光儲存材料產生信號光，最後透過 CCD 讀取訊號光，此種以一個面、平行記錄與讀取的方式，在資訊與資料的存取速度上有很大的潛力；而利用體積全像儲存的方式，改變記錄時的某些條件，例如改變參考光的入射角度，便可以在光儲存材料的同一個位置上記錄不同的資訊，而不同的資訊彼此之間並不會互相干擾，因此可以大幅提高儲存密度；圖 1-1 是兩者不同的光學儲存技術的示意圖。

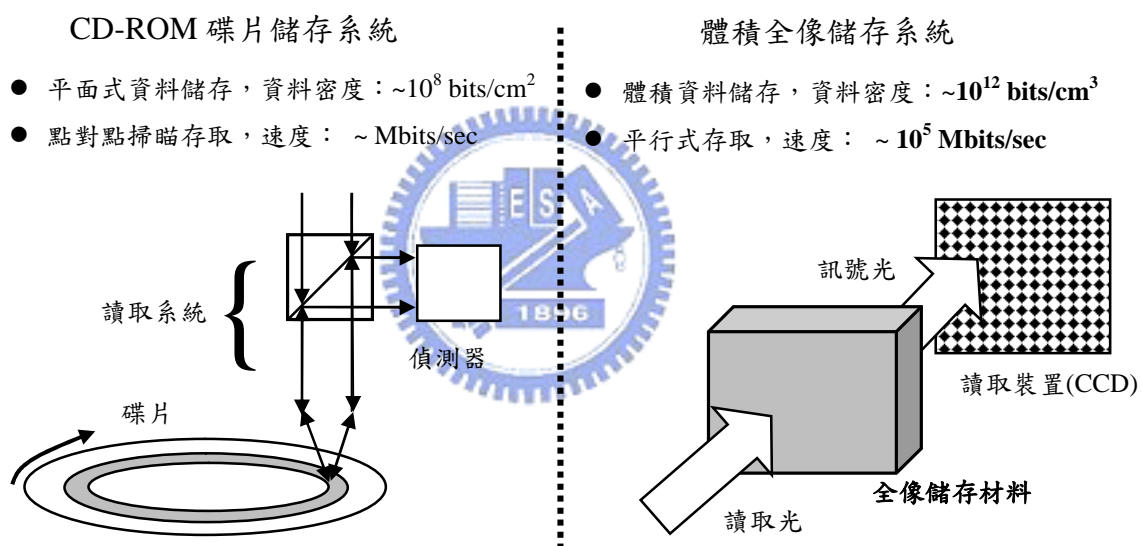


圖 1-1 體積全像儲存系統與 CD-ROM 碟片儲存系統的比較圖。

為了將此技術應用在光資訊儲存上，尋求一可靠度高、儲存容量大的光學儲存材料則是體積全像儲存技術的主要課題之一。近年來感光高分子材料在體積全像儲存上備受矚目，主要是因為此材料具有製作容易、可塑性高、高繞射效率等優點[4]；而 PQ:PMMA 是我們近年來所發展的材料之一，此材料是較為接近高分子摻合系統 (doped polymer systems) [4,5,6] 的感光高分子材料，其製作方法是在高分子基材 (PMMA) 當中摻合 PQ 感光分子。當曝光時，高分子基材的化學與幾何結構並不會因為照光而有所改變，因此曝光記錄資訊後，材料的體積不至於產生較大的變化，不會影響到體積全像光柵的重

建，這個優點使得 PQ:PMMA 比起其他的感光高分子材料更適合應用於體積全像儲存的領域中，因此，研究 PQ:PMMA 的體積全像儲存特性就非常重要。

理論分析感光高分子材料的體積全像儲存特性是相當重要的，因為感光高分子材料的體積全像儲存性質，例如繞射效率的大小、動態範圍等等，可能與材料成分、成分的濃度、體積全像系統的設計、材料的厚度、製作流程的差異等等諸多因素有關，例如在參考文獻[5,6]中提到，單一光柵的最大繞射效率和 PQ 與 AIBN 的濃度有關，濃度愈高，最大繞射效率愈高。如果我們可以利用一個完善的理論估計甚至預測感光高分子材料在體積全像儲存上的特性，便可以根據應用的範圍與需求，改變決定感光高分子材料的繞射效率、動態範圍、敏感度等性質的材料參數，設計符合需求的元件。不過一直以來，並沒有一個完整的理論解釋感光高分子材料的體積全像儲存特性；直到 1994 年，Guoheng Zhao 和 P. Mouroulis 提出擴散模型 (Diffusion model) [7]，解釋感光高分子材料體積全像儲存的特性，並且利用 DuPont 公司所生產的 HRF-600-10 來進行全像儲存實驗，此材料為厚度 10 μm 的薄膜，是屬於光聚合系統 (photopolymerizable systems) 的感光高分子材料[4]；G. Zhao 等人在樣品中記錄體積光柵，讀取其繞射效率的飽和值，並且根據耦合波理論 (Coupled wave theory) [8]，定性地描述此材料的 refractive index of modulation 與最大繞射效率會隨著記錄光的強度的增加而降低，隨著全像光柵週期的增加而增加；因此，我們想要探討的是擴散模型的理論是否亦可以被利用在分析 PQ:PMMA 感光高分子的體積全像儲存特性。擴散模型的理論將在第二章有更詳細的介紹。

1.2 材料的製備與反應機制

PQ:PMMA (Poly Methyl methacrylate) 感光高分子材料是由 PQ (9,10-phenanthrenequinone)、MMA (Methyl methacrylate)、AIBN (Azobisisobutyronitrile) 所組成，其分子式與濃度如表 1-1 所示，製作流程如圖 1-2 所示。樣品配製時，我們將 0.7 % 的 PQ 及 1% 的 AIBN 溶於 MMA 單體液體中。然後將溶液置於 27 $^{\circ}\text{C}$ 的環境下攪

拌 24 小時，使藥品充分混合，再利用孔徑 0.2 μm 大小的濾紙過濾不溶或過飽和的雜質後，繼續維持 27 $^{\circ}\text{C}$ 的環境攪拌若干時間，使聚合反應均勻地在溶液內發生，維持塊材的光學品質；溶液達到一定黏滯度後，再灌模並放入烤箱中，維持 40 $^{\circ}\text{C}$ ，烘烤 48 小時成型。

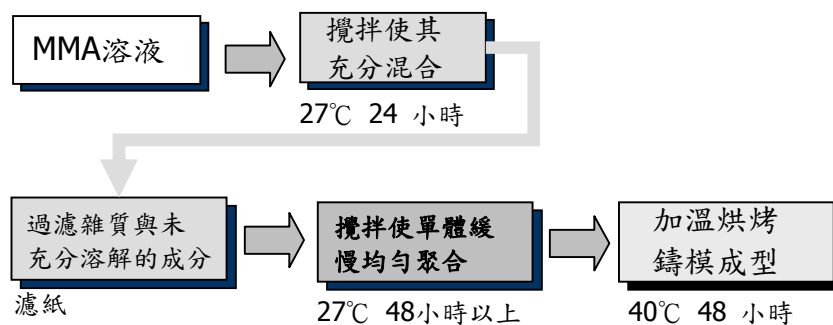


圖 1-2 PQ:PMMA 的樣品製作流程。

表 1-1 PQ:PMMA 樣品成分表和分子式。

樣品名	分子式	濃度(重量百分比)
PQ	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$	0.7 %
AIBN	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$	1.0 %
MMA	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	98.3 %

聚合反應過程基本上分成三個步驟：第一步為起始 (Initiation)，AIBN 起始劑遇熱分解產生自由基和氮氣。第二步為成長 (Propagation)，單體 MMA 受自由基的作用而聚合，形成長鍊狀的自由基。第三步為終止反應 (Termination)，長度不一的兩個長鍊狀的自由基端發生反應，鍊結形成一長鍊狀的高分子聚合物。

起始：AIBN 作為熱起始劑，遇熱分解後產生兩個自由基，如圖 1-3 所示，AIBN 中央的 $\text{N}=\text{N}$ 雙鍵因為熱能而斷開，產生兩個自由基與氮氣，這兩個自由基會與 MMA 單體反應，形成分子量較為高的自由基。

成長：第一步中所產生的自由基週而復始地與其他的 MMA 單體反應，然後形成一長鍊狀的自由基，此過程如圖 1-4[9]、圖 1-5 所示。

終止反應：兩個長度不一的長鍊狀自由基經過耦合或者是不均齊化的過程而形成一長鍊狀的高分子聚合物，聚合反應終止，如圖 1-6 所示；一般說來，在溫度較低的時候，不均齊化的反應機率小於耦合的反應機率，從圖 1-6 中可以看出，不均齊化是由其

中一個長鍊狀的分子將另一個長鍊狀分子的上的 CH_2 中的氫原子拿走，形成兩個不同的長鍊狀分子，所需的能量較為高；在樣品溫度較高的時候，不均齊化發生的機率會變大。



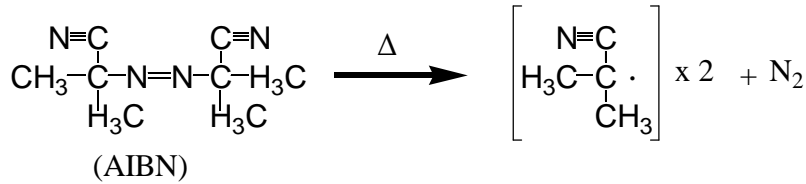


圖 1-3 起始反應；AIBN 遇熱分解成兩個自由基。

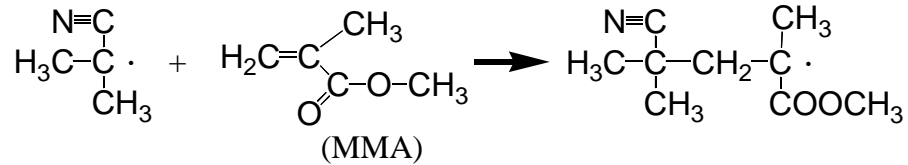


圖 1-4 AIBN 分解出來的自由基與單體 MMA 分子結合。

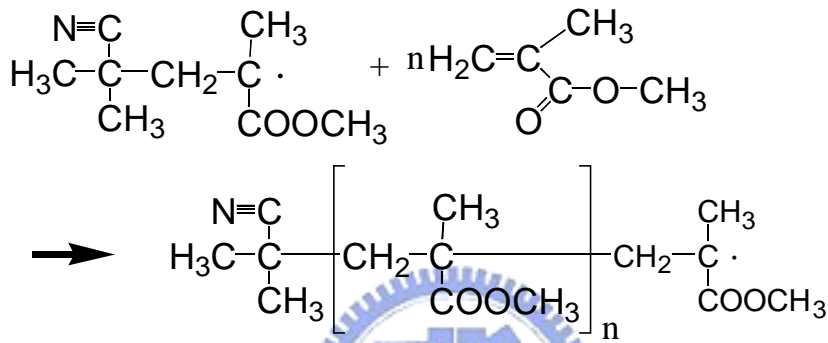


圖 1-5 AIBN 所分解出來的自由基和 n+1 個 MMA 合成一個長鍊狀分子。

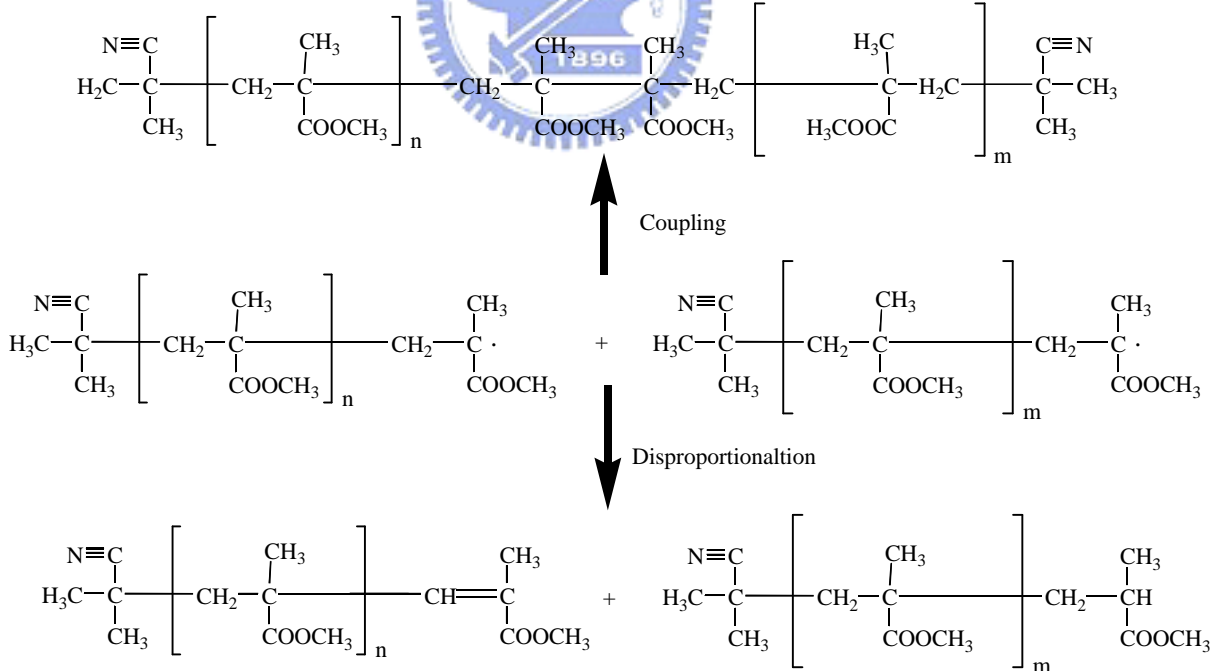


圖 1-6 終止反應，上方的反應為兩個長鍊狀的分子的耦合；下方的反應為不均齊化，其中一個長鍊狀分子將另一個長鍊狀分子的氫原子拿走，形成兩個長度不一、結構些微差異的長鍊狀分子。

經過上述的實驗步驟所製作出來的樣品照片如附錄 A 中的圖片所示，此材料的穿

透光譜如圖 1-7 所示，此穿透光譜是利用 Agilent 8453 UV-Visible Spectrometer 所測量而得。由圖 1-7 可知，PQ:PMMA 材料適合以波長 600nm 以後的光來進行體積全像紀錄。因為 PQ:PMMA 樣品對波長小於 475 nm 的光吸收很強，對於波長約大於 600 nm 的光穿透率很高，這影響到實驗上的紀錄光與讀取光的波長；由於 PQ:PMMA 材料對於波長小於 475 nm 的光有很強的吸收，因此如果使用此波段的光作為記錄體積全像的光，在材料的表面，雷射光的能量就已經被材料吸收，無法有效地紀錄體積全像，因此我們選擇波長為 514 nm 的雷射光在 PQ:PMMA 樣品中記錄體積全像，然後利用波長大於 550 nm 的雷射光，如波長為 632.8 nm 的氦氖雷射即時地讀取所記錄的體積全像，使在讀取重建影像的時後，雷射光對於材料的影響最小。

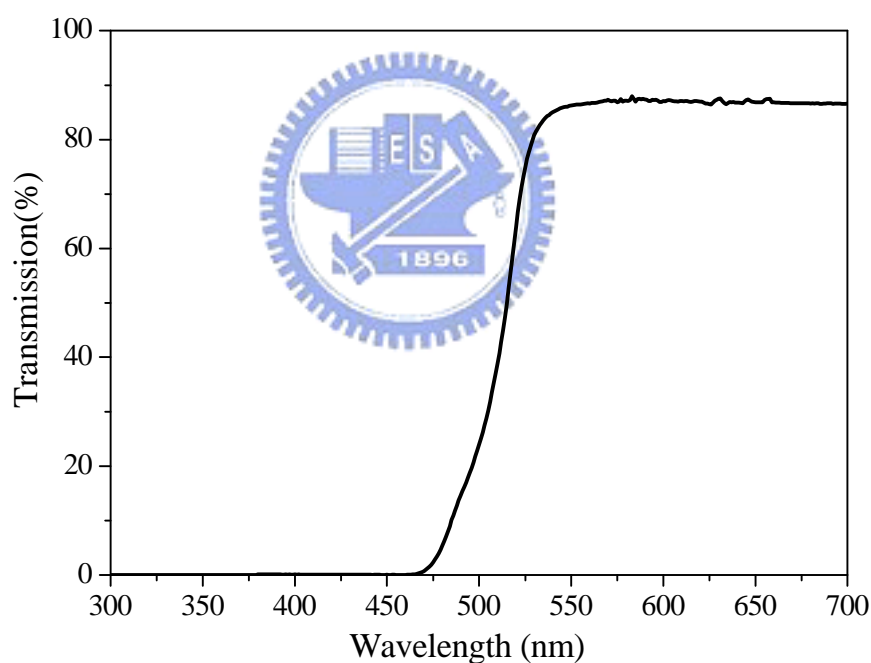


圖 1-7 PQ:PMMA 樣品的穿透光譜。

PQ:PMMA 樣品照光後，會使樣品產生光化學反應，PQ 分子在光照下會產生自由基，然後和樣品中殘存的 MMA 單體反應，使照光區域的折射率產生變化[5,6]，這個現象使得我們可以在 PQ:PMMA 樣品上記錄相位光柵，進而達到記錄光學資訊的目的，而

樣品的體積全像的紀錄特性就決定在樣品照光後，因為單體的濃度不均勻所造成的單體擴散的現象[10,11]，Guoheng Zhao 和 P. Mouroulis 提出擴散模型 (Diffusion model) [7]，此模型成功地解釋感光高分子材料在體積全像儲存上的特性。

1.3 本文內容

本文內容包含兩部分，首先在第二章中，廣泛討論擴散模型與其物理機制，並且帶入合理的參數計算，分析不同數值的參數對於材料中單體的濃度與聚合物的濃度隨著曝光能量而變化的影響；在第三章中，進行體積全像儲存實驗；以不同強度的雷射光，在自行製作的 PQ:PMMA 材料上記錄全像光柵，動態測量其繞射效率隨著曝光能量的變化，同時和理論結果比較，分析所得到的實驗結果。



二. 擴散模型的原理分析與數值模擬

2.1 擴散模型

將感光高分子材料曝光，使感光劑接受光能量產生自由基，自由基與單體分子會產生化學反應，因此在曝光後，單體濃度的空間分佈並不均勻，進而導致單體在材料中擴散。這樣的想法與理論早在 1971 年就已經被用在分析感光高分子的全像儲存特性 [10,11]，1984 年以後，陸續有人在實驗上證實擴散理論的確可以分析感光高分子的體積全像儲存特性 [12-15]，1994 年 Guoheng Zhao 和 P. Mouroulis 提出擴散模型的理論，成功地分析感光高分子材料的體積全像紀錄儲存特性，並且利用 DuPont 公司所生產的 DuPont HRF-600-10 的感光高分子薄膜加以定性地印證擴散模型的確可以用於分析與預測感光高分子在體積全像儲存上的特性，方程式 (2.1) 便是擴散模型的表示式：

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x,t) \frac{\partial u(x,t)}{\partial x} \right] - F(x,t)u(x,t) \quad (2.1)$$

$u(x,t)$ 為單體濃度， $D(x,t)$ 是指擴散係數， $F(x,t)$ 單體聚合反應形成高分子聚合物的速率，三者皆為空間與時間的函數，(2.1) 的等號左邊代表單體濃度隨著時間的變化，(2.1) 的等號右邊的第一項代表單體濃度隨著時間的變化正比於單體濃度的空間梯度隨著空間的變化以及擴散係數隨空間分佈的變化；(2.1) 的等號右邊的第二項 $-F(x,t)u(x,t)$ 代表因為參與聚合或其他反應而短少的單體，可以看出來此項與單體的濃度有關，濃度愈高，單體因為聚合反應而消失的速率愈快；所以，我們可以得知 (2.1) 代表單體濃度的空間分佈隨時間的變化，而將樣品曝光會使光啟始劑產生自由基與單體反應，造成單體濃度的下降，因此單體濃度的減少就決定於照光的強弱，換句話說，單體濃度的空間分佈會隨著曝光強度的空間分佈而改變。

假設我們在感光高分子材料上記錄一個全像光柵，因此光強度的空間分佈可以如 (2.2) 所示：

$$I(x,t) = I_0 [1 + V \cos(kx)] \quad (2.2)$$

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2\sqrt{I_1 + I_2}}{I_1 + I_2} \quad (2.3)$$

其中 I_0 代表平均的光強度， V 代表對比度， V 的定義如(2.3)所示[16]， $k = 2\pi/\Lambda$ 是光柵的空間波數， A 代表全像光柵的空間週期，假設單體聚合反應的速率和光強度成正比，我們可以得到如(2.4)所示：

$$F(x, t) = F_0 [1 + V \cos(kx)] \quad (2.4)$$

其中 $F_0 = \kappa I_0$ ， κ 為與材料有關的常數，其意義可以代表一單位的光強度所引發的聚合或化學反應的速度，此值的大小可能由光啟始劑的類型與單體的類型所決定的；由(2.4)可以看出，樣品照光後單體濃度的空間分佈是偶函數的分佈，因此我們可以利用富立葉級數展開 $u(x, t)$ 和 $D(x, t)$ ，如(2.5)與(2.6)所述：

$$u(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} u_i(t) \cos(ikx) \quad (2.5)$$

$$D(x, t) = \sum_{i=0}^{\infty} D_i(t) \cos(ikx) \quad (2.6)$$

將這兩式代入(2.1)可以，整理可得：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{i=0}^{\infty} u_i \cos(ikx) = & \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} [D_i u_j i j k^2 \sin(ikx) \sin(jkx)] - \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} [D_i u_j j^2 k^2 \cos(ikx) \cos(jkx)] \\ & - F_0 [1 + V \cos(kx)] \times \sum_{i=0}^{\infty} u_i \cos(ikx) \end{aligned} \quad (2.7)$$

利用積化和差將 $\sin(ikx)\sin(jkx)$ 與 $\cos(ikx)\cos(jkx)$ 換為單一的餘弦函數，整理可得：

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sum_{i=0}^{\infty} u_i \cos(ikx) = & \frac{1}{2} k^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \{D_i u_j i j k^2 \cos[(i-j)kx]\} - \frac{1}{2} k^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \{D_i u_j i j k^2 \cos[(i+j)kx]\} \\ & - \frac{1}{2} k^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \{D_i u_j j^2 k^2 \cos[(i+j)kx]\} - \frac{1}{2} k^2 \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \{D_i u_j j^2 k^2 \cos[(i-j)kx]\} \\ & - F_0 \times \sum_{i=0}^{\infty} u_i \cos(ikx) - \frac{1}{2} F_0 V \times \sum_{i=0}^{\infty} \{u_i \cos[(i+1)kx] + u_i \cos[(i-1)kx]\} \end{aligned} \quad (2.8)$$

展開後，可以得到 $n+1$ 個的一階對時間微分的方程式組：

$$\frac{du_0}{dt} + F_0 u_0 + \frac{1}{2} F_0 V u_1 = 0, \quad (2.9)$$

$$\frac{du_1}{dt} + (D_0 k^2 + F_0) u_1 + F_0 V u_0 + \frac{1}{2} F_0 V u_2 + \frac{1}{2} k^2 \sum_{i=1}^{\infty} [i D_{i+1} u_i - (i+1) D_i u_{i+1}] = 0 \quad (2.10)$$

.....

$$\begin{aligned} \frac{du_n}{dt} + (D_0 k^2 n^2 + F_0) u_n + \frac{1}{2} F_0 V (u_{n-1} + u_{n+1}) + \frac{1}{2} k^2 n \sum_{i=1}^{n-1} [i D_{n-i} u_i] \\ + \frac{1}{2} k^2 n \sum_{i=1}^{\infty} [i D_{i+n} u_i - (i+n) D_i u_{i+n}] = 0, \quad (n \geq 2) \end{aligned} \quad (2.11)$$

代入初始值就可以解得單體濃度對時間的變化，而初始值就如(2.12)與(2.13)所示，(2.12)代表感光高分子材料未曝光前，單體濃度為一個固定的值，此值可以經過化學分析的方式分析出大約的量[5,6]，而在我們所自行製作的 PQ:PMMA 樣品中，單體濃度約是 10 wt.%；(2.13)代表在 $t=0$ 時，單體濃度的富立葉展開的高階項的振幅為零，這兩個初始值的物理意義是代表當樣品尚未照光反應的時候，在樣品中，單體濃度的空間分佈是均勻的。

$$u_0(t=0) = U_0 \quad (2.12)$$

$$u_{n>0}(t=0) = 0 \quad (2.13)$$

假設單體濃度 $u(x,t)$ 的富立葉級數的三階以上的項的振幅為零，這項假設的物理意義是表示在感光高分子材料中記錄一個全像光柵所造成的非線性效應微乎其微，因此富立葉級數中的高階項的振幅幾乎為零，在往後的數值模擬中，我們會證明這個假設是對的；另外一個假設為在感光高分子材料中記錄全像光柵，曝光對於擴散係數的影響是線性響應，也就是說， $D(x,t)$ 的富立葉級數的第 2 階以上的項的振幅為零；由以上的假設，我們可以得到(2.14)到(2.18)的方程式：

$$\frac{du_0}{dt} = -F_0 u_0 - \frac{1}{2} F_0 V u_1 \quad (2.14)$$

$$\frac{du_1}{dt} = -F_0 V u_0(t) - [k^2 D_0(t) + F_0] u_1(t) - \left[\frac{1}{2} F_0 V + k^2 D_1(t) \right] u_2(t) \quad (2.15)$$

$$\frac{du_2}{dt} = - \left[\frac{1}{2} F_0 V + k^2 D_1(t) \right] u_1(t) - [k^2 D_0(t) + F_0] u_2(t) - \left[\frac{1}{2} F_0 V + 3k^2 D_1(t) \right] u_3(t) \quad (2.16)$$

$$\frac{du_3}{dt} = - \left[\frac{1}{2} F_0 V + 3k^2 D_1(t) \right] u_2(t) - [9k^2 D_0(t) + F_0] u_3(t) \quad (2.17)$$

$$D(x,t) = D_0(t) + D_1(t) \cos(kx) \quad (2.18)$$

由於單體減少的速率正比於單體濃度和聚合的速率，因為曝光而使單體濃度減少時，擴散係數也會隨著時間而變，所以藉由(2.18)式可以推得一個合理的擴散係數隨著時間變

化的方程式，就如同 RC 電路中電容的放電，電容的放電速率是和電容中的蓄電量和電阻的大小有關，所以擴散係數隨著時間的變化應為成指數下降的趨勢，另一方面，由於光強度的空間分佈是為週期性的餘弦函數，因此擴散係數應有最大與最小值，由這樣的想法可以得到下列的方程式：

$$D_{\max}(t) = D_a \exp[-\alpha F_0(1-V)t] \quad (2.19)$$

$$D_{\min}(t) = D_a \exp[-\alpha F_0(1+V)t] \quad (2.20)$$

其中 D_a 代表擴散係數的初始值， α 為一材料的參數，決定擴散係數減少的速率；從中可以發現當對比度 $V=0$ 時，代表曝光時的光強度是均勻分佈在空間中，擴散係數便只與曝光時間的長短、也就是曝光的能量有關係；當 $\alpha=0$ 時，則是代表感光高分子材料的擴散係數不會隨著單體濃度的減少而有所改變，也就是擴散係數為一個常數。因此擴散係數由(2.18)，(2.19)，(2.20)可以推得：

$$D_0(t) = \frac{1}{2}[D_{\max}(t) + D_{\min}(t)] = D_a \exp(-\alpha F_0 t) \cosh(\alpha F_0 V t) \quad (2.21)$$

$$D_1(t) = \frac{1}{2}[D_{\max}(t) - D_{\min}(t)] = -D_a \exp(-\alpha F_0 t) \sinh(\alpha F_0 V t) \quad (2.22)$$

將上兩式代入(2.14)到(2.17)式，令 $\xi = F_0 t = \kappa I_0 t$ ，也就是代表引起單體聚合反應的曝光能量，可以得到：

$$\frac{du_0(\xi)}{d\xi} = -u_0(\xi) - \frac{1}{2} V u_1(\xi) \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned} \frac{du_1(\xi)}{d\xi} = & -V u_0(\xi) - [1 + R \bullet \exp(-\alpha \xi) \cosh(\alpha V \xi)] u_1(\xi) \\ & - \left[\frac{1}{2} V - R \bullet \exp(-\alpha \xi) \sinh(\alpha V \xi) \right] u_2(\xi) \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{du_2(\xi)}{d\xi} = & - \left[\frac{1}{2} V - R \bullet \exp(-\alpha \xi) \sinh(\alpha V \xi) \right] u_1(\xi) \\ & - [1 + 4R \bullet \exp(-\alpha \xi) \cosh(\alpha V \xi)] u_2(\xi) \\ & - \left[\frac{1}{2} V - 3R \bullet \exp(-\alpha \xi) \sinh(\alpha V \xi) \right] u_3(\xi) \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{du_3(\xi)}{d\xi} = & - \left[\frac{1}{2} V - 3R \bullet \exp(-\alpha \xi) \sinh(\alpha V \xi) \right] u_2(\xi) \\ & - [1 + 9R \bullet \exp(-\alpha \xi) \cosh(\alpha V \xi)] u_3(\xi) \end{aligned} \quad (2.26)$$

在上述的方程式中：

$$R = D_a k^2 / F_0 = \left(\frac{D_a}{\kappa} \right) \times \left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right)^2 \times \left(\frac{1}{I_0} \right) \quad (2.27)$$

R 代表擴散速率($D_a k^2$)和反應聚合速率的比值，在往後的討論中，這是一個非常重要的參數，會影響感光高分子材料在體積全像紀錄中的特性。

既然聚合速率是影響材料的體積全像紀錄特性的關鍵參數，因此高分子聚合物的濃度也是我們所關心的，因為聚合物的濃度決定了材料的折射率的值，也就是決定了材料的體積全像儲存的性質。由 $F(x,t)$ 的物理意義可以推得聚合物濃度 $N(x,t)$ 為：

$$N(x,t) = \int_0^t F(x,t') u(x,t') dt' \quad (2.28)$$

將 $F(x,t)$ 與 $u(x,t)$ 的富立葉級數代入(2.28)，並且利用富立葉級數將 $N(x,t)$ 展開，如同(2.29)，就可以得到(2.30)到(2.33)：

$$N(x,t) = N_0(t) + N_1(t) \cos(kx) + N_2(t) \cos(2kx) + N_3(t) \cos(3kx) + \dots \quad (2.29)$$

$$N_0(\xi) = \int_0^\xi \left[u_0(\xi') + \frac{1}{2} V u_1(\xi') \right] d\xi' \quad (2.30)$$

$$N_1(\xi) = \int_0^\xi \left[V u_0(\xi') + u_1(\xi') + \frac{1}{2} V u_2(\xi') \right] d\xi' \quad (2.31)$$

$$N_2(\xi) = \int_0^\xi \left[\frac{1}{2} V u_1(\xi') + u_2(\xi') + \frac{1}{2} V u_3(\xi') \right] d\xi' \quad (2.32)$$

$$N_3(\xi) = \int_0^\xi \left[\frac{1}{2} V u_2(\xi') + u_3(\xi') \right] d\xi' \quad (2.33)$$

2.2 數值模擬

數值模擬的過程中，我們必須先得到單體濃度隨曝光能量的變化，也就是求出微分方程式(2.23-26)的解，然後對單體濃度積分求出聚合物濃度隨著曝光能量的變化，也就是求出積分方程式(2.30-33)的解。

在方程式(2.23-26)與(2.30-33)有許多的參數，不同的設定代表不同的實際的樣品狀況，其中影響最巨、最關鍵的參數為 R ，也就是擴散速率($D_a k^2$)和反應聚合速率的比值；

在往後的分析當中，便以 R 為最主要的分析參數；而在分析的過程中發現，當 R 值是 100、1、0.01 的時候，可以明顯的表示不同的 R 值下，單體濃度或者是聚合物濃度隨時間、曝光能量的變化。

2.2.1 單體濃度

我們利用 Matlab 求取微分方程式組方程式(2.23-26)的數值解，程式碼如附錄 B 中所述，解得單體濃度的各階的振幅對曝光時間的變化；首先分別令 $R=100, 1, 0.01$ 的三種情況， $\alpha = 0, V = 1$ ，得到圖 2-1、圖 2-2、圖 2-3。

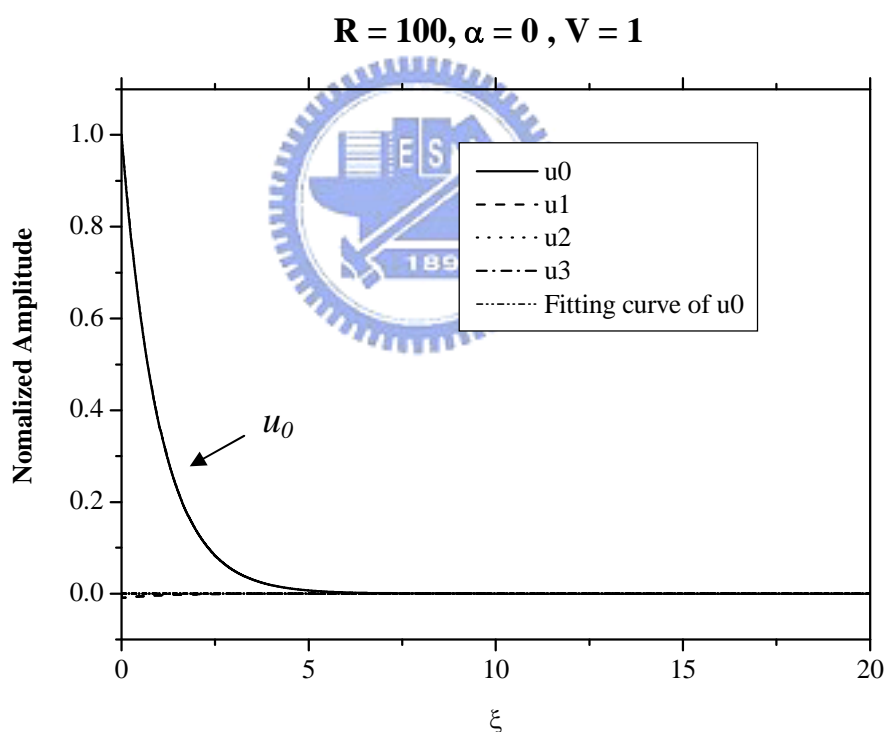


圖 2-1 在 $R=100$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的振幅。由此圖可以知道，此情況下的高階項的影響很小，也就是之前的假設是正確的。

$R = 1, \alpha = 0, V = 1$

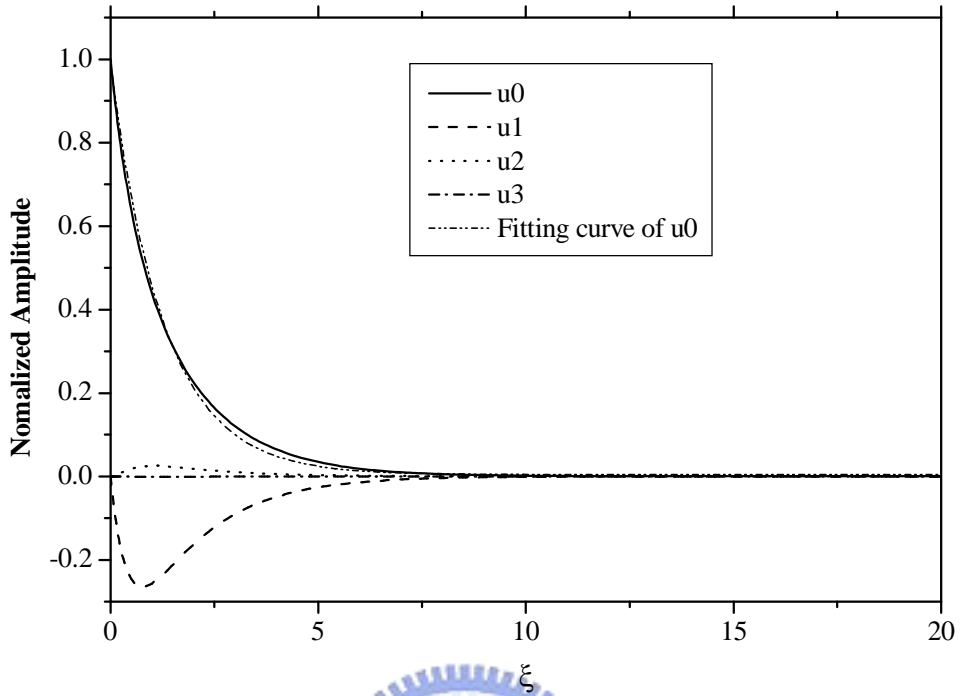


圖 2-2 在 $R=1$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的振幅。

$R = 0.01, \alpha = 0, V = 1$

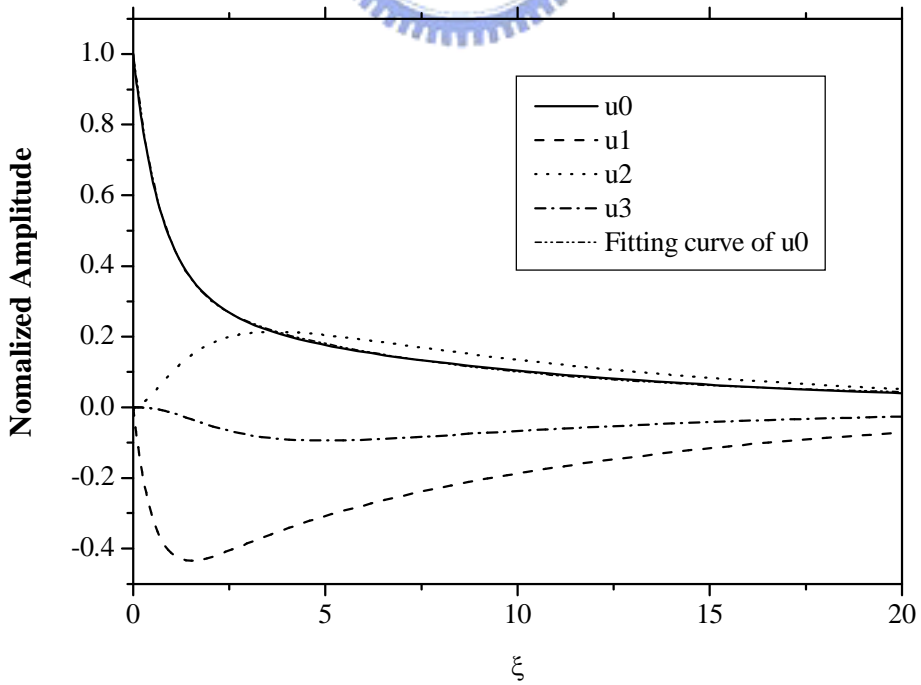


圖 2-3 在 $R=0.01$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的振幅。高階項的振幅開始有所影響，這個現象證明 $R \ll 1$ 時高階項的影響要考慮。

從以上的模擬結果可以知道，在記錄的全像光柵的對比度為 1、擴散係數不會隨著時間而改變的時候 ($\alpha = 0$)，在 R 遠大於 1 時，也就是擴散速率遠大於反應聚合的速率的時候，空間中的單體濃度很快的就會變的均勻分佈；另一方面，模擬的結果也暗示高階項的影響是可以忽略的，換句話說，沒有非線性的效應出現，因此之前的假設是合理的；當 R 漸漸變小，也就是代表反應聚合的速率較快，感光高分子照光後，在單體擴散至亮區之前就已經反應，形成聚合物，因此聚合物濃度的分佈可能會如同光強度的分佈一樣，但是相位卻是相反的，因為在 R 小的時候，單體濃度的第一階震幅為負值；另一方面，高階項的影響漸漸出現，也就是說，當在擴散速率遠小於反應聚合的速率的時候，必須考慮富立葉級數中高階項的影響，圖 2-4 是在 $R = 0.01$ ， $\alpha = 0$ ， $V = 1$ 的情況下，考慮到單體濃度的富立葉級數中的前五階的振幅隨著曝光能量增加的變化，高階項的效應的確變的明顯。

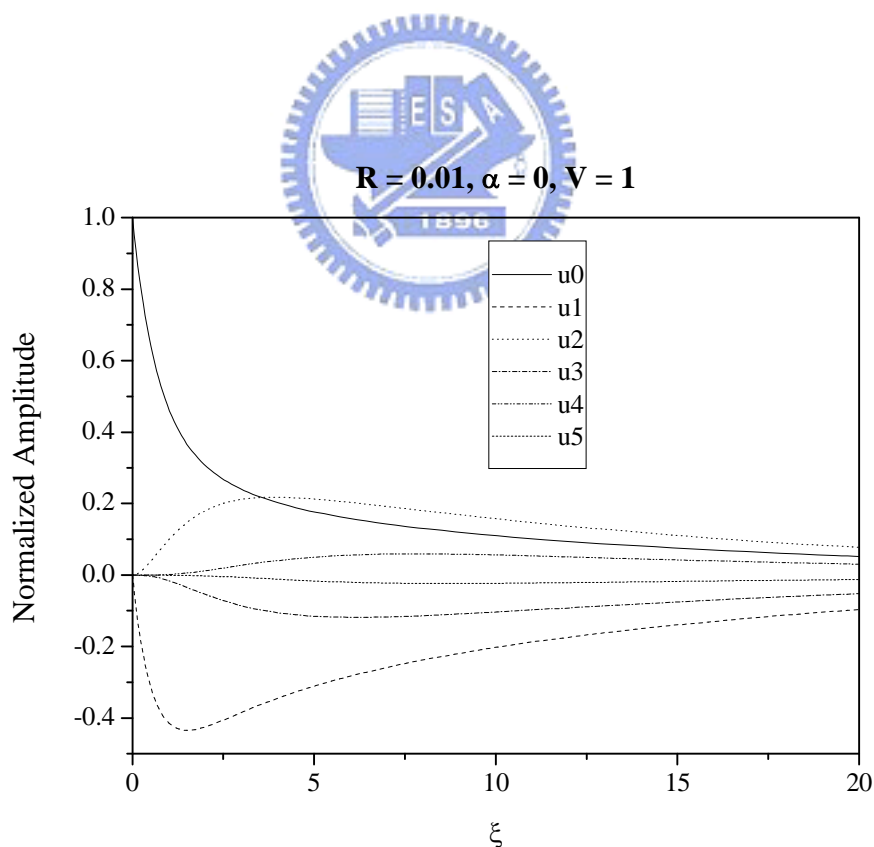


圖 2-4 在 $R=0.01$ 的情況下，單體濃度的富立葉級數的前六階的振幅， u_5 的振幅依然接近零，但是 u_3 ， u_4 的振幅已經不可忽略。

令 $\alpha = 1$ ，也就是擴散係數會隨著曝光能量的增加而改變，因此可以得到圖 2-5、圖 2-6，從這兩個模擬結果可以知道，當擴散係數會隨著時間而降低時，對於單體濃度隨

著曝光能量的變化並沒有很大的影響，而在 R 較為小的時候，此項效應才較為明顯。

$$R = 100, \alpha = 1, V = 1$$

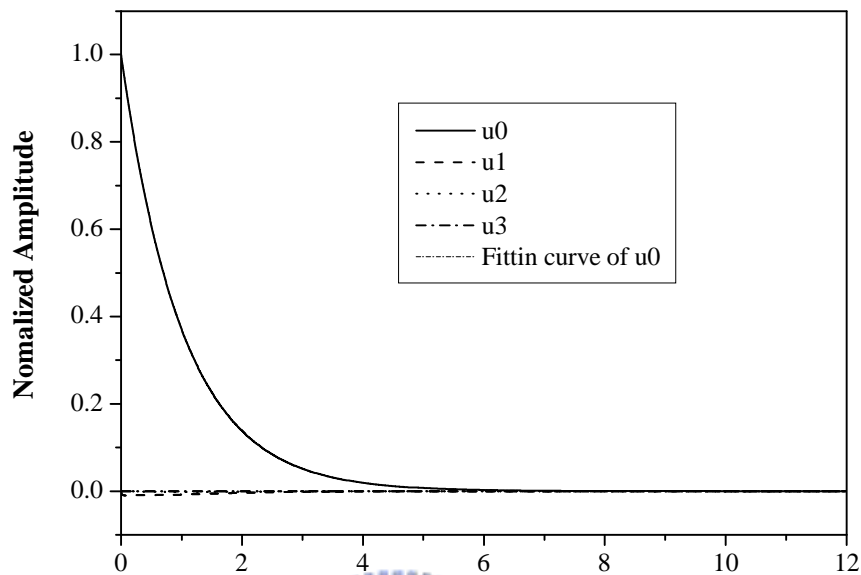


圖 2-5 當 $\alpha = 1$ ， $R=100$ 時，單體濃度的富立葉級數中的前四階的項的振幅。

$$R = 1, \alpha = 1, V = 1$$

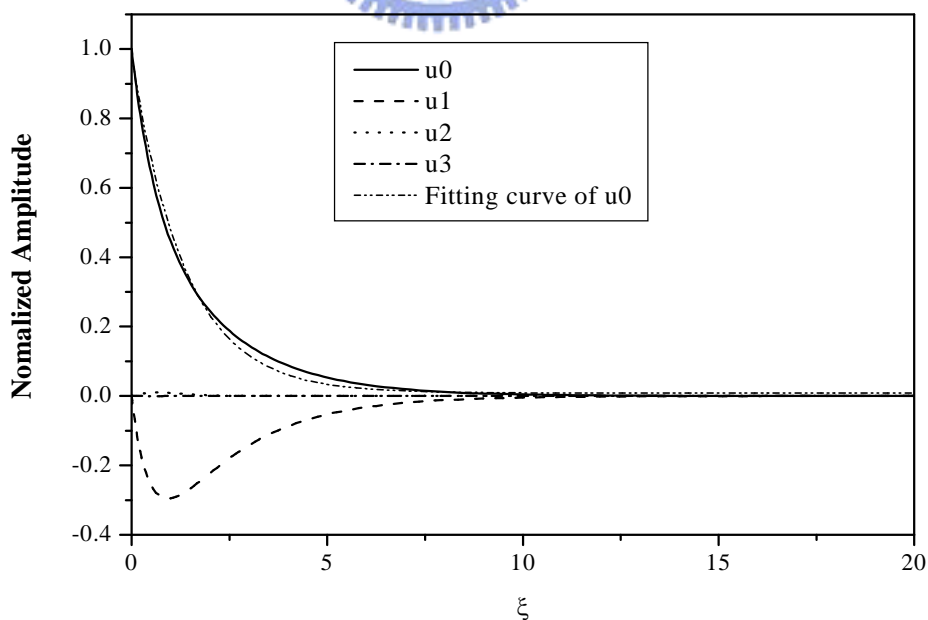


圖 2-6 當 $\alpha = 1$ ， $R=1$ 時，單體濃度的富立葉級數的前四階的項的振幅。

2.2.2 聚合物濃度

求得聚合物濃度隨著曝光能量的變化後，將其帶入方程式(2.30)到(2.33)，求取聚合物濃度的解，程式如同附錄 B (Matlab)，是利用梯形法對之前所求得的單體濃度的各階振幅作積分計算，求取聚合物濃度的數值解，同樣令 $R=100, 1, 0.01$ ， $\alpha=0$ ， $V=1$ ，得到圖 2-7、圖 2-8、圖 2-9；從這三個圖中推論，當 R 很大的時候，亦即單體擴散的速率很大，照光所造成的單體濃度的分佈不均勻就會因為此點而很快的分佈均勻，因此聚合物濃度對於照光的反應是呈現線性反應，也就是聚合物濃度的分佈會如同光強度的分佈一樣；另外從圖 2-8 與圖 2-9 可以看出當 R 變小時，各階振幅的變化， N_0 的上升速率變的緩慢， N_1 的飽和值下降， N_2 與 N_3 開始有所影響，這是因為 R 變小代表聚合反應的速率大於單體擴散的速率，單體在從暗區擴散至亮區之前就已經發生聚合反應，因此聚合物濃度的富立葉級數才会有高階項的效應出現，而負號代表 N_2 因為照光而形成的聚合物的空間分佈和 N_0 或 N_1 所形成的聚合物的空間分佈的相位差為 π ($e^{-j\pi} = -1$)，這也代表 R 接近 1 甚至更低的時候，需要考慮 N_2 的效應；圖 2-10、圖 2-11 與圖 2-12 是不同的 R 值時對應的 N_0 、 N_1 和 N_2 隨曝光能量的變化，可以看出 R 值的大小對於各階震幅的影響甚巨。

$R = 100, \alpha = 0, V = 1$

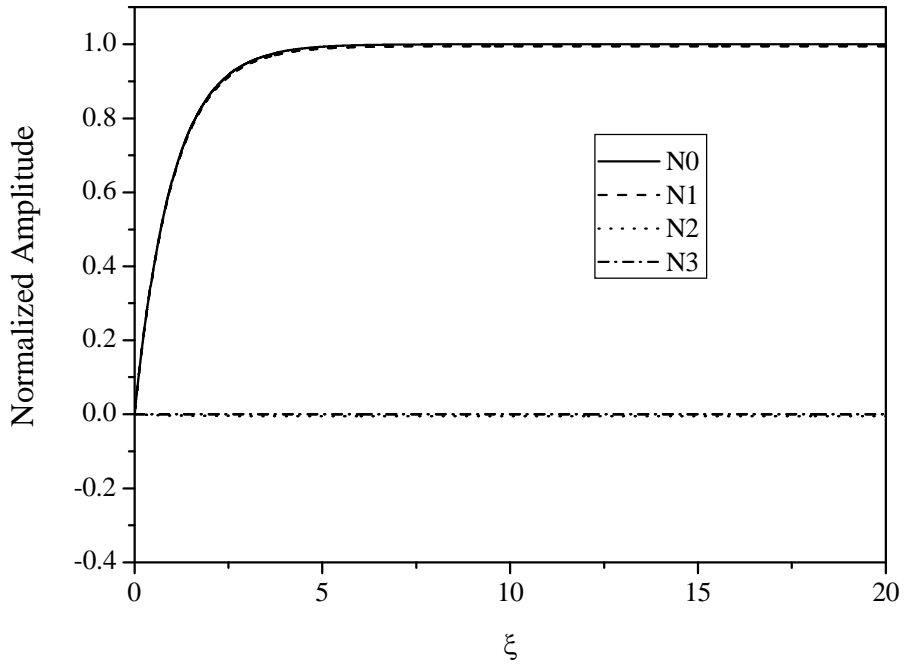


圖 2-7 聚合物濃度的富立葉級數的前四階振幅在 $R=100, \alpha=0, V=1$ 時隨著曝光能量的變化。

$R=1, \alpha = 0, V = 1$

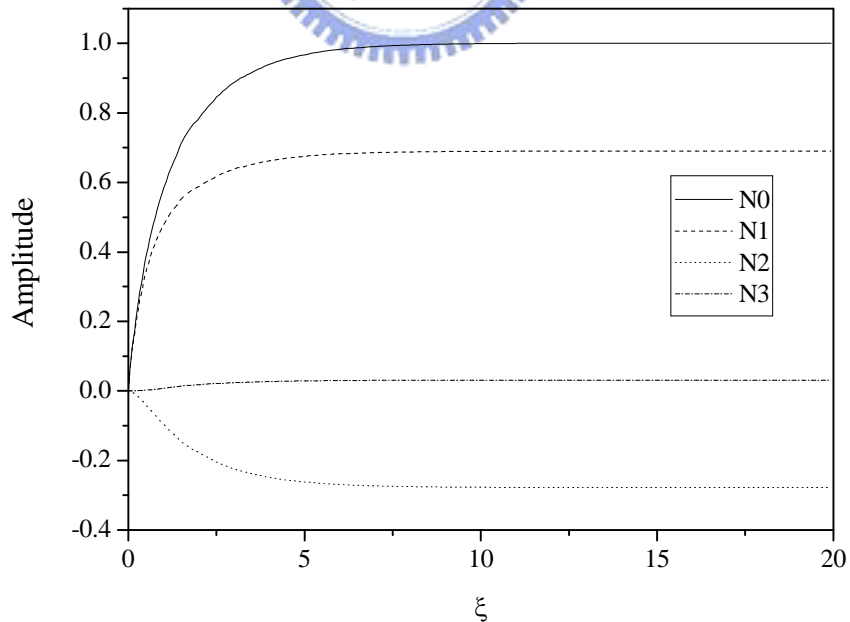


圖 2-8 聚合物濃度的富立葉級數的前四階振幅在 $R=1, \alpha=0, V=1$ 時隨著曝光能量的變化。

$R = 0.01, \alpha = 0, V = 1$

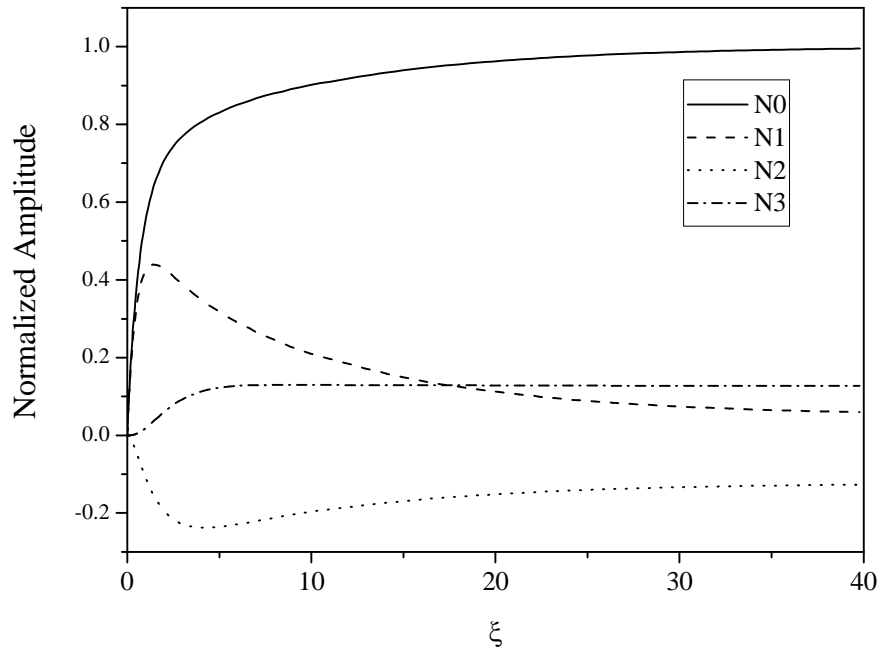


圖 2-9 聚合物濃度的富立葉級數的前四階振幅在 $R=0.01$ ， $\alpha=0$ ， $V=1$ 時隨著曝光能量的變化。



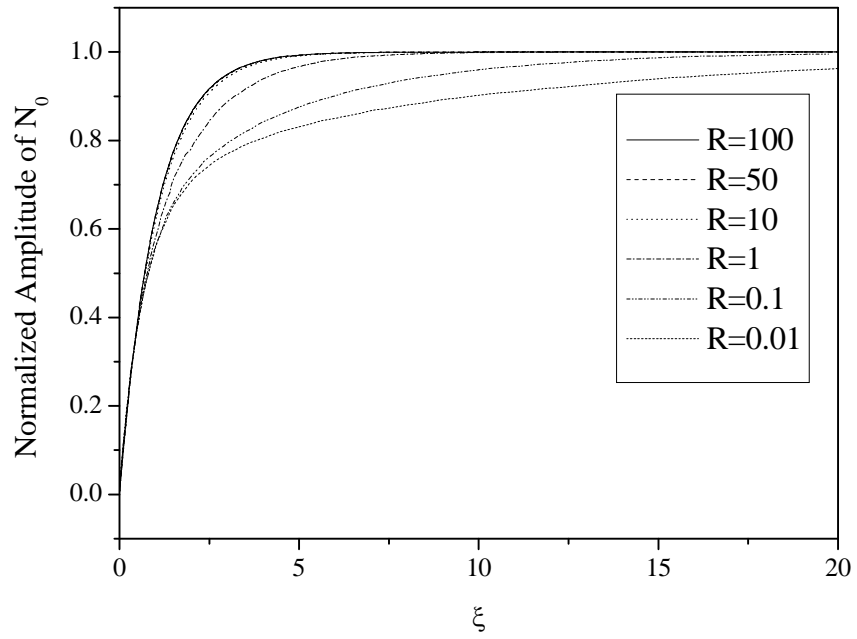


圖 2-10 不同 R 值下 N_0 的振幅對曝光能量的變化。

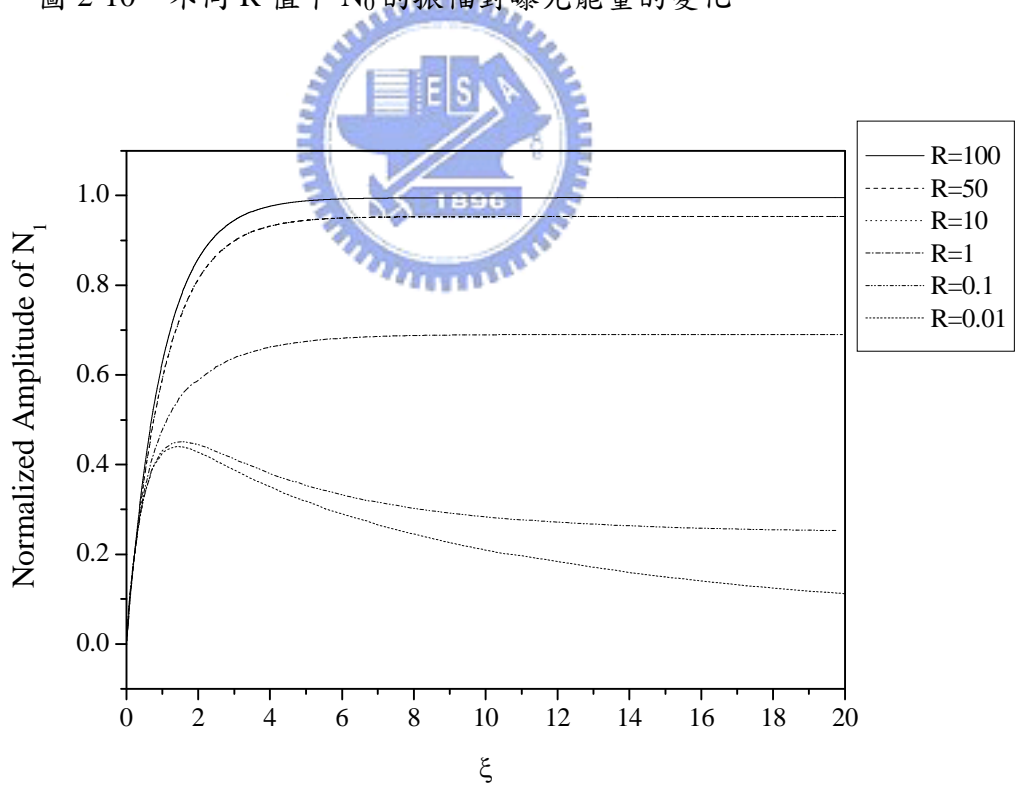


圖 2-11 不同 R 值下 N_1 的振幅對曝光能量的變化。

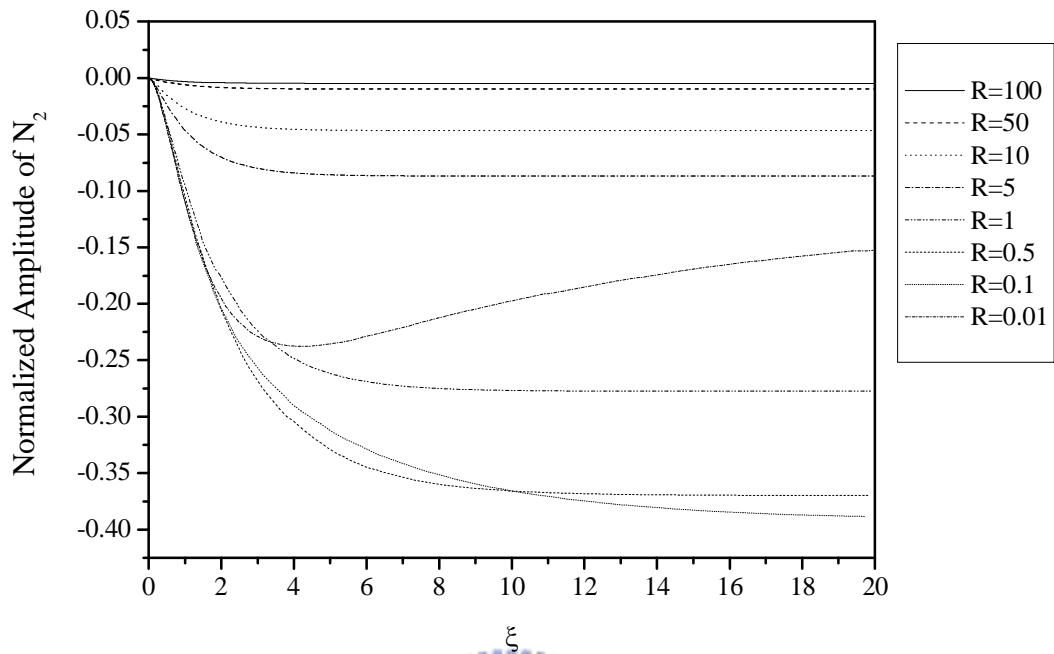


圖 2-12 不同 R 值下 N_2 的振幅對曝光能量的變化。



2.3 實際的情況

首先將擴散模型中材料與光學系統的參數分別列表如表 2、表 3，從列表中可以發現，方程式(2.23-26)與(2.30-33)可以化約為與材料與光學系統參數有關的一階微分方程式組，如(2.34-41)所述；我們從中可以發現，方程式組中的係數項，皆與曝光記錄全像光柵時的雷射光強度或者是光柵的週期有關，而微分方程式的解與係數大小有密切的關係，因此，不論是聚合物濃度或者是單體濃度的隨著曝光能量的變化，都可以藉由改變記錄光的強度或者是記錄光的週期而得到不同的情形。

表 2-1 擴散模型中與材料有關的參數列表。

參數	物理意義
$D(x,t)$	擴散係數。
D_a	擴散係數的初始值。
α	擴散係數隨著時間的減少的速率。
U_0	在感光高分子材料中單體的濃度。
κ	每單位光強度下，對應的單體聚合反應的速度。
F_0	聚合反應的速度， $F_0=\kappa I_0$ 。
ζ	$\zeta=F_0t=\kappa I_0t$ ，代表曝光能量
R	為一綜合性的參數，表示單體擴散速率與單體聚合反應速率的比值， $R=D_a k^2 / F_0=\left(\frac{D_a}{\kappa}\right) \times\left(\frac{2\pi}{\Lambda}\right)^2 \times\left(\frac{1}{I_0}\right)$

表 2-2 擴散模型中與材料有關的參數列表。

參數	物理意義
I_0	記錄體積全像的雷射光強度。
A	記錄在感光高分子中的全像光柵的週期，決定在物體光和參考光的夾角。
η	讀取光經過全像光柵後所產生的訊號光的第一階繞射效率。
ζ	與曝光能量成正比， $\zeta=F_0t=\kappa I_0t$ 。

$$\frac{du_0(t)}{dt} = -\kappa I_0 \left[u_0(t) + \frac{1}{2} V u_1(t) \right] \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} \frac{du_1(t)}{dt} = & -\kappa I_0 V u_0(t) - \left[\kappa I_0 + (D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \cosh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_1(t) \\ & - \left[\frac{1}{2} \kappa I_0 V - (D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \sinh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_2(t) \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{du_2(t)}{dt} = & - \left[\frac{1}{2} \kappa I_0 V - (D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \sinh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_1(t) \\ & - \left[\kappa I_0 + 4(D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \cosh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_2(t) \\ & - \left[\frac{1}{2} \kappa I_0 V - 3(D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \sinh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_3(t) \end{aligned} \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \frac{du_3(t)}{dt} = & - \left[\frac{1}{2} \kappa I_0 V - 3(D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \sinh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_2(t) \\ & - \left[\kappa I_0 + 9(D_a k^2) \bullet \exp(-\alpha \kappa I_0 t) \cosh(\alpha V \kappa I_0 t) \right] u_2(t) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$N_0(t) = \kappa I_0 \int_0^t \left[u_0(t') + \frac{1}{2} V u_1(t') \right] dt' \quad (2.38)$$

$$N_1(t) = \kappa I_0 \int_0^t \left[V u_0(t') + u_1(t') + \frac{1}{2} V u_2(t') \right] dt' \quad (2.39)$$

$$N_2(t) = \kappa I_0 \int_0^t \left[\frac{1}{2} V u_1(t') + u_2(t') + \frac{1}{2} V u_3(t') \right] dt' \quad (2.40)$$

$$N_3(t) = \kappa I_0 \int_0^t \left[\frac{1}{2} V u_2(t') + u_3(t') \right] dt' \quad (2.41)$$

2.3.1 聚合物濃度對於光強度的變化

我們帶入不同的光強度，利用同樣的方法計算聚合物濃度在 1800 秒內隨著時間的變化，程式碼列在附錄 C 中，材料的參數設定如下：單體濃度 $U_0=0.1$ ， D_a 為 6×10^{-16} ， $\kappa = 0.1$ ， $\alpha=1$ ；單體濃度的值是在參考文獻中所測得的大略值[5,6]，而目前，並沒有參考文獻將 PQ:PMMA 的 D_a 、 α 與 κ 測量出來， $\alpha=1$ 代表擴散係數隨著曝光能量的增加而降低，根據 Diffusion model 的物理意義，這是一個較為合理的假設，因為單體擴散速率與單體濃度的空間梯度有關， D_a 則是根據參考文獻[17]，帶入一個合理的值為 $6 \times 10^{-16} (\text{m}^2/\text{s})$ ，兩道入射光的干涉條紋的對比度 $V=1$ ，干涉條紋的週期 $\lambda=0.514 \mu\text{m}$ ，帶入不同的光強度，計算聚合物濃度的富立葉級數的第零階與第一階的振幅在不同的光強度下隨著時間的變化，可以得到下列的圖。

$I_0 = 0.2, \alpha = 1, \text{Visibility} = 1$

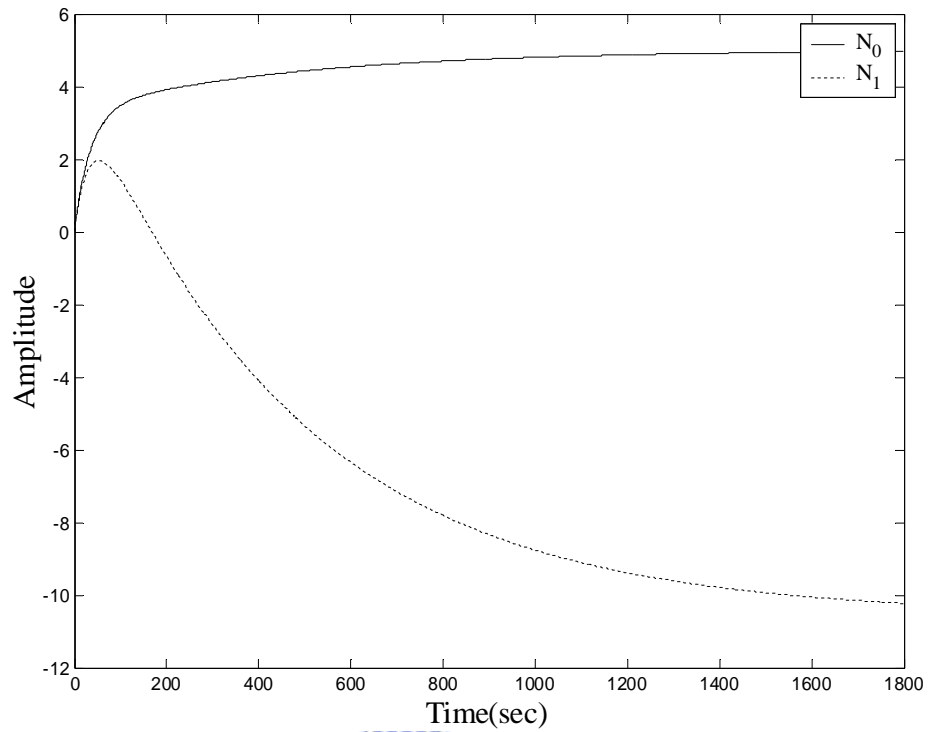


圖 2-13 $I_0 = 0.2 \text{ w/cm}^2$ 時， N_0 與 N_1 隨著曝光時間的變化。

$I_0 = 0.4, \alpha = 1, \text{Visibility} = 1$

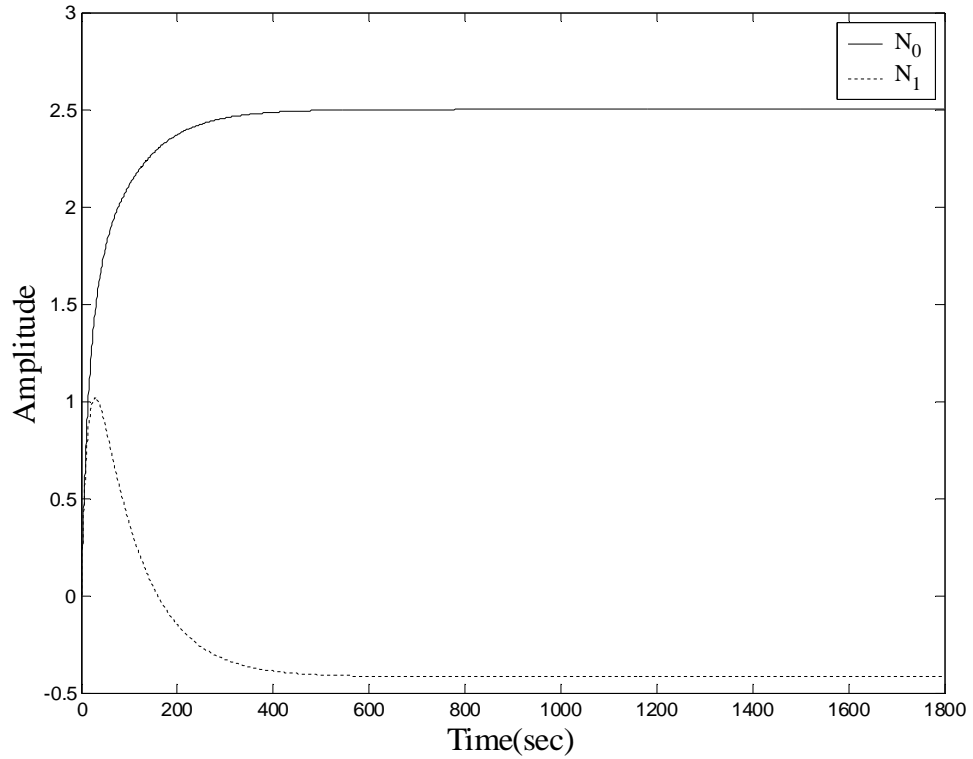
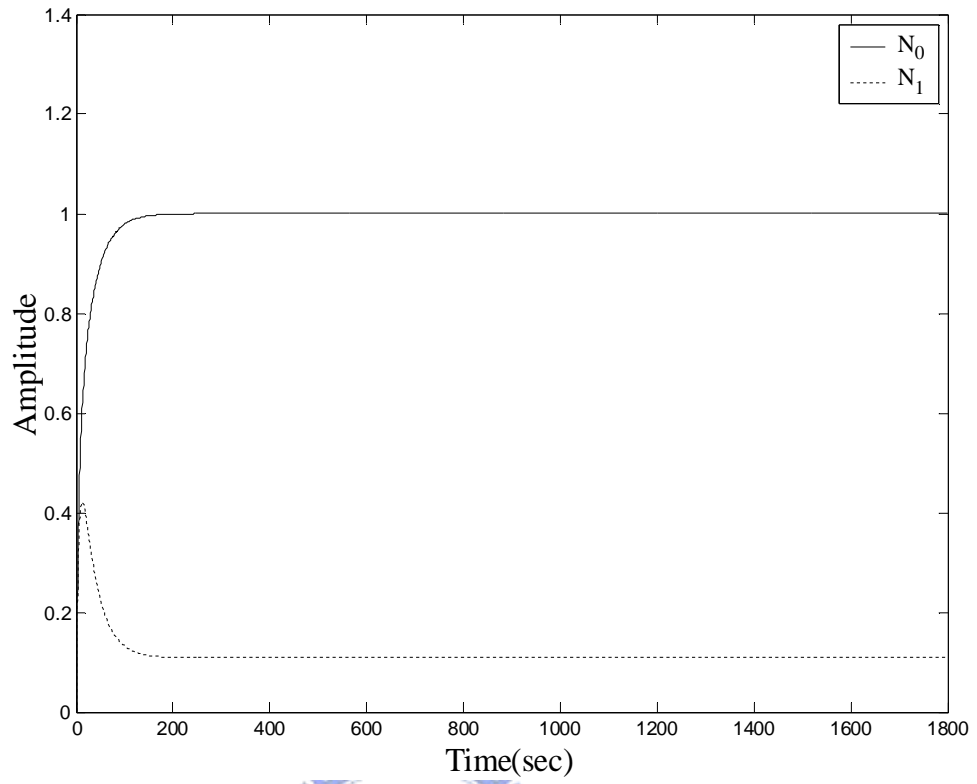


圖 2-14 $I_0 = 0.4 \text{ w/cm}^2$ 時， N_0 與 N_1 隨著曝光時間的變化。

$I_0 = 1, \alpha = 1, \text{Visibility} = 1$



Saturation value of N_1

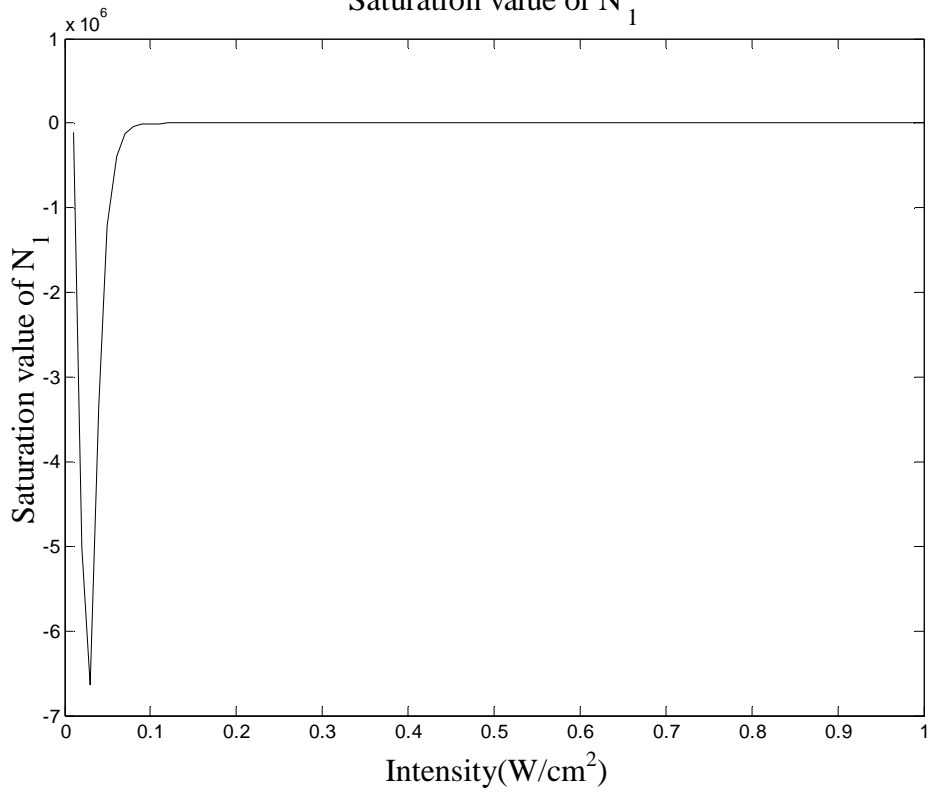


圖 2-16 N_1 的飽和值隨著 I_0 的變化。

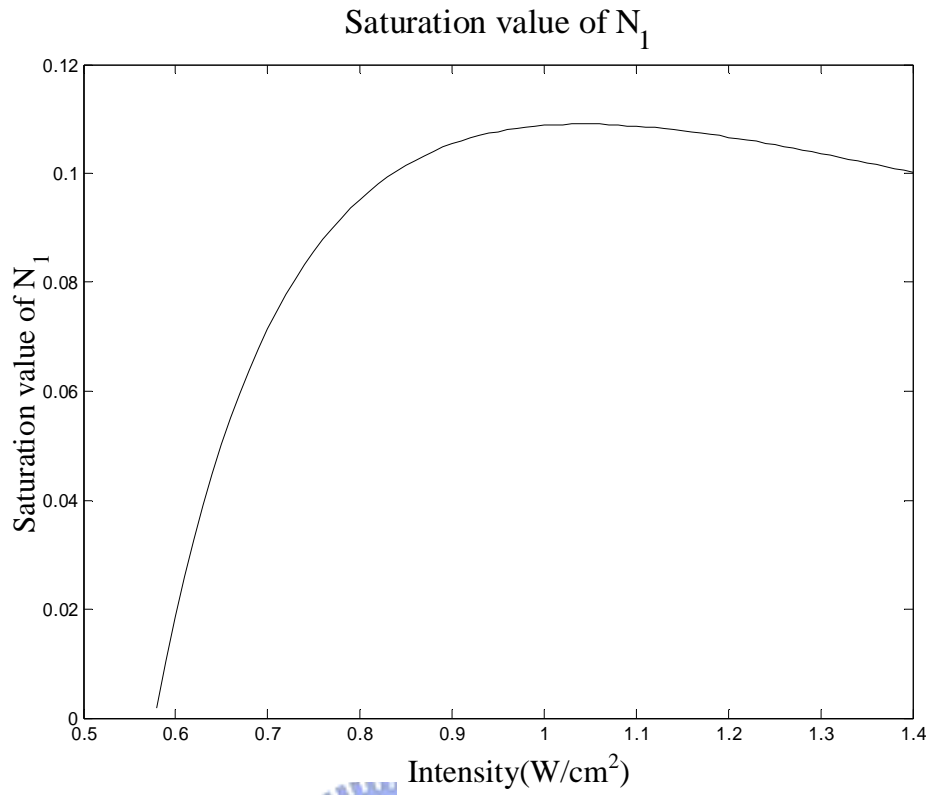


圖 2-17 N_1 的飽和值隨著 I_0 在 0.5 到 1.4 w/cm^2 的範圍內的變化。

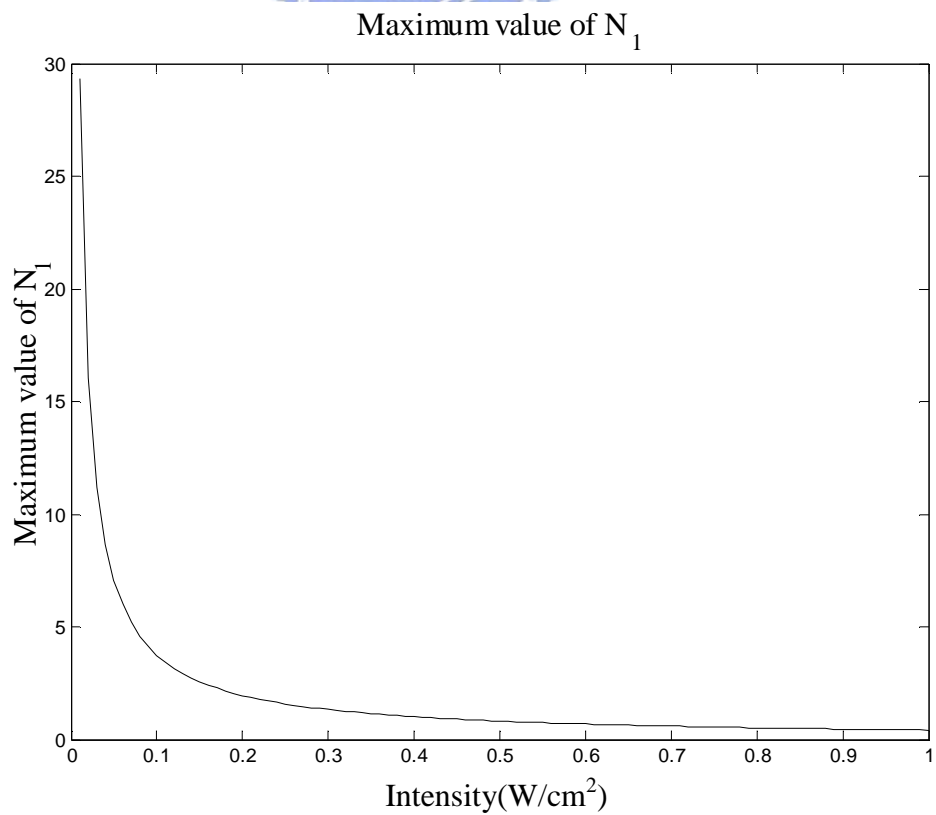


圖 2-18 N_1 的最大值隨著 I_0 在 0 到 1 w/cm^2 的範圍內的變化。

從圖 2-13 到圖 2-15 中可以發現，在不同的曝光強度 I_0 下， N_1 隨著時間的變化大致上會升到最大值，然後下降至飽和值，但是飽和值的大小不盡相同，因此作了 N_1 的飽和值隨著曝光強度 I_0 的變化，從圖 2-16 中可以發現，在 I_0 小於約 0.2 w/cm^2 的時候 ($R=4.48$)， N_1 是小於零的且其絕對值相當的大，小於零代表所形成的聚合物濃度的富立葉級數的一階空間分佈，和光強度的空間分佈是反相位的，但是此時的值為 10^6 以上，並不合理，因此我們只觀察 N_1 大於零的時候，其隨著曝光強度的變化，也就是如圖 2-17 中所表示，可以發現，其變化曲線並不完全如參考文獻[7]中所述的：「當記錄光強度愈弱時，記錄在樣品中的光柵的飽和繞射效率就愈高」，而是在某一個光強度的範圍下，此結論才合理。

2.3.2 單體濃度對於光柵週期的變化

從表 2 與表 3 中可以發現，亦藉由改變光柵週期 Λ 的值改變方程式中各項的係數，所以令 $I_0=0.4 \text{ w/cm}^2$ ，強度為此值時， N_1 隨時間的變化如圖 2-14 所示，將光柵週期 Λ 由 $0.3 \mu\text{m}$ 變化至 $6 \mu\text{m}$ ，根據動量守恆，也就是如式(2.42)所示，記錄光和記錄平面在材料外部的夾角角度由約 60 度變化至約 5 度，程式碼在附錄 D 當中，可以得到如圖 2-19 到圖 2-21

$$2k \sin \theta = \frac{2\pi}{\Lambda} \Rightarrow \theta = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda}{2\Lambda} \right) \quad (2.42)$$

$\Lambda = 1.2 \mu\text{m}$, $\alpha = 1$, Visibility = 1

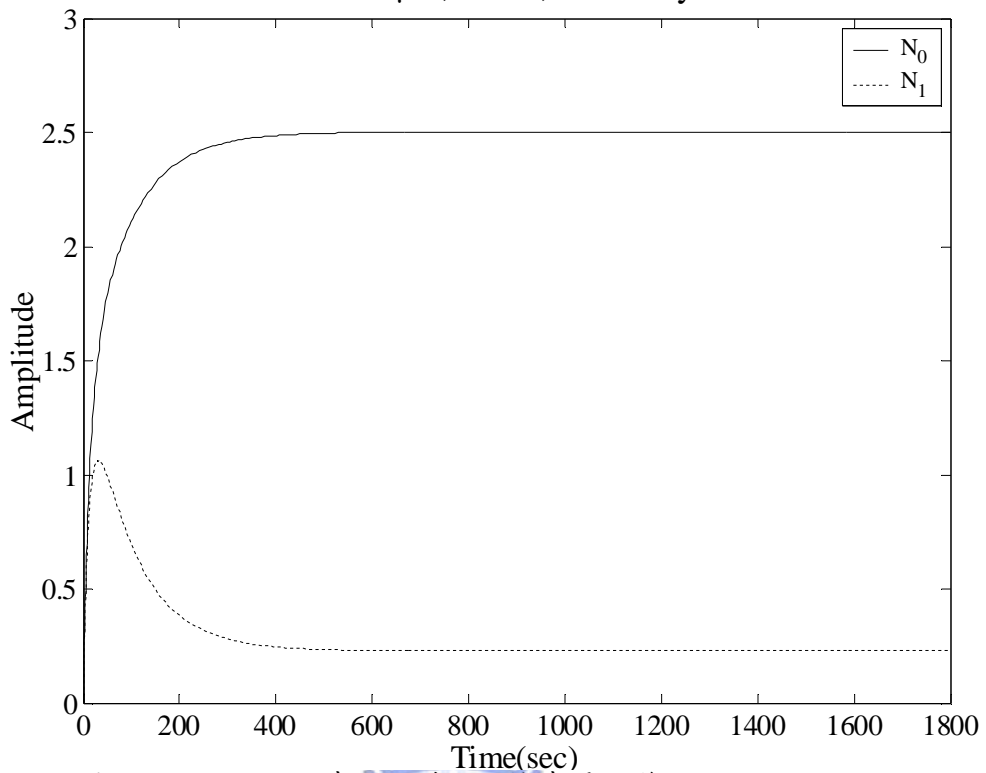


圖 2-19 $\Lambda=1.2 \mu\text{m}$ 時， N_0 與 N_1 對時間的變化。



$\Lambda = 4.2 \mu\text{m}$, $\alpha = 1$, Visibility = 1

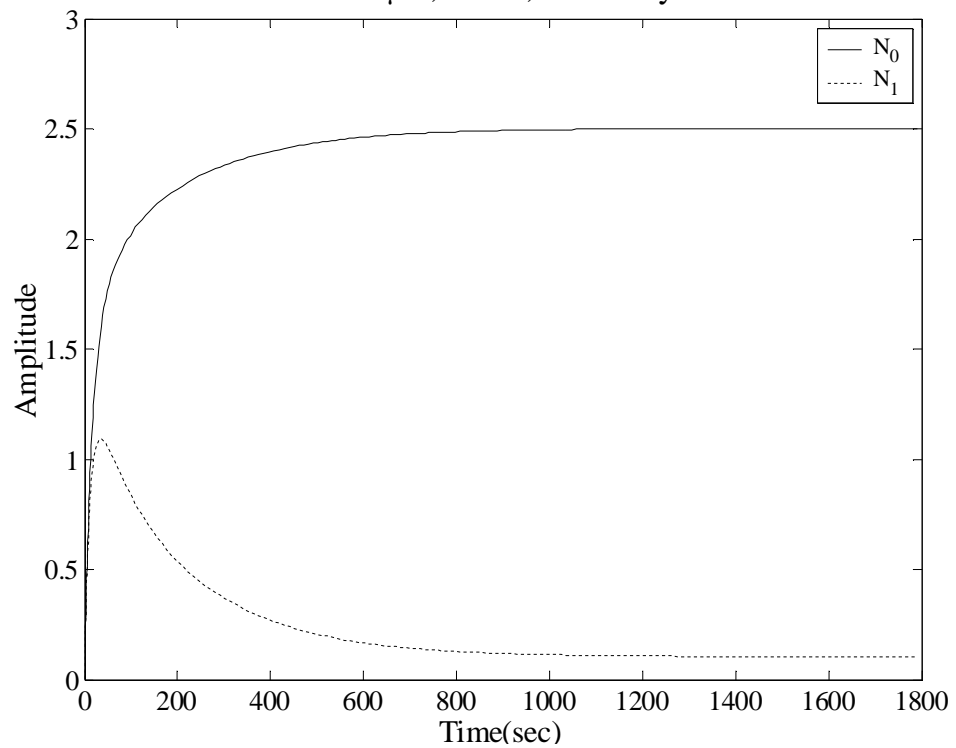


圖 2-20 $\Lambda=4.2 \mu\text{m}$ 時， N_0 與 N_1 對時間的變化。

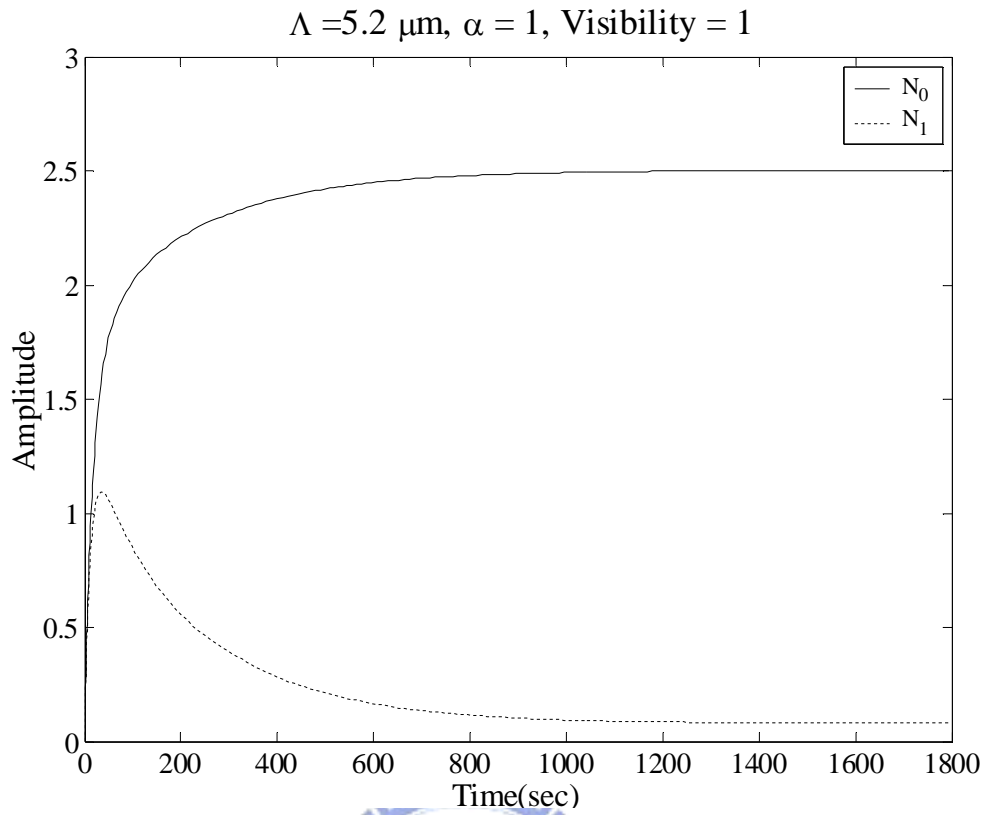


圖 2-21 $\Lambda=5.2 \mu\text{m}$ 時， N_0 與 N_1 對時間的變化。

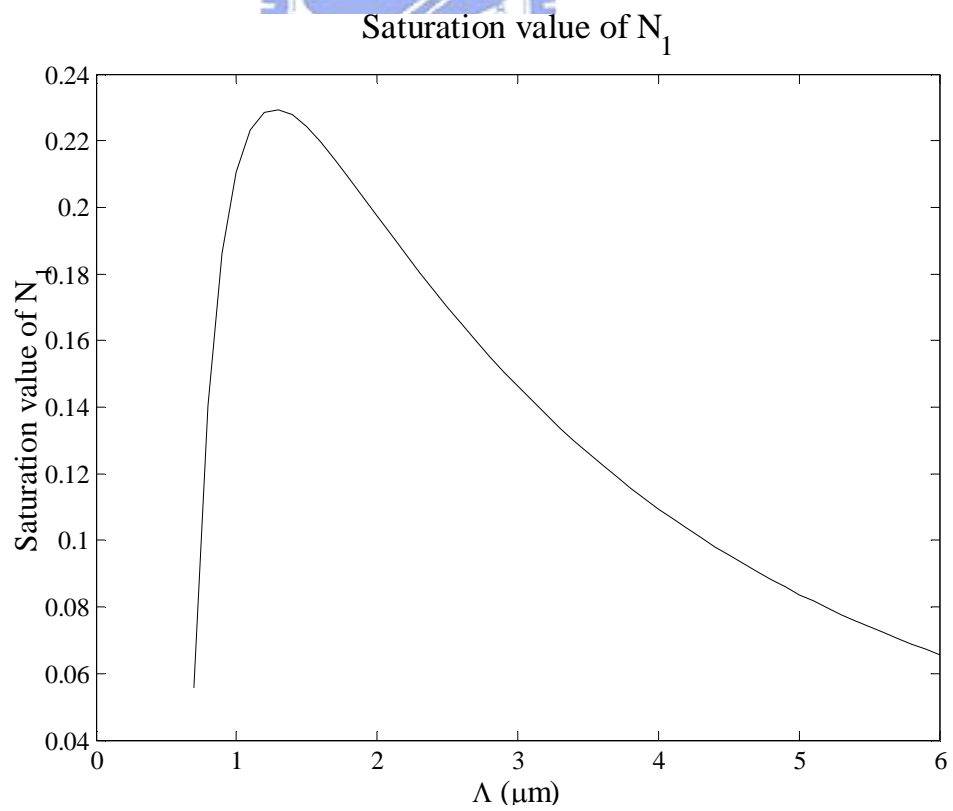


圖 2-22 N_1 的飽和值對 Λ 的變化。

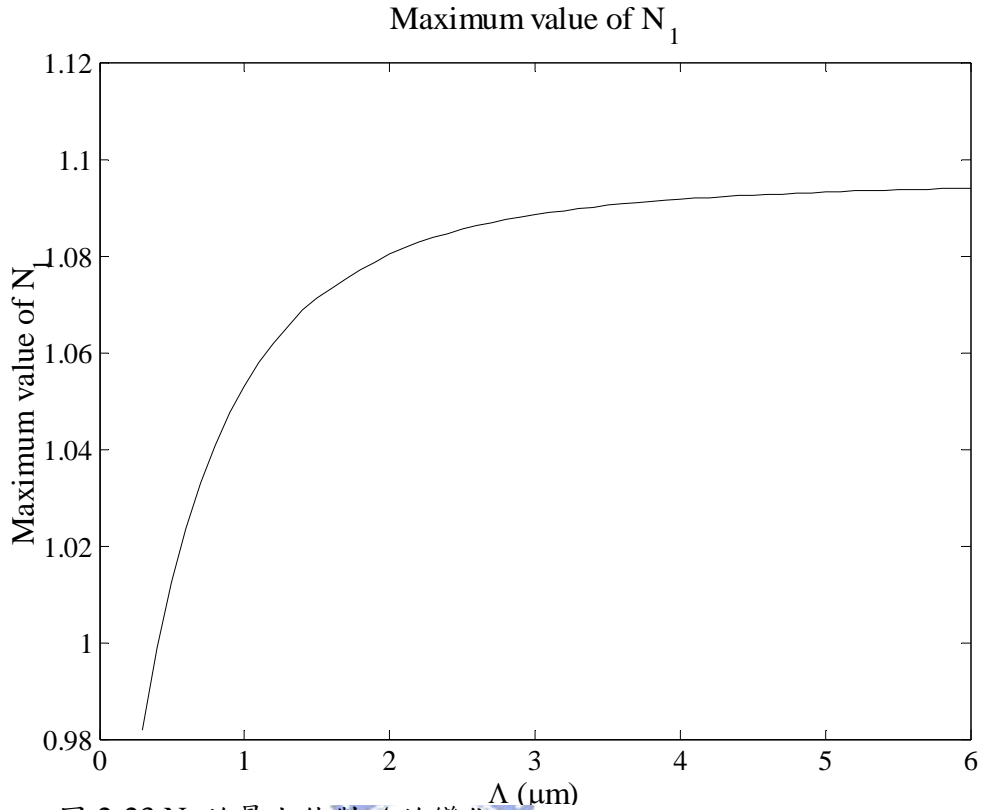


圖 2-23 N_1 的最大值對 Δ 的變化。

從圖 2-19、圖 2-20 與圖 2-21 中可以發現， N_0 的飽和值（最大值）幾乎沒有任何改變，而從這三張圖的模擬結果得知 N_1 的最小值同時也是飽和值，在某個光柵週期的範圍內，隨著光柵週期的增加而減少，如圖 2-21 所表示，而 N_1 在記錄過程中所出現的峰值，隨著記錄光柵週期的增加而增加，如圖 2-23 所示。

2.3.3 繞射效率與聚合物濃度的關係

從上面的討論我們可以發現，聚合物濃度的富立葉級數中各階的振幅，在不同的光學條件下，如光柵週期與記錄光的光強度的不同，聚合物濃度對於記錄時間的反應也有所不同，也就是如方程式(2.43)所描述：

$$N(x, I_0, \alpha = 0, V = 1, k) = N_0(I_0, k) + N_1(I_0, k) \cos(kx) + N_2(I_0, k) \cos(2kx) + \dots \quad (2.43)$$

由上一節的分析當中，可以知道聚合物濃度的富立葉級數的高階項的振幅很小，因此可以假設照光對於聚合物濃度的影響只有富立葉級數中的第零階與第一階的振幅，意義即

是忽略非線性的效應。

根據參考文獻[8]中所述，讀取一個體積全像光柵 $n(x)=n_0+\Delta n\cos(kx)$ 的繞射效率如 (2.44) 所示

$$\eta = \sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda \cos\theta} \times \Delta n\right) \quad (2.44)$$

d 為記錄材料的厚度， λ 為讀取光的波長， θ 為讀取光與入射面的法線的夾角， Δn 為 refractive index of modulation，為材料的參數，假設這個值與聚合物濃度的富立葉級數中的第一階的振幅成正比，所以繞射效率會隨著 N_1 所而改變，又既然繞射效率會隨著 N_1 而改變，且不同的紀錄條件下會有不同的 N_1 的變化，這就代表著繞射效率會隨著記錄條件的不同，例如不同的紀錄光的強度或者是不同的光柵週期而有所不同。

目前為止並沒有參考文獻說明或者是驗證 PQ:PMMA 的 Δn 與聚合物濃度之間的關係，假設兩者之間是成簡單的線性關係；由圖 2-17 可以推知繞射效率隨著曝光能量的關係如圖 2-24 所表示，也就是說，繞射效率與記錄光的強度並非全然如參考文獻中[7]所述，記錄光柵的光能量愈低，所得到的繞射效率愈高，這樣的結論只在某一個範圍內的光強度中合理（ $1.2 \sim 1.4 \text{ w/cm}^2$ ）。



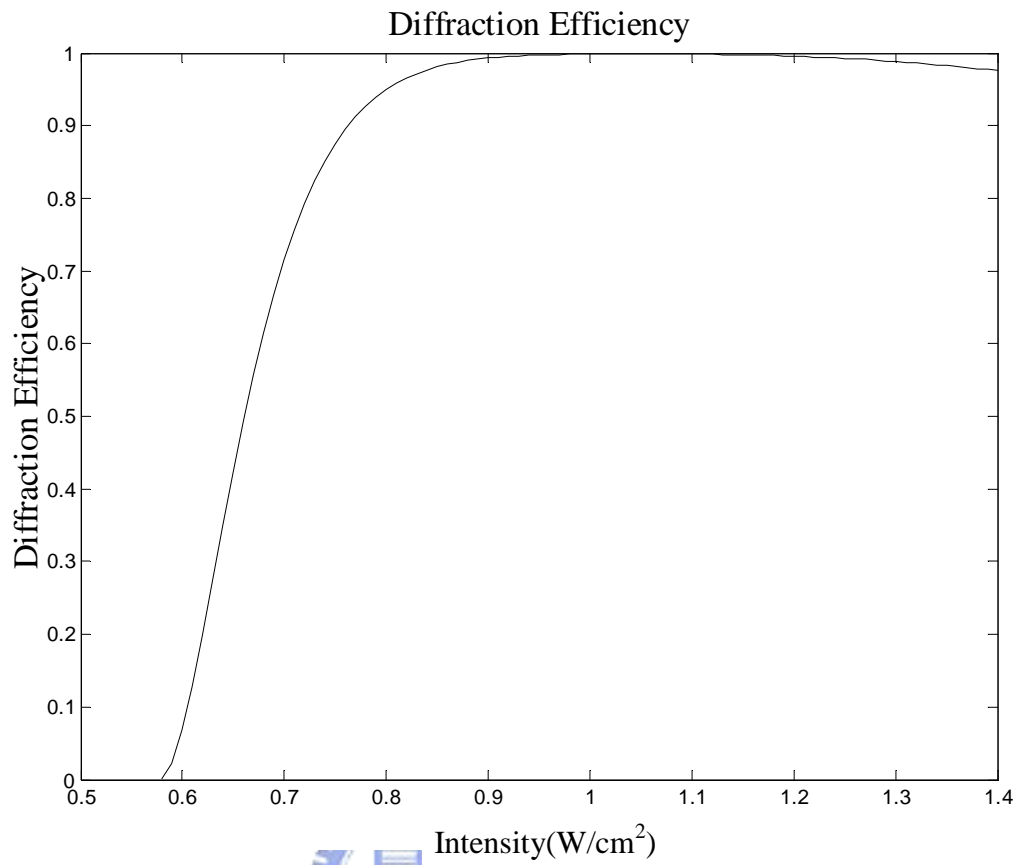


圖 2-24 繞射效率隨著曝光能量的變化。



三. 體積全像儲存實驗

3.1 實驗架構

從上一章中數值模擬的結果可以知道聚合物濃度的富立葉級數中的第一階振幅隨著記錄時間的變化。假設 N_1 和材料的 refractive index of modulation 是成正比關係，記錄一個體積全像光柵，並且即時讀取其繞射效率，便可以知道在不同的紀錄光強度或者是光柵週期的時候，繞射效率隨著記錄時間的變化關係，從實驗結果中，便可以推得聚合物濃度的富立葉級數中的第一階的振幅的關係，是否如參考文獻[7]中所述。

實驗架構如圖 3-1，記錄時所使用的雷射的光波長為 514 nm，讀取光為氦氖雷射，波長是 632 nm；所使用的 PQ:PMMA 材料的厚度為 2 mm 厚，成分與濃度如表 1 中所示，製作流程如第一章的第三節所述。

514 nm 的雷射光穿過一個半波長板與 Beam expander 擴束；擴束過的雷射光經過 Polarized Beam Splitter (PBS) 後，分成兩道記錄光，兩道記錄光分別經過面鏡的反射，然後在 PQ:PMMA 樣品中交會，形成干涉條紋，圖 3-1 左下角的虛線框中為兩道記錄光在 PQ:PMMA 樣品上記錄體積光柵的示意圖，兩道光與樣品表面的法線方向都夾 θ_i 角，而讀取光是與樣品表面的法線方向夾 θ_r 角；利用架構圖中的兩個半波長板，可以調整兩道記錄光的光強度與偏極方向，使兩道雷射光的光強度相同 ($I_S=I_R$)，偏極方向相同；調整面鏡 1 與面鏡 2 使得兩道雷射光入射在樣品表面的同一點。

另外，我們必須計算出在樣品中光強度的分佈，兩道光的電場為 E_R 與 E_S ，在空間中干涉所形成的干涉條紋的強度分佈，如下所計算：

$$\begin{aligned} |E_S + E_R|^2 &= I_S + I_R + 2\sqrt{I_S I_R} \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta\right) \\ &\equiv I_0 + I_1 \cos(kx) \\ &= I_0 [1 + V \cos(kx)] \end{aligned}$$

其中：

$$\begin{aligned}
I_S &\equiv |E_S|^2, I_R = |E_R|^2 \\
I_0 &\equiv I_S + I_R = 2I_R, (\text{if } I_S = I_R) \\
I_1 &\equiv 2\sqrt{I_S I_R} = 2I_R, (\text{if } I_S = I_R) \\
V &\equiv \frac{I_0}{I_1}
\end{aligned}$$

V 為對比度， I_0 則定義為干涉條紋的平均光強度。

由於材料的折射率與空氣的折射率並不相同，所以實際在材料中記錄的相位光柵的週期必須要做修正；也就是說，雷射光在樣品中的行進方向與介質表面的法線的夾角和在介質外（空氣）中所觀察到的 θ_i 有所差異，因此光在材料中的行進方向必須利用 Snell's Law（方程式(3.1)）做修正，所得的 θ 就是材料中光的行進方向與樣品表面的法線所張開的角度中；將所得到的角度帶入布拉格條件（Bragg condition）中，可以得到在材料中形成的相位光柵的週期，如(3.2)所示， Λ 表示相位光柵的週期， λ_0 代表空氣中的光波長， n 代表介質的折射率，可以得知記錄在材料中的相位光柵週期與不考慮 Snell's Law 時的結果相同。

$$n \sin \theta = \sin \theta_i \Rightarrow \theta = \sin^{-1}(\sin \theta_i / n) \quad (3.1)$$

$$2k \sin \theta = 2 \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta = \frac{2\pi}{\Lambda} \Rightarrow \Lambda = \frac{\lambda_0}{2 \times (n \times \sin \theta)} = \frac{\lambda_0}{2 \times \sin \theta_i} \quad (3.2)$$

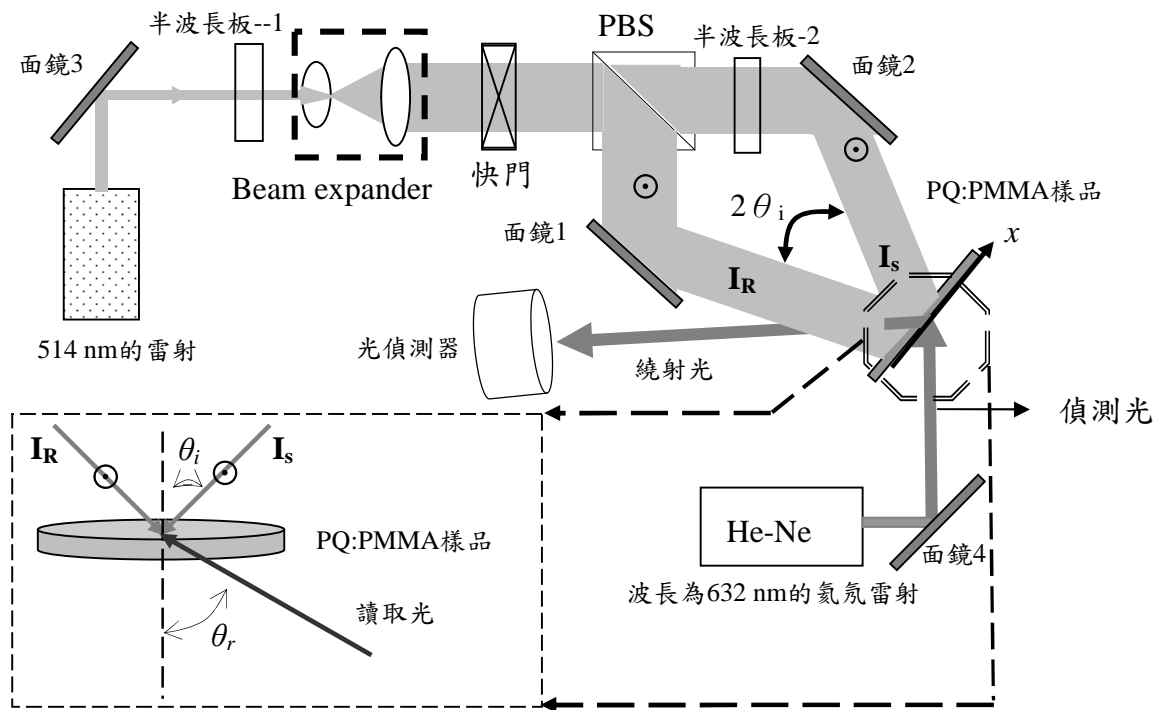


圖 3-1 體積全像實驗的架構圖。

再者，我們必須考慮在材料中的 Bragg condition。由於光具有波動與粒子的雙重性質，因此利用動量守恆，計算出讀取光的入射角度，就如同圖 3-2 所示。從方程式(3.2)的結果中知道，讀取光的入射角度可以不考慮 Snell's Law，因此可以做如下的計算：

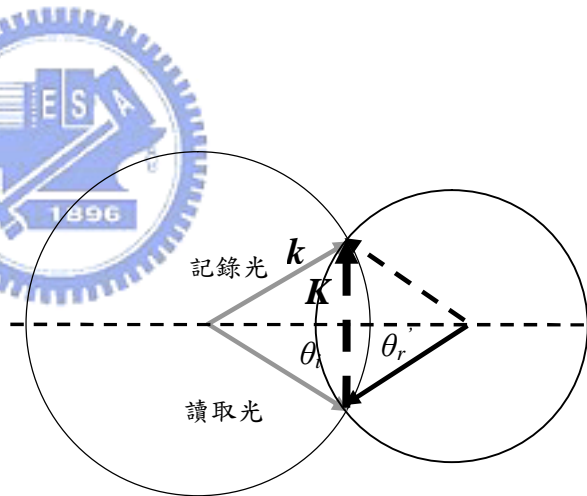


圖3-2 光子的動量守恆圖。可以計算出讀取光的入射角度

$$K = 2 \frac{2\pi}{\lambda_S} \sin \theta_i = 2 \frac{2\pi}{\lambda_R} \sin \theta_r$$

$$\Rightarrow \theta_r = \sin^{-1} \left(\frac{\lambda_R}{\lambda_S} \sin \theta_i \right) \quad (3.3)$$

其中 λ_S 是記錄光的波長， λ_R 是讀取光的波長，以計算出讀取光的入射角度 θ_r 。

根據如上的敘述，在第二節中的實驗中，記錄光的角度 $\theta_i=30$ 度，也就是 θ_r 約為

37 度， $\lambda=514 \mu\text{m}$ 。

3.2 體積全像儲存特性的測量

3.2.1 不同的記錄光強度下的繞射效率與曝光時間的關係

本節所要敘述的是利用不同的記錄光強度 I_0 記錄體積光柵，繞射效率隨著曝光能量的變化情形；在 PQ:PMMA 樣品上記錄體積光柵，並且動態讀取其繞射效率，然後將所量取到的繞射效率對曝光能量做圖。

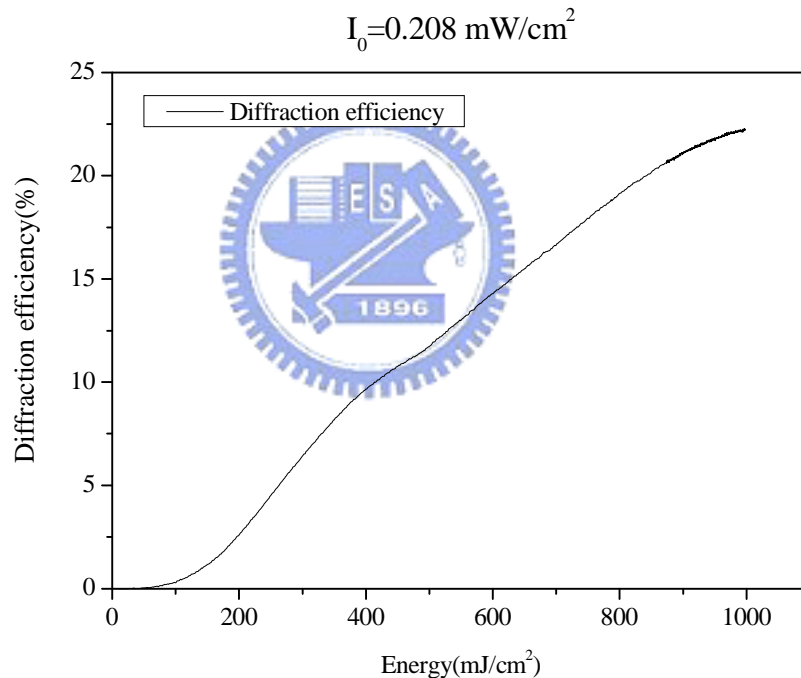


圖 3-3 在記錄光平均強度 $I_0=0.208 \text{ mW/cm}^2$ 時，繞射效率對曝光能量的變化。

圖 3-3 是在記錄光強度 I_0 為 0.208 mW/cm^2 的時候，繞射效率對曝光能量的變化，可以從中發現，其繞射效率尚未到達飽和值。

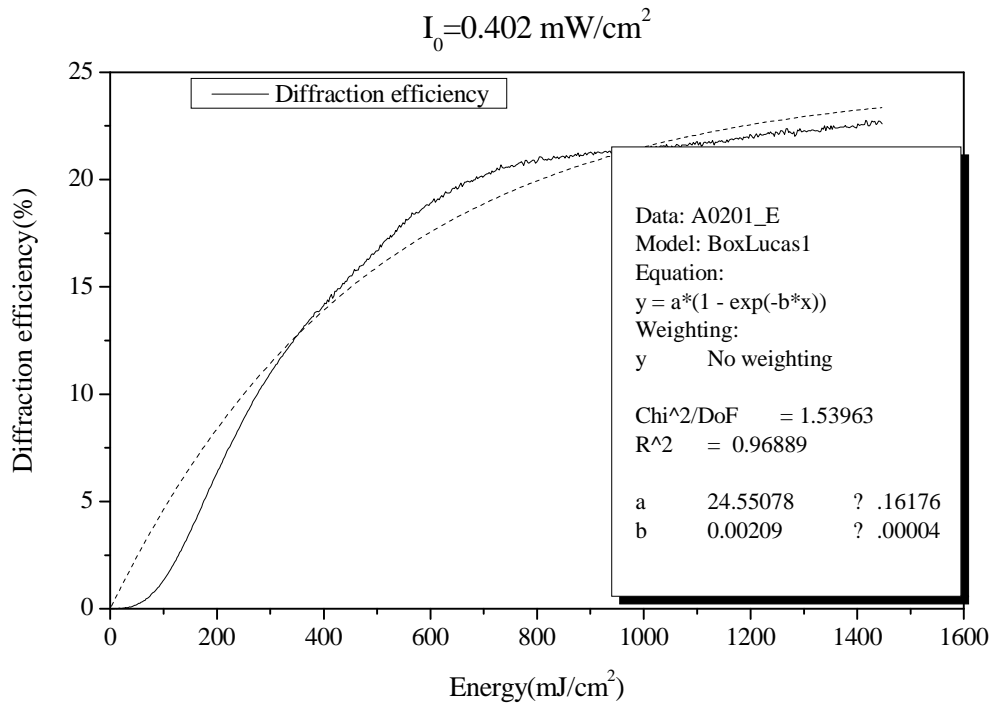


圖 3-4 在記錄光平均強度 $I_0 = 0.402 \text{ mW/cm}^2$ 時，繞射效率對曝光能量的變化。

圖 3-4 在記錄光平均強度 $I_0 = 0.402 \text{ mW/cm}^2$ 時，繞射效率對曝光能量的變化，我們利用方程式(3.4)做 curve fitting 可以得到飽和繞射效率 η_0 與曝光能量常數 E_τ ，曝光能量常數代表當繞射效率到達飽和繞射效率的 0.63 倍時，所需要的曝光能量。其飽和繞射效率約為 **24.55 %**，曝光能量常數為 **478.47 mJ/cm²**。

$$\eta(E) = \eta_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{E}{E_\tau}\right) \right] \quad (3.4)$$

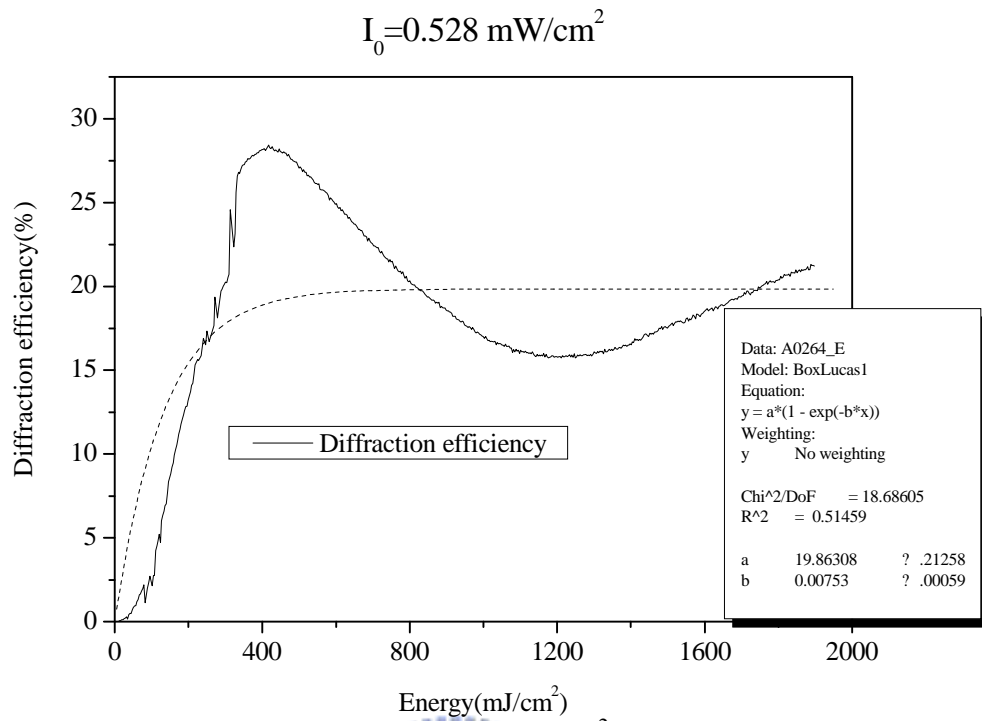


圖 3-5 在記錄光平均強度 $I_0=0.528 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化。

圖 3-5 是在記錄光平均強度 $I_0=0.528 \text{ mW/cm}^2$ 時，繞射效率對曝光能量的變化，做 curve fitting 後，其飽和值約為 **19.86 %**，曝光能量常數為 **132.8 mJ/cm^2** 。

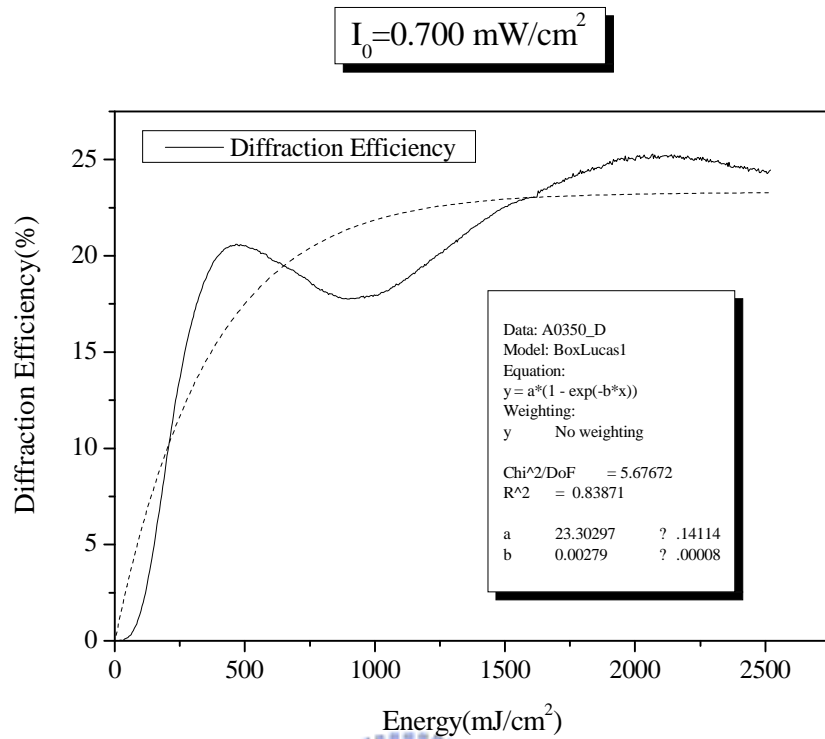


圖 3-6 在記錄光平均強度 $I_0 = 0.700 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化。

圖 3-6(b) 是在記錄光平均強度 $I_0 = 0.700 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對曝光能量的變化，做 curve fitting 後，其飽和值約為 **23.30 %**，曝光能量常數為 **358.4 mJ/cm²**。

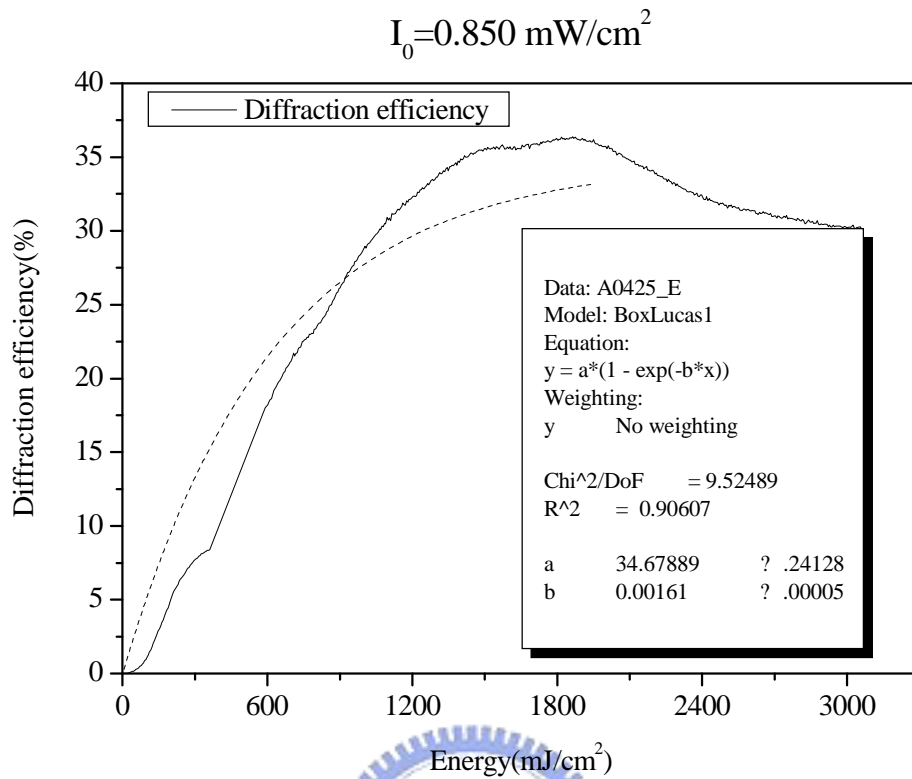


圖 3-7 在記錄光強度 $I_0=0.850 \text{ mW/cm}^2$ 時，在一小時內，繞射效率對時間的變化。

圖 3-7 是在記錄光強度 $I_0=0.850 \text{ mW/cm}^2$ 時，繞射效率對曝光能量的變化，做 curve fitting 後，其飽和值約為 **34.67 %**，曝光能量常數為 **621.1 mJ/cm^2** 。

我們將上述的結果中所求得的飽和繞射效率與曝光能量常數製作成表 3-1。

表 3-1 在不同的記錄光強度下，對於繞射效率與曝光能量的關係圖做 curve fitting 後，所得到的飽和繞射效率與曝光能量常數，以及繞射效率的最大值。

$I_0(\text{mW/cm}^2)$	飽和繞射效率 (%)	曝光能量常數 (mJ/cm^2)	繞射效率最大值 (%)
0.208	--	--	--
0.402	24.55	478.47	23.43
0.528	19.86	132.8	28.43
0.700	23.30	358.4	25.27
0.850	34.68	621.1	36.36

從表 3-1 中，可以發現飽和繞射效率愈高，曝光能量常數也愈高，但是與記錄光強

度並沒有太大的關係；記錄光強度為 0.208 mW/cm^2 時，繞射效率尚未達到最大值，或者是出現飽和的現象，因此並沒有做 curve fitting 求出繞射效率的飽和值與曝光能量常數。繞射效率的最大值與記錄光強度的關係如表 3-1 的第三欄所述，和記錄光的強度也沒有直接的關係；記錄光強度為 0.208 mW/cm^2 時，繞射效率尚未達到最大值。

3.3 理論與實驗結果的比較

在第二章所探討的理論中，決定繞射效率隨著曝光能量的變化的最主要參數是 R ，因此我們必須得知上述實驗的 R 值，才可以知道理論上的繞射效率隨著曝光能量的變化情形；實驗中的 I_0 分別為 $0.208, 0.402, 0.528, 0.700, 0.850 \text{ mW/cm}^2$ ，所以 R 值就分別為 $0.431, 0.223, 0.170, 0.128, 0.105$ ，圖 3-8 為 R 為以上的值時的 N_I 隨著曝光能量的變化，與實驗結果相比，在曝光能量較低的時候，實驗中的繞射效率的變化與理論較為接近，在曝光能量較高的時候，繞射效率（正比於 N_I ）隨著曝光能量的變化與圖 3-8 所描述的並不相同，因此我們對於曝光能量較低的時候作了分析，也就是觀察在不同的記錄光強度下曝光能量常數的變化，也就是如圖 3-9 所描述，而實驗所得的曝光能量常數與記錄光強度的關係如圖 3-10 所示，比較圖 3-9 與 3-10，並無法加以肯定實驗結果是落在那個區域，這方面必須作更深入的研究、取更多的數據才能確定。

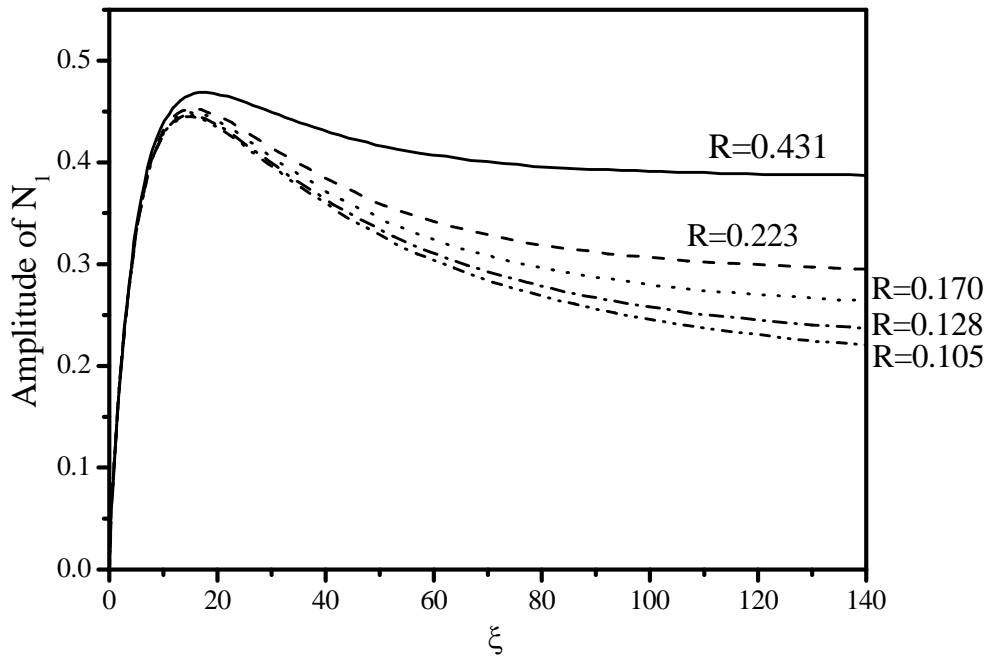


圖 3-8 為 R 為以上的值時的 N_1 隨著曝光能量的變化，與實驗結果相比，在曝光能量較低的時候，實驗中的繞射效率的變化與理論。較為接近。

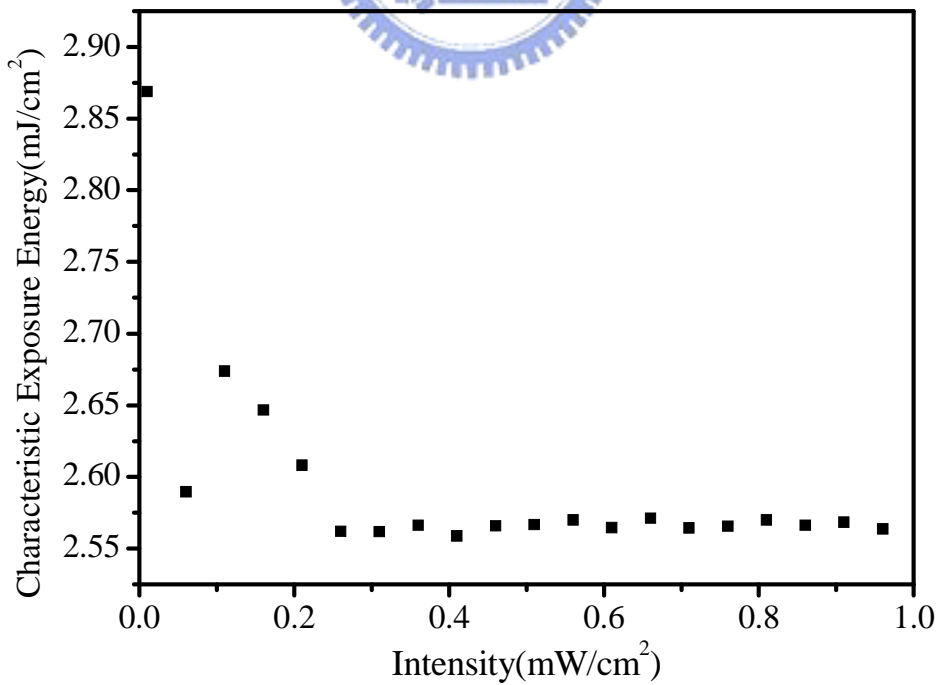


圖 3-9 不同的記錄光強度 I_0 下，根據理論計算所得的曝光能量常數。

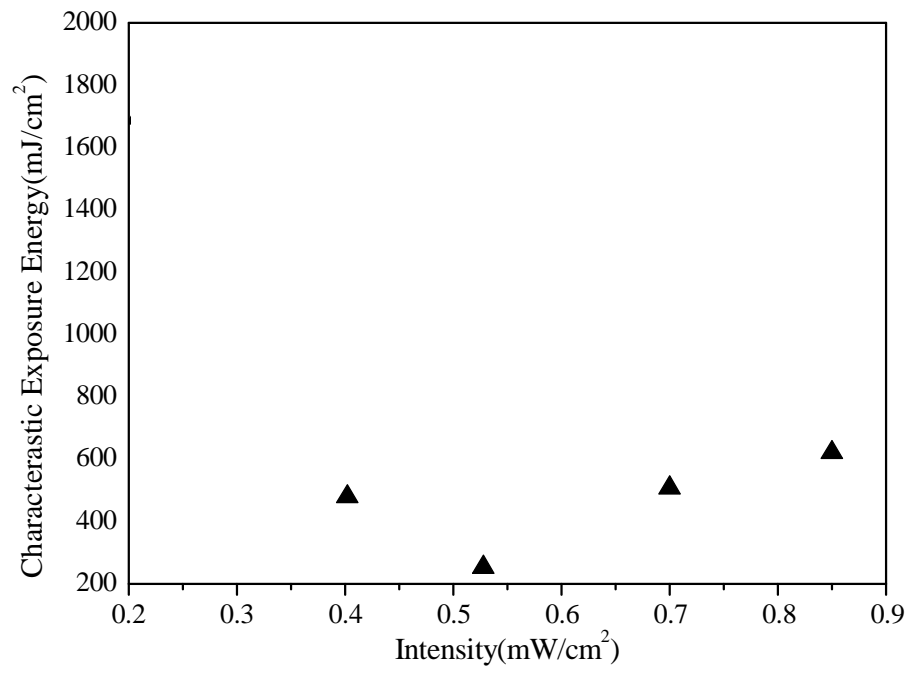


圖 3-10 不同的記錄光強度 I_0 下，實驗結果所得的曝光能量常數。



四. 結論

在第一章中，我們提出一個量化的標準流程來製作高光學品質的 PQ:PMMA 感光高分子樣品，並且將其發表在學術會議上（IPC 2002, CLEO/PR2003）。

在第二章中，我們對於 Gouheng Zhao 等人提出的擴散模型的物理機制，是基於材料曝光，單體與感光分子發生反應，使得單體濃度在空間中分佈的不均勻，進而造成單體在材料中擴散的現象，並且利用 DuPont 公司所生產的感光高分子材料印證擴散模型，提出當記錄光強度較低的時候，體積光柵的繞射效率會比較高；這個模型的結論對於 PQ:PMMA 感光高分子材料在體積全像儲存上的特性，並無法圓滿的解釋繞射效率隨著曝光能量的變化，只有在曝光能量較低的時候，擴散模型所預測的繞射效率與實驗中的數據比較吻合，繞射效率與曝光能量成正比。

這可能是 PQ:PMMA 感光高分子材料與參考文獻[7]中所使用的感光高分子材料，屬於不同的高分子系統的關係；參考文獻中的感光高分子材料屬於光聚合系統，其特性在曝光後，感光分子會引發材料中的單體聚合，但是在 PQ:PMMA 材料中，PQ 分子是與單體一對一反應，在參考文獻[5]中，利用質譜儀確實有測量分子量為 308 的粒子（PQ 與單一的 MMA），使得聚合反應並不明顯；而單體從干涉條紋的暗紋區擴散至亮紋區的過程中，因為光強度漸漸變高，使得在光強度最強與最弱的中間地帶，單體與 PQ 便已獲得足夠的能量進行一對一的反應，因為反應是在亮區與暗區的中間地帶產生，使得聚合物濃度的分佈並不是單一的週期性函數，而是由許多彼此之間有相位差的週期性函數（甚至不是週期性函數）所組成，又由於聚合物濃度直接與 Δn 有關，進而影響繞射效率，這也就是為什麼當曝光能量高至某個值時，繞射效率會降低的緣故。

由以上的結論，可以發現要將單體會擴散的概念應用於 PQ:PMMA 感光高分子的體積全像儲存特性上，必須針對 PQ 與 MMA 分子會有一對一反應的現象加以修正，甚至這樣的模型並不夠完整到足以解釋 PQ:PMMA 感光高分子的全像記錄特性；另一方面，對於 PQ:PMMA 而言，在擴散模型中有許多尚未決定的參數，必須以更為完整的實

驗與模擬，或者是提出不同的實驗，測定這些參數，以及這些參數與製作樣品的流程的關係。



參考文獻

1. http://www.seagate-asia.com/seagatefiles/taiwan/pdf/Cuda_7200.7-TC.pdf
2. <http://www.computer.org/multimedia/articles/firewire.htm>
3. http://www.usb.org/developers/docs/usb_20.zip
4. R. A. Lessard and G. Manivannan, “Holographic Recording Materials: An Overview”, Proc. SPIE, 2405, pp. 2-23, 1995.
5. 蕭義男,「以 PQ 為光吸收的感光高分子材料在全像儲存上的製備與特性研究」, 國立交通大學, 碩士論文, 民國 89 年。
6. 陳威整,「PMMA/PQ 感光高分子材料的製備與特性研究及其在光資訊儲存上的應用」。
7. Guoheng Zhao and Pantazis Mouroulis, “Diffusion model of hologram formation in dry photopolymer materials”, J. Mod. Opt., Vol. 41, No. 10, pp. 1929-1939, 1994.
8. H. Kogelnik, “Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings”, The Bell. Sys. Tech. J., Vol. 48, No. 9, Nov. 1969.
9. G. Moad and D. H. Solomon, “Comprehensive polymer science: The synthesis, characterization, reactions & Applications of polymers”, 4, 97-100, 1989.
10. Colburn, W. S., and Haines, K. A., “Volume Hologram Formation in Photopolymer Materials”, Appl. Opt., 10, pp. 1636- 1641, 1971.
11. Wopschall, R. H., and Pampalone, T. R., “Dry Photopolymer Film for Recording Holograms”, Appl. Opt., 11, pp. 2096-1097 , 1972.
12. Smothers, et. al. , Proc. SPIE, 1212, 20, 1990.

13. Weber, et. al., Proc. SPIE, 1212, 30, 1990.
14. Gambogi et. al., Proc. SPIE, 1555, 256, 1991.
15. Adhami et. al., Proc. SPIE, 1555, 256, 1991.
16. Fowles, “Introduction to Modern Optics, 2nd”, pp. 67-68, 1984.
17. J. Mumbru, et. al., “Comparison of the recording dynamics of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) materials”, Opt. Comm., 194, pp. 103-108, 2001.
18. J. T. Sheridan, F. T. O’ Neill, J. V. Kelly, “Photopolymer Holographic Materials: The Non-local Diffusion Model”, OSA Proc., 87, pp. 206-212
19. Shiuan Huei Lin, Ken Y. Hsu, Wei-Zheng Chen and Wha Tzong Whang, “Exposure schedule for multiplexing holograms in photopolymer”, Proc. SPIE, 3801, pp. 110-106, 1999.



附 錄 A

PQ:PMMA 樣品的照片。



圖 A-1 PQ:PMMA 樣品的碟型照片，厚度約為 4 mm，直徑約為 2.54 cm。從照片中可以知道，我們所自行製作而成的樣品，光學品質相當良好，在樣品後方的字清晰可見，與右方的“輝”字相當。

附 錄 B

求取單體濃度與聚合物濃度隨著曝光能量增加的變化曲線的程式

```
%solve the concentration of the monomer, polymer

clear all;
% Variable definition
global V; % Visibility
global alpha; % decay rate
global R; % ratio of diffusion rate and polymerization rate
global F0; % polymerization rate
global lambda; % fringe space
global U0; % concentration of monomer
global I0; % intensity

V = 1;
alpha = 0;
R = 1;
U0 = 0.09;
simtime = 60;
acc = 0.000001;
initial_value = [U0;0;0;0];
options = odeset('AbsTol', acc);
[t u] = ode45('equations',[0 simtime], initial_value, options);

%Normalized amplitude
nu0 = u(:,1)./U0;
nu1 = u(:,2)./U0;
nu2 = u(:,3)./U0;
nu3 = u(:,4)./U0;

%Plot the figure
figure(1);
plot(t, u(:,1)./U0, 'b-', t, u(:,2)./U0, 'b:', t, u(:,3)./U0, 'b--', t, u(:,4)./U0, 'k-.');
title(['R = ', num2str(R), ', \alpha = ', num2str(alpha), ', Visibility = ', num2str(V)]);

% Concentration of polymer
t_len = length(t);
```



```

u0 = u(:,1);
u1 = u(:,2);
u2 = u(:,3);
u3 = u(:,4);
N0 = zeros(t_len-1,1);
N1 = zeros(t_len-1,1);
N2 = zeros(t_len-1,1);
N3 = zeros(t_len-1,1);
int_u0 = zeros(t_len-1,1);
int_u1 = zeros(t_len-1,1);
int_u2 = zeros(t_len-1,1);
int_u3 = zeros(t_len-1,1);

int_u0 = (u0(2:t_len)+u0(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
int_u1 = (u1(2:t_len)+u1(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
int_u2 = (u2(2:t_len)+u2(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
int_u3 = (u3(2:t_len)+u3(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));

for i = 1 : t_len - 1
    N0(i) = (sum(int_u0(1:i))+0.5*V*sum(int_u1(1:i)))./U0;
    N1(i) = (V*sum(int_u0(1:i))+sum(int_u1(1:i))+0.5*V*sum(int_u2(1:i)))./U0;
    N2(i) = (0.5*V*sum(int_u1(1:i))+sum(int_u2(1:i))+0.5*V*sum(int_u3(1:i)))./U0;
    N3(i) = (0.5*V*sum(int_u2(1:i))+sum(int_u3(1:i)))./U0;
end
figure(2);
plot(t(1:t_len-1),N0,t(1:t_len-1),N1);

```

equations

```
function fv=eq_polymer(t, u)
```

```

global V; % Visibility
global alpha; % decay rate
global R; % ratio of diffusion rate and polymerization rate
global F0; % polymerization rate
global lambda; % fringe space
global monomer_concen; % concentration of monomer
fv = zeros(4,1);
int_fv = zeros(4,1);
fv(1) = -u(1) - 0.5*V*u(2);
fv(2) = -V*u(1) - (1+R*exp(-alpha*t)*cosh(alpha*V*t))*u(2)

```

$$\begin{aligned}
 & -(0.5*V-R*\exp(-\alpha*t)*\sinh(\alpha*V*t))*u(3); \\
 f_v(3) & = \frac{-(0.5*V-R*\exp(-\alpha*t)*\sinh(\alpha*V*t))*u(2)}{(1+4*R*\exp(-\alpha*t)*\cosh(\alpha*V*t))*u(3)} - \\
 & -(0.5*V-3*R*\exp(-\alpha*t)*\sinh(\alpha*V*t))*u(4); \\
 f_v(4) & = \frac{-(0.5*V-3*R*\exp(-\alpha*t)*\sinh(\alpha*V*t))*u(3)}{(1+9*R*\exp(-\alpha*t)*\cosh(\alpha*V*t))*u(4)} -
 \end{aligned}$$



附 錄 C

此程式碼可以解得在不同的記錄光的強度下，聚合物濃度隨著曝光時間的變化

```
clear all;
% Variable definition
global R; % ratio of diffusion rate and polymerization rate
global F0; % polymerization rate

global U0; % concentration of monomer
global kapa; % F0=kapa* I0
global alpha; % decay rate
global Da; % initial value of diffusion coefficient

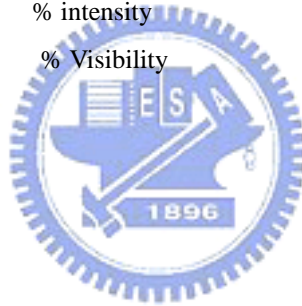
global lambda; % fringe space
global k; % fringe vector
global I0; % intensity
global V; % Visibility

% Variables of materials
U0 = 0.1;
kapa = 0.1;
alpha = 1;
Da = 6*10(-16);

% Variable of optical system
lambda_temp = [0.3:0.1:6].*10(-6);
I0 = 0.4;
V = 1;

figure(102);
wavelength = 514*10(-9);
plot(lambda_temp, asin(wavelength ./ lambda_temp ./2), 'k');

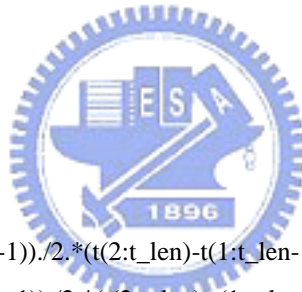
% fitopt =fitoptions
% ftype = fitype('-a+b*exp(-x/tao)',);
simtime = 1800;
acc = 0.00000001;
options = odeset('AbsTol', acc);
```



```

initial_value = [U0;0;0;0];
m = 0;
N0_SAT = zeros(length(lambda_temp),1);
N1_SAT = zeros(length(lambda_temp),1);
N1_MAX = zeros(length(lambda_temp),1);
for i = 1:length(lambda_temp)
    k = 2.*pi./lambda_temp(i);
    [t u] = ode45('monomer_real',[0 simtime], initial_value, options);
    t_len = length(t);
    u0 = u(:,1);
    u1 = u(:,2);
    u2 = u(:,3);
    u3 = u(:,4);
    N0 = zeros(t_len-1,1);
    N1 = zeros(t_len-1,1);
    N2 = zeros(t_len-1,1);
    N3 = zeros(t_len-1,1);
    int_u0 = zeros(t_len-1,1);
    int_u1 = zeros(t_len-1,1);
    int_u2 = zeros(t_len-1,1);
    int_u3 = zeros(t_len-1,1);
    int_u0 = (u0(2:t_len)+u0(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    int_u1 = (u1(2:t_len)+u1(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    int_u2 = (u2(2:t_len)+u2(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    int_u3 = (u3(2:t_len)+u3(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    for j = 1 : t_len - 1
        N0(j) = (sum(int_u0(1:j))+0.5*V*sum(int_u1(1:j)));
        N1(j) = (V*sum(int_u0(1:j))+sum(int_u1(1:j))+0.5*V*sum(int_u2(1:j)));
        N2(j) = (0.5*V*sum(int_u1(1:j))+sum(int_u2(1:j))+0.5*V*sum(int_u3(1:j)));
        N3(j) = (0.5*V*sum(int_u2(1:j))+sum(int_u3(1:j)));
    end
    N0_SAT(i,1) = N0(t_len-1,1);
    N1_SAT(i,1) = N1(t_len-1,1);
    N1_MAX(i,1) = max(N1);
    if mod(i,10) == 0
        m = m + 1;
    %     figure(m);
    %     plot(t, u(:,1), 'k-', t, u(:,2), 'k:', t, u(:,3), 'k--', t, u(:,4), 'k-.');
    %     legend('u0','u1','u2','u3');

```



```

%           title(['I_0 =', num2str(I0), ', \alpha = ', num2str(alpha), ', Visibility = ',
num2str(V)],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
%           ylabel('Time(sec)','fontsize',14,'fontname','Times New Roman');
%           xlabel('Amplitude','fontsize',14,'fontname','Times New Roman');
           figure(m+10);
           plot(t(1:(t_len-1)),N0,'k-',t(1:(t_len-1)),N1,'k');
           legend('\fontname{Times New Roman}\fontsize{12}N_0',N_1');
           title(['\Lambda =', num2str(lambda_temp(i,1).*10^(6)), ' \mu',m, \alpha = ', num2str(alpha), ',
Visibility = ', num2str(V)],'fontsize',18,'fontname','Times New Roman');
           xlabel('Time(sec)','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
           ylabel('Amplitude','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
           end
end
figure(100);
plot(lambda_temp.*10^(6), N1_SAT,'k');
title('Saturation value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
xlabel(['\Lambda (\mu',m)'],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Saturation value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
figure(101);
plot(lambda_temp(find(N1_SAT > 0)).*10^(6), N1_SAT(find(N1_SAT > 0)), 'k');
title('Saturation value of N_1','fontsize',18,'fontname','Times New Roman');
xlabel(['\Lambda (\mu',m)'],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Saturation value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
figure(103);
plot(lambda_temp.*10^(6), N1_MAX,'k');
title('Maximum value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
xlabel(['\Lambda (\mu',m)'],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Maximum value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
figure(104);
plot(lambda_temp(find(N0_SAT > 0)).*10^(6), N0_SAT(find(N0_SAT > 0)), 'k');
title('Saturation value of N_0','fontsize',18,'fontname','Times New Roman');
xlabel(['\Lambda (\mu',m)'],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Saturation value of N_0','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');

```

function of monomer_real

```
function fv=monomer_real(t, u)
```

```
global R;
```

```
% ratio of diffusion rate and polymerization rate
```

```
global F0;
```

```
% polymerization rate
```

```

global U0;           % concentration of monomer
global kapa;        % F0=kapa* I0
global alpha;       % decay rate
global Da;          % initial value of diffusion coefficient

```

```

global lambda;      % fringe space
global k;           % fringe vector
global I0;          % intensity
global V;           % Visibility

```

```
fv(1) = -kapa*I0*(u(1) + 0.5.*V*u(2));
```

```
fv(2) = -kapa*I0*V*u(1) -
```

```
(kapa*I0+kapa*I0*(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*cosh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(2)
```

```
-(0.5*kapa*I0*V-(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*sinh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(3);
```

```
fv(3) = -(0.5*kapa*I0*V-(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*sinh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(2) -
```

```
(kapa*I0+4*(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*cosh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(3)
```

```
-(0.5*kapa*I0*V-3*(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*sinh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(4);
```

```
fv(4) = -(0.5*kapa*I0*V-3*(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*sinh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(3) -
```

```
(kapa*I0+9*(Da*(k)^2)*exp(-kapa*I0*alpha*t)*cosh(kapa*I0*alpha*V*t))*u(4);
```



附 錄 D

此程式碼可以解得在不同的光柵週期下，聚合物濃度隨著曝光時間的變化

```
clear all;
% Variable definition
global R; % ratio of diffusion rate and polymerization rate
global F0; % polymerization rate

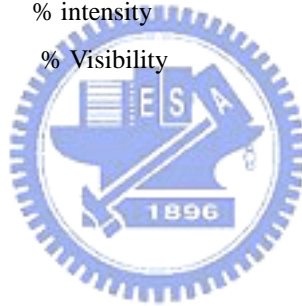
global U0; % concentration of monomer
global kapa; % F0=kapa* I0
global alpha; % decay rate
global Da; % initial value of diffusion coefficient

global lambda; % fringe space
global k; % fringe vector
global I0; % intensity
global V; % Visibility

% Variables of materials
U0 = 0.1;
kapa = 0.1;
alpha = 1;
Da = 6*10(-16);

% Variable of optical system
lambda = 10(-6);
k = 2.* pi./lambda;
I0_temp = [0.01:0.01:1];
V = 1;

% fitopt =fitoptions
% ftype = fitype('-a+b*exp(-x/tao)',);
simtime = 1800;
acc = 0.00000001;
options = odeset('AbsTol', acc);
initial_value = [U0;0;0;0];
m = 0;
N1_SAT = zeros(length(I0_temp),1);
```



```

N1_MAX = zeros(length(I0_temp),1);
for i = 1:length(I0_temp)
    I0 = I0_temp(i);
    [t u] = ode45('monomer_real',[0 simtime], initial_value, options);
    t_len = length(t);
    u0 = u(:,1);
    u1 = u(:,2);
    u2 = u(:,3);
    u3 = u(:,4);
    N0 = zeros(t_len-1,1);
    N1 = zeros(t_len-1,1);
    N2 = zeros(t_len-1,1);
    N3 = zeros(t_len-1,1);
    int_u0 = zeros(t_len-1,1);
    int_u1 = zeros(t_len-1,1);
    int_u2 = zeros(t_len-1,1);
    int_u3 = zeros(t_len-1,1);
    int_u0 = (u0(2:t_len)+u0(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    int_u1 = (u1(2:t_len)+u1(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    int_u2 = (u2(2:t_len)+u2(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    int_u3 = (u3(2:t_len)+u3(1:t_len-1))./2.*(t(2:t_len)-t(1:t_len-1));
    for j = 1 : t_len - 1
        N0(j) = (sum(int_u0(1:j))+0.5*V*sum(int_u1(1:j)));
        N1(j) = (V*sum(int_u0(1:j))+sum(int_u1(1:j))+0.5*V*sum(int_u2(1:j)));
        N2(j) = (0.5*V*sum(int_u1(1:j))+sum(int_u2(1:j))+0.5*V*sum(int_u3(1:j)));
        N3(j) = (0.5*V*sum(int_u2(1:j))+sum(int_u3(1:j)));
    end
    N1_SAT(i,1) = N1(t_len-1,1);
    N1_MAX(i,1) = max(N1);
    if mod(i,20) == 0
        m = m + 1;
        % figure(m);
        % plot(t, u(:,1), 'k-', t, u(:,2), 'k:', t, u(:,3), 'k--', t, u(:,4), 'k-.');
        % legend('u0','u1','u2','u3');
        % title(['I_0 = ', num2str(I0), ', \alpha = ', num2str(alpha), ', Visibility = ',
num2str(V)],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
        % ylabel('Time(sec)','fontsize',14,'fontname','Times New Roman');
        % xlabel('Amplitude','fontsize',14,'fontname','Times New Roman');
        figure(m+10);

```

```

plot(t(1:(t_len-1),1),N0,'k-',t(1:(t_len-1),1),N1,'k:');
    legend('\fontname{Times New Roman}\fontsize{12}N_0',N_1');
    title(['I_0 =', num2str(I0), ', \alpha = ', num2str(alpha), ', Visibility = ',
num2str(V)],'fontsize',18,'fontname','Times New Roman');
    xlabel('Time(sec)','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
    ylabel('Amplitude','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
end
end
figure(100);
plot(I0_temp, N1_SAT,'k');
title('Saturation value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
xlabel('Intensity(W)','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Saturation value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
figure(101);
plot(I0_temp(find(N1_SAT > 0)), N1_SAT(find(N1_SAT > 0)), 'k');
title('Saturation value of N_1','fontsize',18,'fontname','Times New Roman');
xlabel('Intensity(W)','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Saturation value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
figure(103);
plot(I0_temp, N1_MAX,'k');
title('Maximum value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
xlabel(['Intensity(W)'],'fontsize',16,'fontname','Times New Roman');
ylabel('Maximum value of N_1','fontsize',16,'fontname','Times New Roman');

```