

# EO-PVA 有机染料薄膜的存储特性研究 \*

魏振乾 费浩生 武鹏飞 赵英英\* 韩 力

(吉林大学物理系, 化学系\*, 长春市 130023)

**提要** 制备并研究了染料掺杂 EO-PVA 有机材料膜片的存储性能. 用氩离子单线激光作光源, 获得了良好的实时和长时存储图像信息. 最低存储功率密度可小于  $0.2 \text{ W/cm}^2$ . 分析了该材料的存储机理, 确定了最佳存储参数.

**关键词** 染料薄膜, 有机材料 PVA, 存储特性

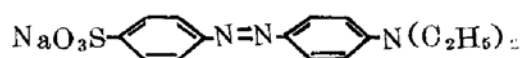
## 1 引 言

图像处理, 尤其是实时图像信息处理具有重要的实用价值. 但这类工作待处理的信息较一般信息处理情况下的信息量大得多, 故人们一直在寻求可进行大容量高速信息处理的新技术. 光计算机引起科学家的充分注意, 因为它可同时快速并行处理信息. 从而满足大容量快速信息处理要求.

光的并行处理, 需要一系列并行光互连器件、光调制器、光实时存储器件等. 现有的光存储器件材料: 如常用的银盐类乳胶体系, 各类胶卷、干板等需要显定影处理; 光盘类不能很好地重复使用; 光色材料、光导热和光塑材料灵敏度不高, 响应速度不快等各在实用时有明显不足, 限制了它们在光学信息处理中的实时应用. 故从光计算、光信息处理研究深入开展的要求看, 研究可重复使用, 可低功率实时且有较高的灵敏度和分辨率的存储器件材料是当前迫切需要的课题<sup>[1~3]</sup>. 最有希望满足如上要求的将是无颗粒有机聚合物类材料器件<sup>[4~6]</sup>. 我们制备和研究的 EO-PVA 膜片器件就是这方面工作的一个初步结果.

## 2 薄膜存储器件的制备及其光谱特性

EO-PVA 有机染料薄膜是染料 EO(ethyl orange) 掺入有机聚合物材料 PVA 中获得的. EO 是一种单偶氮基染料物质. 其分子结构可写成如下的形式:



\* 本工作是在“863”基金支持下完成的.

收稿日期: 1993 年 9 月 27 日; 收到修改稿日期: 1993 年 12 月 13 日

不同的材料掺杂要有各自合适的基质材料,对 EO 现选用有机聚合物材料 PVA,其分子结构式为:  $(-CH_2 - CH -)_n$ ,  $n$  为聚合度,通常为几百左右。

OH

为制备 EO-PVA 膜片器件,使用实验用分析纯 EO 和 PVA,为保证质量,采取一定的纯化措施。EO 是水溶性染料,在温水中其饱和浓度约为 0.5%。PVA 通常是白色半透明晶体,一般是雪花状颗粒,在 80 °C 左右的温水中,PVA 饱和浓度约为 10% 左右。浓度不同,粘稠程度也不同。为获得各种配比浓度的膜片器件,首先将两种材料各接近饱和溶液单独配制,再将两溶液根据需要的浓度含量配制 EO-PVA 混合溶液。在低光照和合适温度下,将混合溶液滴到特选的平板玻璃片上,按膜片器件厚度要求控制滴液量和溶液厚度,然后平置于低光照或暗处自然干燥。则制成实验用膜片器件,即在玻璃衬板上的有机染料薄膜。

作为在特定波长下使用的器件,要了解该材料的光谱特性。为此,我们用岛津 365 型分光光度计测量了膜片器件的吸收光谱如图 1 所示。从图上可以看出,此膜片器件对 Ar 激光 488 nm 和 514.5 nm 线皆有一定吸收。可工作于此波段。

3 存储特性研究的实验装置和原理

对 EO-PVA 存储特性的研究,就时间状态来说,我们研究了实时存储、短时存储和永久存储,就存储对象来说,我们研究了光点存储和图像存储。图 2 为图像存储的实验装置图。图 3 为光点存储的实验装置图。两图在基本光路相近的。

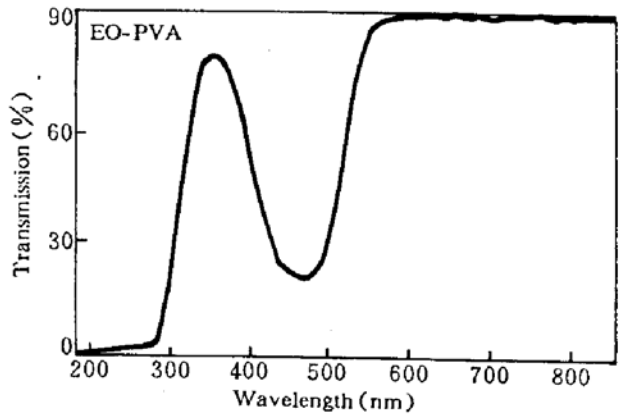


Fig. 1 Spectra of EO-PVA film

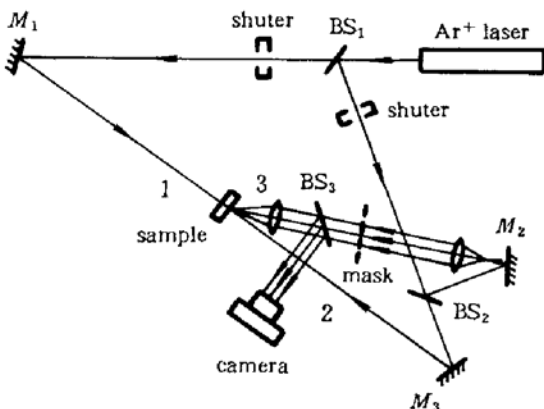


Fig. 2 Experimental setup of image storage

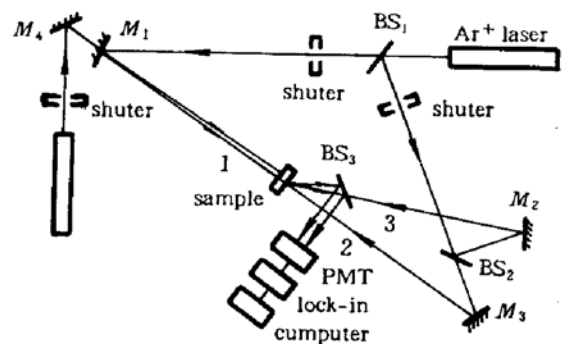


Fig. 3 Experimental setup of light spot storage

图 2,图 3 中只用 Ar 激光器作信号源,故从相位共轭角度看,属于 DFWM 系统。各入射光是频率相同的单色平面波,均为线偏振光,各光波场均可表示为如下的形式

$$E_i(\mathbf{r} \cdot t) = e_i A_i(\mathbf{r}) e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \tag{1}$$

调整装置,使之满足动量守恒和相位匹配条件,则下式关系成立:

$$\begin{aligned} K_1 + K_2 &= 0 \\ K_3 + K_4 &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

在频率简并状态下,由上条件可获得产生的信息光波  $E_4$  的三阶非线性电极化强度

$$P_4^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)} A_1 A_2 A_3^* e^{i(\omega t + kx)} \quad (3)$$

理论已证明由上式表示的  $P_4^{(3)}$  所辐射的  $E_4$  光波传播方向与探测波  $E_3$  相反,而波相则与该探测波互为相位共轭。从(3)式可看出,当  $A_1, A_2$  或  $A_3$  三者之中任一个为零时,则信号光波  $E_4$  都将为零。 $E_4$  信号光波是否在三束入射光共存的状态下产生,这是对信号光是否由四波混频效应产生的一个重要判据。从以上理论分析可看出,上述 DFWM 装置提供了产生实时信号的可能性。但是否实现,则要取决于实用存储器件是否具有这方面的功能。

对存储几秒,几分的短时存储和几天、几月的长时(永久)存储则不仅可用 DFWM 光路,而且也可以用一般的全息存储光路,实验上用图 2,图 3 的同样装置,只要挡上光路 1 进行存储。存储一段时间后关断 2,3 光束,用 1 读取。正如图中所画出的。读取光束可以使用 Ar 激光,但也可使用 He-Ne 激光。用现装置在全息状态下确可获得可见的实像。这可用如下的原理分析阐明。

按照一般全息照相理论,就现实实验装置,光束 3 为物光,光束 2 为参考光束,则这两波场可分别用如下复变函数来描述:

$$\tilde{U}_O(Q) = A_O(Q) e^{i\psi(Q)} \quad (4)$$

$$\tilde{U}_R(Q) = A_R(Q) e^{i\psi(Q)} \quad (5)$$

式中  $Q$  是波前上的点。 $\tilde{U}_O(Q)$  包含了振幅  $A_O$  和位相  $\psi$  两部分。 $O$  代表物光波, $R$  代表参考光波,即  $\tilde{U}_O(Q)$  为物光波的复振幅, $\tilde{U}_R(Q)$  为参考光波的复振幅。

用干涉图形记录波前上造成的强度分布为

$$\begin{aligned} I(Q) &= (\tilde{U}_O + \tilde{U}_R)(\tilde{U}_O^* + \tilde{U}_R^*) = \tilde{U}_O \tilde{U}_O^* + \tilde{U}_R \tilde{U}_R^* + \tilde{U}_O \tilde{U}_R^* + \tilde{U}_R \tilde{U}_O^* \\ &= A_O^2 + A_R^2 + \tilde{U}_O \tilde{U}_R^* + \tilde{U}_R \tilde{U}_O^* \end{aligned} \quad (6)$$

EO-PVA 全部记录存储了这一强度分布。现用光束 1 读出,1 和 2 为“对打”光束。经 EO-PVA 记录此全息存储片,对探测光透过率函数可认为与存储时的光强  $I(Q)$  成简单的线性关系

$$\tilde{T}(Q) = T_O + \beta I(Q) = t_O + \beta(A_O^2 + A_R^2 + \tilde{U}_O \cdot \tilde{U}_R^* + \tilde{U}_R \cdot \tilde{U}_O^*) \quad (7)$$

为了区别,将探测光束波前表为  $U_R$ ,则从全息图输出的透射波前为

$$\begin{aligned} \tilde{U}_T &= \tilde{U}_R \cdot \tilde{T} = (T_O + \beta A_R^2 + \beta A_O^2) \tilde{U}_R + \beta \tilde{U}_R \tilde{U}_R^* \tilde{U}_O + \beta \tilde{U}_R \tilde{U}_R \tilde{U}_O^* \\ &= (T_O + \beta A_R^2 + \beta A_O^2) \tilde{U}_R + \beta A_{R'} A_R \{ \exp[i(\varphi_{R'} - \varphi_R)] \tilde{U}_O + \exp[i(\varphi_{R'} - \varphi_R)] \tilde{U}_O^* \} \end{aligned} \quad (8)$$

通常参考波采用均匀照明,现视其为平面波,则  $A_R$  与波前上场点的位置无关, $A_R^2$  为常数,故(8)式中与照明探测波前  $\tilde{U}_R$  只差一个常数因子的前两项  $(T_O + \beta A_R^2) \tilde{U}_R$  代表按几何光学前进的透射 0 级光波,而  $\beta A_O^2 \tilde{U}_R$  代表振幅受到调制的探测波前,它不会偏离 0 级太远,故从物光波再现角度,我们对上三项都不太感兴趣。

现在看(8)式中的最后两项,一项正比于物光波前  $\tilde{U}_O$ ,另一项则正比于  $\tilde{U}_O^*$ 。现读取照明光波束 1 是平面波,则  $A_{R'}$  是常数, $\beta A_{R'} A_R$  是个常数因子。适当选择参考波和探测照明波,可使最后两项的物理意义比较单纯。正比于  $\tilde{U}_O$  的一项称为 +1 级波,发散波形成虚像,正比于  $\tilde{U}_O^*$  的一项称为 -1 级波,它是会聚波形成实像,可以用拍照方式记录。

## 4 存储实验结果和 EO-PVA 存储机制分析

### 4.1 EO-PVA 存储特性的实验结果

4.1.1 实验研究存储效应的良优状态表明。材料制备和实验条件各种参数都对存储特性产生影响。存在最佳浓度比、最佳厚度和 DFWM 光路光束的最佳强度分配比。它们分别是： $PVA : EO \approx 150 : 1$ ,  $d \approx 40 \mu m$ ,  $1 : 2 : 3 \approx 1 : 1 : 1$ 。

4.1.2 实验证实了 EO-PVA 膜片器件的实时存储功能。以光点存储为例,打开 DFWM 光路, PMT 立即接收到信号并通过计算机或记录仪记录下来。图 4 即为功率为 20 mW 时,信号光强与存储时间及状态的变化关系。在  $T = 0$  时应打开 DFWM 光路,立即有信号输出,反应时间在  $\mu s$  量级。实时的 DFWM 图像存储可用文字、图像模板或幻灯片进行存储拍照,可获得清晰的文字和图像照片(图 5)。图像存储表明该材料有良好的分辨率。

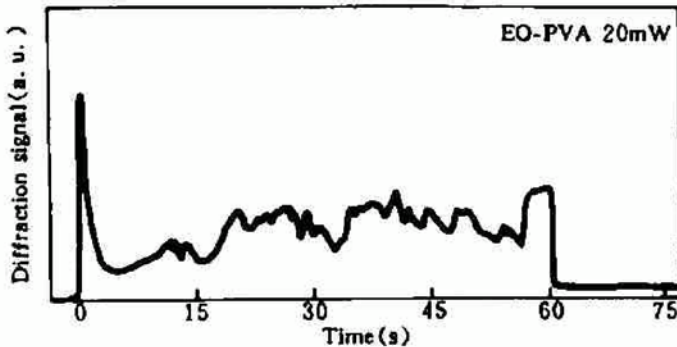


Fig. 4 Diffractive signal of real-time and short time image storage



Fig. 5 Photograph of real-time image storage



Fig. 6 Photograph of short-time image storage

4.1.3 实验结果也证实, EO-PVA 膜片有短时存储功能,这一点从图 4 中已反映出来。图中前 60 s 为 DFWM 工作光路。60 s 后关断写光束 2 和 3,这时仍有较弱的信号输出。这表明了 EO-PVA 膜片存储了信息,这时通过拍照,可获得这个短时存储的图像。对应文字存储如图 6 所示。

关断光束 2 和 3 后,再关断探测光束 1,则此时完全没有衍射光信号输出。A<sub>1</sub> 降到零值。在相隔一段时间后再打开 1 光束进行探测,则膜片上存储的信息产生衍射光信号输出,信号光强度近似恢复到关断前的强度。但恢复的程度与关断时间的长短、状态的一致性等因素有关。

4.1.4 实验结果表明 EO-PVA 膜片器件具有长期存储功能。我们在膜片中存入光点信息,每周进行信号检测,连续观测 3 个月,存储信息仍然良好。图 7 示出 EO-PVA 膜片存储的“OPTIC”15 天以后的再现图像照片。为保证膜片具有长期存储功能,膜片必须在较苛刻的条件下保存,现用黑纸包住,并在较低室温下存放。

4.1.5 曾试验将一膜片反复存储、擦除,经上千次仍工作良好。实验结果还表明,在用 Ar<sup>+</sup> 激光存储、读取下,在读取的同时也在进行着缓慢的擦除,读取状态下擦除时间与读取功

率直接有关,功率越大擦除越快。更快的擦除方法是对膜片进行加热处理。

4.1.6 该 EO-PVA 膜片不能直接存储红光,如氦氖 632.8 nm 光。但可以用 He-Ne 激光读取存储信息。且基本上对存储信息没有擦除作用,因此这是理想的存储信息读取方法。

4.1.7 实验研究中观察到,随激光功率加大,无论是 DFWM 实时信号还是短时“永久”信号都有所增强,但不是正比关系,激光功率变小,则信号也变小,但现在膜片情况已可小到 5 mW,即按我们的光斑面积推算在约  $0.2 \text{ W/cm}^2$  的功率密度下仍可实现存储。

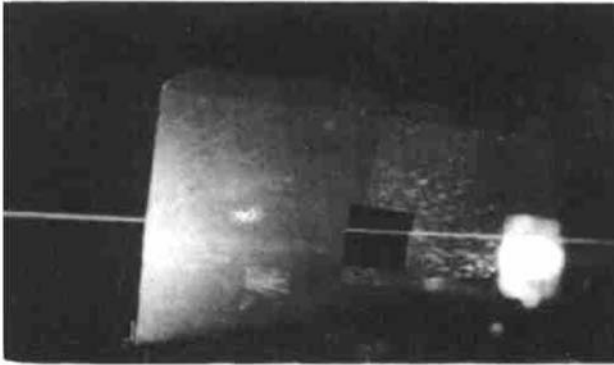


Fig. 7 Photograph of long-time image storage

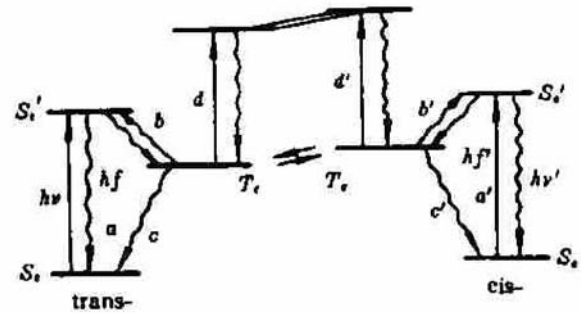


Fig. 8 EO molecular energy-level structure diagram.

Trans-cis reversible photoisomerization mechanism

## 4.2 EO-PVA 存储机制分析

EO-PVA 是 EO 染料掺杂类薄膜材料,从前面介绍的 EO 结构可以看出,它属于单偶氮基化合物。偶氮化合物分子通常存在相对稳定的两种异构稳态:反式和顺式。反式相对更稳定。反式在某一频率的光波照射下,可以转变为顺式构型而稳定。顺式也可在另一频率的光波照射或通过适当加热等方法,又可以返回到反式,因此可以实现互变异构存储和擦除。在光照下发生在这一类分子体系中能级跃迁过程可用图 8 来说明。稳定异构体之一,例如反式经光  $h\nu$  激发从单重态基态  $S_0$  跃迁到单重激发态  $S_1'$ ,  $S_1'$  态可以通过发射荧光  $hf$ 、无辐射跃迁  $a$ ,以及系际间交叉  $b, c, d$  和  $T_1$  到  $T_1'$  等途径去激发,而顺式  $S_0$  也发生同样的变化。 $T_1$  到  $T_1'$  进而实现的  $S_1$  到  $S_1'$  的相互交换则在一定程度上实现了顺反异构存储。材料的响应时间对实时应用是一项重要的性能指标,它一般由激发态的弛豫过程所决定。不同偶氮化合物的响应时间稍有差异。但通常偶氮化合物的光致异构化反应都在短于 100 ns 的瞬间完成,可以满足一般的实时需要。

## 参 考 文 献

- 1 Robert C. Hoffman *et al.*. *Appl. Opt.*, 1989, 28(7): 1417~1421
- 2 P. Rochon *et al.*. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(1): 4~5
- 3 Setsuo Kobayashi *et al.*. *Japanese J. Appl. Phys.*, 1991, 30(113): L114~116
- 4 D. A. Parthenopoulos *et al.*. *J. Appl. Phys.*, 1990, 68(11): 5814~5818
- 5 Jean J. Acouture. *Appl. Opt.*, 1991, 30(20): 2858~2866
- 6 I. V. Tomov *et al.*. *J. Opt. Soc. Am.*, 1991, B8(7): 1477~1485

## Study of EO-PVA Organic Dye Film Storage Character

Wei Zhengqian Fei Haosheng Wu Pengfei Zhao Yingying\* Han Li

(Department of Physics, Chemistry\*, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** The optical storage character in azo dye doped EO-PVA film is reported. The excellent real-time and permanent storage of image information are obtained when the Ar laser is used as light source. The minimum writing power is less than  $0.2\text{W}/\text{cm}^2$ . The storage mechanism are analyzed and some parameter are given.

**Key words** dye film, organic material PVA (polyvinyl alcohol), storage character

---

## CHINESE JOURNAL OF LASERS B

Vol. B3, No. 3 (Series No. 15), June 20, 1994

(May/June)

---

### CONTENTS

#### FRONTIER FOR LASER TECHNOLOGY

Experiments with single atoms in cavities and traps  
 ..... *H. Walther* (193)

#### LASER DEVICES

Relationships between extraction efficiency and external parameters of slab amplifier  
 ..... *LU Junxiao, WEN Guojun, FAN Gianyuan* (215)

#### LASER PHYSICS AND LASER CHEMISTRY

Electron impact ionization cross sections for Li-like Al ion in ground and excited states  
 ..... *HU Wei, WANG Yansen, FANG Dufei, LU Fuquan et al.* (223)

Spatial and temporal study of shock waves generated by laser ablation for Ti target  
 ..... *WU Jiada, WU Linghui, WU Changzheng, LI Fuming* (231)

Quantum theory of two photon absorption in a driven F-P cavity with the feedback of photon flux  
 ..... *LIU Jiaren, Wang Yuzhu* (239)

#### LASER TECHNOLOGY AND ELEMENTS

Femtosecond soliton generation induced by intrapulse stimulated Raman scattering in optical fibers  
 ..... *CAO Wenhua, LIAO Changjun, GUO Qi, ZHANG You, LIU Songhao* (249)

Transformation of pulsed Gaussian beams in a four dimension domain  
 ..... *LIN Qiang, WANG Shaomin, J. Aida, E. Bernabeu* (265)

Theory of discharge sectionalized along a gas flow  
 ..... *CHEN Tao, Qiu Junlin, V. G. Niziev* (257)

#### HOLOGRAPHY AND INFORMATION PROCESSING

Butterfly interconnection networks and their applications in Walsh-Hadamard transform-based information processing and optical computing  
 ..... *HE Liming, SUN Degui, WANG Naxin, XU Mai et al.* (275)

The parallel processor for the character extraction of digitizing image  
 ..... *HUANG Guoliang, WU Minxian, JIN Guofan, YAO Zhongbing, YAN Yingbai* (283)

Erratum ..... (247)