

文章编号: 0258-7025(2010)12-3103-05

掺杂 TiO₂ 纳米颗粒的光致聚合物全息特性的研究

王龙阁¹ 李飞涛¹ 赵磊¹ 胡宾² 王艳¹ 李若平¹ 黄明举¹

(¹ 河南大学物理与电子学院光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004)
² 河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 河南 开封 475004)

摘要 为了降低光致聚合物材料的缩皱, 进一步提高材料的衍射效率, 制备了一种掺杂 TiO₂ 纳米颗粒的光致聚合物材料。该材料以亚甲基蓝作为光敏剂, 用波长为 647 nm 的激光对其进行曝光。研究表明, 聚合物中掺入 TiO₂ 纳米颗粒后, 材料的缩皱率明显降低, 衍射效率也有所提高: 掺入 36 nm 的 TiO₂ 颗粒后, 样品的缩皱率由 3.2% 降为 2.4%, 衍射效率从 68% 提高至 70.8%; 而掺入 10 nm 的 TiO₂ 颗粒后, 样品的缩皱率仅为 0.8%, 衍射效率最高可达 78.1%。说明掺入小粒径的 TiO₂ 更有助于提高材料的全息特性。

关键词 材料; 光致聚合物; 纳米颗粒; 衍射效率; 布拉格偏移

中图分类号 O438.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103712.3103

Study of Holographic Characteristics of a Photopolymer Doped with TiO₂ Nanoparticle

Wang Longge¹ Li Feitao¹ Zhao Lei¹ Hu Bin² Wang Yan¹ Li Ruoping¹ Huang Mingju¹

(¹ Institute of Photon and Optoelectronics Technique, College of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)
² Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract In order to improve the shrinkage properties and the diffraction efficiency of photopolymer material, a photopolymer doped with TiO₂ nanoparticle is fabricated. Aparting from using methylene blue trihydrate as photosensitizer, this material is exposed at a wavelength of 647 nm. The experimental results show that the incorporation of TiO₂ nanoparticle leads to a significant decrease of the shrinkage and the improvement of diffraction efficiency; the shrinkage is decreased from 3.2% to 2.4% and the diffraction efficiency is increased from 68% to 70.8% in the photopolymer contained with 36 nm TiO₂ nanoparticle. However, when the photopolymer doped TiO₂ with the size of 10 nm, there are only 0.8% of the shrinkage and the diffraction efficiency amount to 78.1%, which indicates that doped TiO₂ nanoparticle with smaller size has more advantages in improving the holographic characteristics than that with the bigger size.

Key words materials; photopolymer; nanoparticle; diffraction efficiency; Bragg mismatch

1 引 言

光全息存储是继磁存储、光盘存储之后新一代的存储技术。日本的 Optware 公司、美国的 InPhase 公司和 GE 公司已分别开发出各自的全息

存储驱动器和全息存储碟片。但这些高密度的全息存储设备却迟迟未能大范围地推广使用, 究其原因, 主要是因为用于全息存储的材料还不是很理想^[1~3]。光致聚合物因其特有的优点^[4~7], 被公认

收稿日期: 2010-04-02; 收到修改稿日期: 2010-06-23

基金项目: 河南大学省部共建科研基金(SGBJ090513)资助课题。

作者简介: 王龙阁(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事高密度全息存储技术方面的研究。

E-mail: lovewlg@yahoo.com.cn

导师简介: 黄明举(1965—), 男, 教授, 主要从事高密度全息存储技术方面的研究。E-mail: hmingju@163.com

(通信联系人)

为是光全息存储材料中的最佳候选材料。但光致聚合物在聚合过程中引起的材料缩皱问题始终未得到解决^[8,9],致使其至今未被大规模的生产和使用。

在众多的光致聚合物体系中,由于聚乙烯醇/单体丙烯酸(PVA/AA)体系的毒副作用小、价格低廉、制备简单,因此是光致聚合物中最常用到的体系。本文采用在PVA/AA体系的光致聚合物中掺入TiO₂纳米颗粒的方法,不仅可以提高材料的衍射效率,而且可以很大程度地降低材料的缩皱率。为能更好地研究掺入的TiO₂纳米颗粒对材料全息特性的影响,分别使用了平均粒径为10 nm和36 nm的两种TiO₂粒子。

2 实 验

2.1 样品制备

该聚合物中PVA为粘结剂,其水溶液折射率为1.55,AA与亚甲基双丙烯酸胺(BAA)混合后水溶液折射率为1.45。所用的TiO₂纳米颗粒是以四氯化钛(TiCl₄)为原料,用水热法合成水杨酸修饰的

亲水性TiO₂,折射率为2.55;通过傅里叶转换红外光谱仪(FTIR)和X射线光电子能谱分析仪(XPS)可以确定TiO₂表面接有水杨酸基团。样品制备过程如下:

在温度为20℃~25℃,相对湿度为40%~60%的条件下,取一定量的PVA,加入到去离子水中,使其质量分数为8%,加热搅拌至无色透明状态。把TiO₂纳米颗粒加入到一定量的去离子水中搅拌,分散开后,再加入AA,BAA,三乙醇胺(TEA),搅拌均匀;之后将上述两种溶液混合在一起搅拌,搅拌均匀后加入适量的亚甲基蓝(MB)溶液,混合均匀后即成为本实验所需的聚合物溶液。取一定量的该溶液滴涂到干净的6.0 cm×6.0 cm光学玻璃片上,在暗室中放置36~48 h,得到厚度约为80 μm的干膜。实验中,各组分浓度如表1所示。其中为了研究TiO₂纳米颗粒浓度对材料全息性能的影响,制备了6种不同TiO₂纳米颗粒浓度的材料,而材料中其他组分浓度已经过优化。

表1 聚合物混合溶液中的各组分浓度

Table 1 Mole fraction of the compositions in photopolymer solution

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	mol/L
AA	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BAA	0.0324	0.0324	0.0324	0.0324	0.0324	0.0324	0.0324
TEA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
MB	2.6×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴
TiO ₂	0.56×10 ⁻³	1.13×10 ⁻³	2.25×10 ⁻³	4.50×10 ⁻³	6.75×10 ⁻³	0	0

2.2 实验装置

衍射效率定义为

$$\eta = \frac{I_d}{I_0 - I_r} \quad (1)$$

式中 I_d 为一级衍射光强度, I_0 为透射光强度, I_r 为样品反射光强度^[10]。实验所用光路如图1所示。图中PM是功率计,用来记录样品的衍射光强度,入射光强度和反射光强度,M是反射镜,BS是渐变分束器,SH是快门。参考光和物光与样品的法线夹角均为45°,用氩氦离子激光器激发的647 nm光作为记录光束,参考光和物光的光强比为1:1;由于样品在532 nm波长处吸收很少,所以为避免吸收对实验结果造成影响,用二极管抽运全固态(DPSS)激光器激发的532 nm的光作为读出光束。样品曝光强度为100 mW/cm²,记录时每隔1 s测量一次衍射光强度。

布拉格偏移是指当信息再现时,读出参考光的角位置相对于原记录参考光而发生的偏移^[11]。引起布拉格偏移的原因非常复杂,有材料自身的因素,

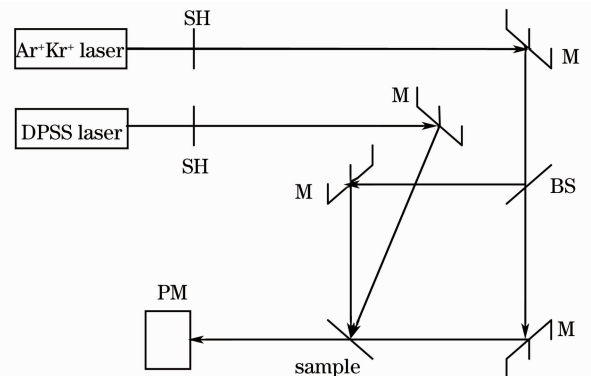


图1 衍射效率实验装置

Fig. 1 Experimental device for diffraction efficiency
也有在记录过程中记录条件的因素,但主要是在曝光过程中材料的缩皱引起的^[12]。实验所用光路如图2所示。图中L是焦距为 f 的傅里叶透镜,RM是振镜。参考光入射方向与样品法线夹角为45°,物光入射方向与样品法线夹角为35°,用氩氦离子激光器激发的647 nm的光作为记录光束,参考光

和物光的光强比为 1:1; 读出时, 关闭物光, 转动振镜, 每隔 0.04° 用 PM 测量一次衍射光强度。

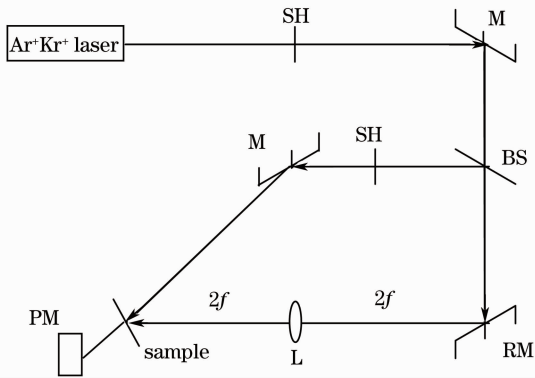


图 2 布拉格偏移实验装置

Fig. 2 Experimental device for Bragg mismatch

3 结果与讨论

3.1 样品的吸收谱

图 3 为用紫外-可见-近红外分光光度计测量的样品 S₃ 和 S₆ 的吸收光谱。从图 3 可以看出, 掺入 TiO₂ 纳米颗粒后样品的吸收光谱中没有新的吸收峰出现, 表明 TiO₂ 纳米颗粒不与聚合物中的其他成分发生化学反应, 没有新的物质生成。吸收峰位没有变化, 都在 665 nm 处, 与氩氦离子激光器的 647 nm 的波长最为相近, 因此可用该波长对其进行曝光实验。

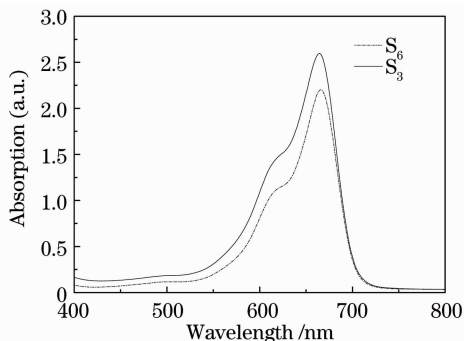


图 3 聚合物膜吸收谱

Fig. 3 Absorption spectrum of the photopolymer film

3.2 TiO₂ 纳米颗粒的掺入对材料衍射效率的影响

图 4, 5 分别是掺入 10 nm 和 36 nm TiO₂ 的样品的实时衍射效率, 测量条件完全相同。从图 4 可以看出, 掺入适量的纳米 TiO₂ 后, 样品的衍射效率有了明显的提高, Suzuki 等^[13~15] 也有类似的报道。根据 Karpov 等^[16] 的报道, 之所以会出现这种现象, 是因为热力学平衡的条件是:

$M_1(a, t_1)/M_2(a, t_1) = M_1(b, t_2)/M_2(b, t_2) = \text{const}$,
(式中 M_1, M_2 分别是单体和纳米颗粒的体积分数,

a, b 代表样品中不同的位置, t_1, t_2 代表不同的时刻, const 是一个常量), 即要求在任何位置单体和纳米颗粒的体积分数比必须相等。可以认为纳米 TiO₂ 在样品中充当另一种单体, 这种单体不与单体 AA, BAA 发生共聚反应。样品在曝光过程中, 亮区单体发生聚合被消耗, 导致单体和纳米颗粒之间的热力学平衡被打破, 这种不平衡使亮区的纳米粒子被迫排入暗区并在暗区聚合 (即团聚), 直至单体耗尽。这样, 就形成了亮区是聚合单体暗区是 TiO₂ 纳米颗粒的折射率调制的相位型光栅。而 TiO₂ 纳米颗粒与单体的折射率之差大于单体与 PVA 的折射率之差, 因此由 $\Delta n = \lambda \cos(\theta) \arcsin[\sqrt{\eta}/(\pi d)]$ (式中 λ 是读出光波长, θ 是布拉格角, η 是样品的衍射效率, d 是样品厚度, Δn 是样品的折射率调制度)^[17] 可知, 掺入 TiO₂ 纳米颗粒的样品衍射效率高于 S₆ 样品的衍射效率, 当 TiO₂ 纳米颗粒在聚合物中的浓度逐渐增加时, 样品的衍射效率也逐渐增加;

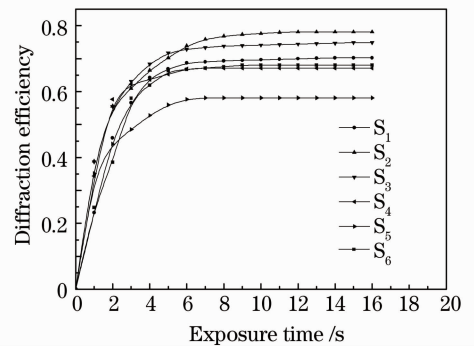


图 4 样品 S₁~S₆ 的实时衍射效率 (掺入 TiO₂ 的平均粒径是 10 nm)

Fig. 4 Real-time diffraction efficiency of samples S₁~S₆ (average size of TiO₂ is 10 nm)

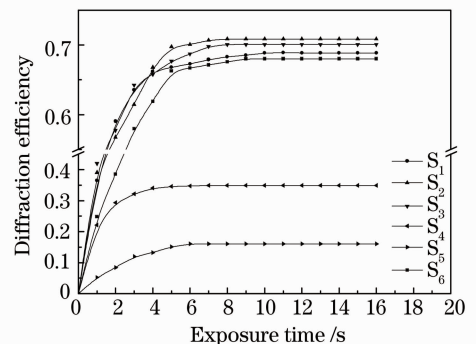


图 5 样品 S₁~S₆ 的实时衍射效率 (掺入 TiO₂ 的平均粒径是 36 nm)

Fig. 5 Real-time diffraction efficiency of samples S₁~S₆ (average size of TiO₂ is 36 nm)

TiO₂ 浓度达到 1.13×10^{-3} mol/L 时,样品的衍射效率最高,可达 78.1%;但是继续增加纳米粒子的浓度时,样品的衍射效率有明显的下降趋势。这是因为纳米材料容易发生团聚^[18],随着聚合物中 TiO₂ 纳米颗粒浓度的增加,团聚的几率逐渐增大,团聚体越大,在样品中分散越不均匀,越易阻碍单体从暗区向亮区扩散,从而影响单体聚合,降低折射率调制度,使衍射效率降低。

虽然掺入两种粒径的 TiO₂ 纳米颗粒都能使样品的衍射效率增加,但从图中可以看出,小粒径的 TiO₂ 使样品的衍射效率提高得更多;并且随着纳米 TiO₂ 浓度的增加,含有大粒径 TiO₂ 的样品衍射效率降低非常明显。这是因为大粒径的 TiO₂ 相比于小粒径的 TiO₂ 更易与向亮区迁移的单体发生碰撞,影响单体的聚合。

3.3 TiO₂ 纳米颗粒的掺入对布拉格偏移的影响

图 6 为归一化衍射效率与读出时参考光入射角度的关系,其中 S₀ 为根据耦合波理论计算得出的该光致聚合物材料的角度选择理论曲线^[19]。首先,从图 6 可以看出,样品 S₀ 的布拉格偏移为 0.16° ,S₃ 的布拉格偏移为 0.04° 。由 $\sigma = 1 - \tan \phi_1 / \tan \phi_2$ (σ 为样品缩皱率, ϕ_1, ϕ_2 分别为理论光栅倾斜角和曝光后的光栅倾斜角)^[20] 可以知道,样品 S₀ 的缩皱率为 3.2%,S₃ 的缩皱率仅为 0.8%,掺入纳米粒子后材料的缩皱率明显降低。这是因为水杨酸修饰的纳米粒子的表面羟基与 PVA 分子链上的羟基相互作用形成氢键,使纳米粒子与 PVA 分子链紧密地结合在一起,限制了 PVA 分子链的扭曲、转动,提高了分子的刚性,使样品的缩皱率降低;另外,由于所加纳米颗粒是无机材料,具有硬度大的特点,纳米粒子的加入增加了样品的刚性,这也使得样品的缩皱率

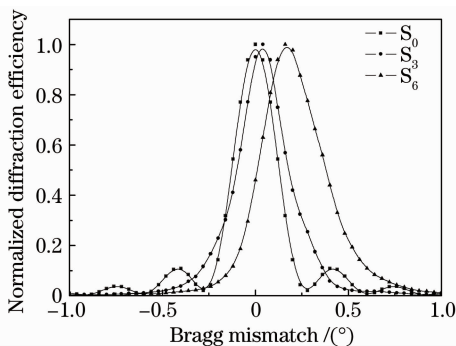


图 6 样品的角度选择曲线(样品 S₃ 所掺 TiO₂ 平均粒径为 10 nm)

Fig. 6 Angular selectivity curves of samples (average size of TiO₂ in sample S₃ is 10 nm)

降低^[21]。另一方面,从图 6 可以看出,样品 S₃ 的选择角虽然也存在增宽效应^[22],但和 S₀ 相比展宽系数要小得多;样品 S₃ 在原布拉格角度(0°)实测的衍射效率是偏移后布拉格角度处所测得的最大衍射效率的 95%,表明该样品的布拉格偏移对全息图再现的衍射效率影响不是很大。

图 7 能更好地说明 TiO₂ 纳米颗粒的掺入对材料布拉格偏移的影响。从图 7 可以看出,聚合物中掺入少量的 TiO₂ 纳米粒子可以使材料的布拉格偏移明显降低,掺入量过大反而使布拉格偏移增加。这是因为纳米粒子浓度越大,越易发生团聚,导致纳米粒子在聚合物膜中分散不均,且纳米粒子表面羟基减少,不能有效地吸附固定 PVA 分子链。从图 7 还可以看出,聚合物中掺入的纳米粒子浓度相同时,粒径越小,布拉格偏移越小。这主要是因为纳米粒子粒径越小,在用量相同时,其数量越多,因此,在相同浓度下,小粒径的 TiO₂ 纳米粒子拥有更多的表面羟基。表面的羟基越多,对 PVA 分子链的吸附固定作用越好,从而使材料的布拉格偏移越小。

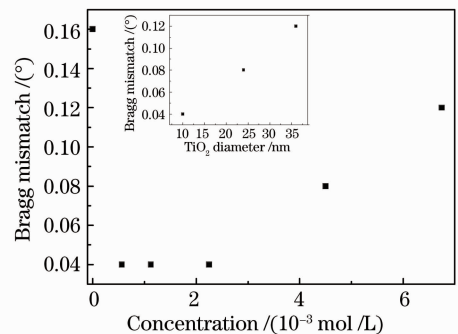


图 7 相同条件下测得的样品 S₁~S₆ 的布拉格偏移(所用 TiO₂ 平均粒径为 10 nm,插图是掺入不同粒径 TiO₂ 的样品的布拉格偏移,所掺 TiO₂ 浓度与样品 S₃ 的浓度相同)

Fig. 7 Bragg mismatch of samples S₁~S₆ doped with 10 nm TiO₂. (The inset shows Bragg mismatch with different nanoparticle sizes and the concentration of TiO₂ is the same as S₃)

4 结 论

实验表明,在 PVA/AA 体系的光致聚合物中掺入亲水性 TiO₂ 纳米颗粒后,材料的衍射效率有了近 10% 的增长;布拉格偏移从 0.16° 降至 0.04° 。并发现聚合物中 TiO₂ 浓度相同时,掺入 36 nm TiO₂ 的样品的衍射效率最高为 70.8%,缩皱率为 2.4%;掺入 10 nm TiO₂ 的样品衍射效率最高可达 78.1%,缩皱率仅为 0.8%。因此,纳米 TiO₂ 的掺

入, 不仅使材料衍射效率有较大提高, 而且很大程度地降低了材料缩皱, 使 PVA/AA 体系的光致聚合物在全息存储方面更趋于实用化。

致谢 感谢河南大学特种功能材料教育部重点实验室提供的纳米 TiO₂ 样品。

参 考 文 献

- Izabela Naydenova, Vincent Toal. Nanoparticle Doped Photopolymers for Holographic Applications [M]. //V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects, Oxford: Elsevier, 2009, 559~589
- Guo Ruhai, Guo Jin, Guo Lihong *et al.*. Analysis on performance of two-color holographic storage based on Fe:Mn:LiNbO₃ crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3328~3332
郭汝海, 郭劲, 郭立红等. 双掺杂 Fe:Mn:LiNbO₃ 晶体双色全息存储性能分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3328~3332
- Xu Min, Zhu Jianhua, Chen Li *et al.*. Spatial resolution of polyvinyl alcohol/acrylamide based photopolymer holographic recording material. [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(4): 616~620
徐敏, 朱建华, 陈力等. 红敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物全息记录材料的空间分辨率增强研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(4): 616~620
- Xiao Yong, Wang Sulian, Tang Daoguang *et al.*. Holographic characteristics of the photopolymer sensitized by four photosensitizers[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 928~933
肖勇, 王素莲, 唐道广等. 四种光敏剂共敏化光致聚合物的全息性能研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 928~933
- She Peng. The overview of the holographic optical storage and its development situation[J]. *China Mediatech*, 2005, (2): 12~17
余鹏. 全息光存储综述及发展状况[J]. *记录媒体技术*, 2005, (2): 12~17
- Hao Mingzhao, Cao Liangcai, He Qingsheng *et al.*. High performance photopolymer recording materials for holographic storage[J]. *China Mediatech*, 2008, (1): 60~64
赫明钊, 曹良才, 何庆声等. 高性能光致聚合物材料与全息光存储[J]. *记录媒体技术*, 2008, (1): 60~64
- Duan Xiaoya, Zhu Jianhua, Wei Tao *et al.*. Recipe optimization and holographic storage characteristics of green sensitive polyvinyl alcohol/acrylamide-based photopolymer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 983~988
段晓亚, 朱建华, 魏涛等. 绿敏聚乙烯醇/丙烯酰胺体系光致聚合物的配方优化及全息存储特性[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 983~988
- Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. The factor of introducing the Bragg-mismatch during the photopolymer holographic exposure[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(7): 855~859
黄明举, 姚华文, 陈仲裕等. 导致光聚物全息存储布喇格偏移因素的研究[J]. *光子学报*, 2002, **31**(7): 855~859
- P. Trochtchanovitch, N. Kostrov, E. Goulanian. Method of characterization of effective shrinkage in reflection holograms[J]. *Opt. Eng.*, 2004, **43**(5): 1160~1168
- Cheng Jianqun, Chen Ke, Huang Mingju. Holographic characteristics of red-sensitive photopolymer sensitized by azure I [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1150~1155
成建群, 陈珂, 黄明举. 天青 I 敏化的红敏光致聚合物全息存储特性[J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1150~1155
- Tao Shiquan. Optical Hologram Storage [M]. Beijing: Beijing Industrial University Press, 1998. 198~199
陶世荃. 光全息存储 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1998. 198~199
- Huang Mingju. Studies of High-Density Holographic Characteristic and Disktype Digital Holographic Recording Technique of Photopolymer[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2003. 59~60
黄明举. 光聚物高密度全息存储性能及其盘状数字全息存储技术的研究[D]. 上海: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 2003. 59~60
- Naoaki Suzuki, Yasuo Tomita. Silica-nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymers with net diffraction efficiency near 100% [J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**(10): 2125~2129
- Naoaki Suzuki, Yasuo Tomita, Takashi Kojima. Holographic recording in TiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(22): 4121~4123
- Naoaki Suzuki, Yasuo Tomita, Kentaroh Ohmori *et al.*. Highly transparent ZrO₂ nanoparticles-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(26): 12712~12719
- G. M. Karpov, V. V. Obukhovskiy, T. N. Smirnova *et al.*. Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers [J]. *Opt. Commun.*, 2000, **174**(5-6): 391~404
- Huang Mingju, Yao Hawen, Chen Zhongyu. Dependence of the high-density holographic recording parameters of photopolymer on sample thickness [J]. *Optik*, 2002, **113**(5): 197~200
- Zhou Ruifa, Han Yafang, Chen Xiangbao. Nanophase Materials Technology [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003. 18~24
周瑞发, 韩雅芳, 陈祥宝. 纳米材料技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003. 18~24
- Tao Shiquan. Optical Hologram Storage [M]. Beijing: Beijing Industrial University Press, 1998. 62~65
陶世荃. 光全息存储 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1998. 62~65
- T. Gallo, C. M. Verber. Moder for the effects of material shrinkage on volume holograms [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(29): 6797~6804
- Won Sun Kim, Yong-Cheol Jeong, Jung-Ki Parka. Organic-inorganic hybrid photopolymer with reduced volume shrinkage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(1): 012106
- Tao Shiquan. Optical Hologram Storage [M]. Beijing: Beijing Industrial University Press, 1998. 181~185
陶世荃. 光全息存储 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1998. 181~185