

· 推拉型偶氮化合物的存储特性研究*

魏振乾 费浩生 鲍信先 杨启光

(吉林大学物理系, 长春市 130023)

沈玉全 傅兴发 邱 玲

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

摘 要 合成了一种新的推拉型偶氮化合物并将其掺入聚甲基丙烯酸甲脂(PMMA)中制成光学薄膜器件, 用其实现了非共振区的可见光长波段光存储, 获得了良好的实时和长时存储的图象信息。存储功率密度小于 0.1 W/cm^2 。文中还分析了这种在非共振吸收区的光存储机理。

关键词 偶氮化合物, 非共振, 存储特性。

1 引 言

近年来, 由于光计算、光信息处理、存储与显示等新兴科技领域的要求, 寻找可重复使用的低功率实时快速存储器件, 已成为当前的一个迫切需要的课题^[1~3]。现有的光存储器件材料满足不了新技术的要求。经过近几年的探索, 科学家认为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^[4~6]。在广泛的有机非线性光学存储器件中, 人们重视应用广泛的偶氮类染料及其掺杂制备的薄膜和液晶研究^[7, 8]。本文介绍的一种新型推拉偶氮化合物聚甲基丙烯酸甲脂薄膜光存储方面的特性研究。

2 薄膜样品的制备和光谱特性

合成了一种新型推拉式偶氮化合物。其分子结构式如图1右角所示。其吸收光谱如图1所示。推拉型偶氮化合物是一类在偶氮分子长轴方向两端同时有推电子和拉电子取代基的偶氮苯分子。与其他类型的偶氮苯分子体系比较, 这是一类在电场作用下的电子(电荷)转移倾向明显得多的、有较低 $(\pi-\pi^*)$ 电子激发态能量的体系。这类材料具有良好的非线性特性, 易于制成掺杂类薄膜。本文采用的基质是经过纯化处理的聚甲基

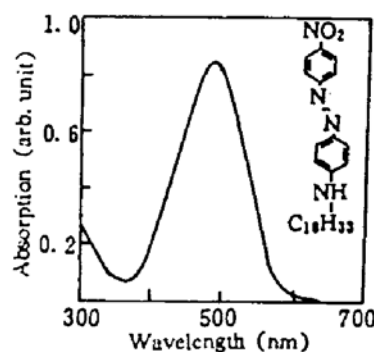


Fig. 1 An absorption spectrum of push-pull azobenzene compound

The molecular structure is shown in right corner

* 国家科委 863 高科技项目和自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1994年4月6日; 收到修改稿日期: 1995年1月9日

丙烯酸甲脂。将按要求配制的确定浓度的推拉偶氮材料共溶掺杂于聚甲基丙烯酸甲脂中(简称为 AD-聚甲基丙烯酸甲脂材料), 经一定的固化处理则可形成所要求的膜片样品^[9]。

分析图 1 中的光谱, 在 Ar⁺ 激光各波长内皆有相当的吸收, 而对可见区的长波段如 He-Ne 激光的 632.8 nm 则已处于非共振区。基本上没有吸收, 本文研究的正是这一波段内的光学行为。

3 实验装置和原理

对 AD-聚甲基丙烯酸甲脂材料存储特性的研究, 就时间状态来说, 研究了实时存储。短时存储和永久存储, 就存储对象来说, 研究了光点存储和图象存储。图 2 为图象存储的实验装置图。图 3 为光点存储实验装置图。二者在基本光路上是相似的。

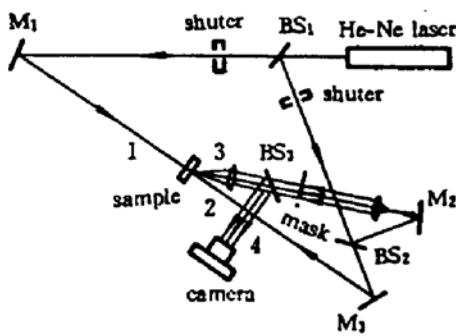


Fig. 2 Experiment setup of image storage

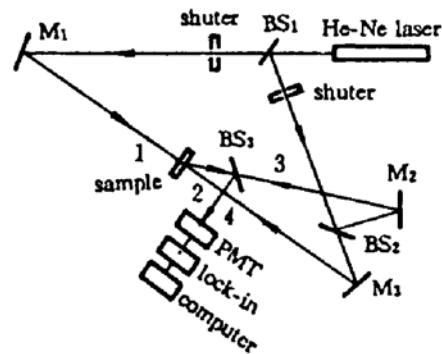


Fig. 3 Experiment setup of light spot storage

从图 2, 图 3 可以看到, 只用 He-Ne 激光器作信号源, 从相位共轭角度看, 属于简并四波混频系统。入射光是频率相同的单色平面波, 均为线偏振光, 光波场可表为

$$E_i(\mathbf{r}, t) = e_i A_i(\mathbf{r}) \exp [i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (1)$$

调整装置, 使满足动量守恒和相位匹配条件, 则下式关系成立:

$$\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2 = 0, \quad \mathbf{K}_3 + \mathbf{K}_4 = 0 \quad (2)$$

在现在频率简并状态下, 由上述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:

$$P_4^{(3)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} A_1 A_2 A_3^* \exp [i(\omega t + \mathbf{k}z)] \quad (3)$$

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。从上述理论分析可看出, 简并四波混频装置提供了产生实时信号的可能性。但现在是否可具体实现, 则要取决于实用存储器件是否具有这方面的功能。

现在 AD-聚甲基丙烯酸甲脂膜片器件不仅可以实时存储, 而且可以短时和长时存储。对存储几秒, 几分的短时存储和几天, 几个月的长时存储则不仅可用简并四波混频光路, 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。用现装置在全息状态下确可获得可见的实像。

4 实验结果和 AD-聚甲基丙烯酸甲脂非共振区存储机制分析

为获得良好的存储效果, 从样品制备和实验条件都要加以选择。在具体实验中, 要对简

并四波混频光路光束的强度分配比加以控制并选择合适的角度关系, 才能获得好的存储效果。实验表明光强比选 $1:2:3=1:1:1$ 为最好。

通过存储实验证实了 AD-聚甲基丙烯酸甲脂样品的红光实时存储。以光点存储为例, 打开简并四波混频光路, PMT 可立即接受到信号。图 4 为功率为 8 mw 时存储信号随时间的变化关系图。从图 4 可以看出打开简并四波混频光路, 立即有信号输出, 用示波器观测响应时间在百 μs 量级。其起始信号较小, 但随写入时间的增长, 存储输出信号强度逐渐加大。图 5 示出一个长时存储的信号强度随时间变化的关系图。其存储时间长达 2100 s。可以看出信号强度最后趋于平稳。

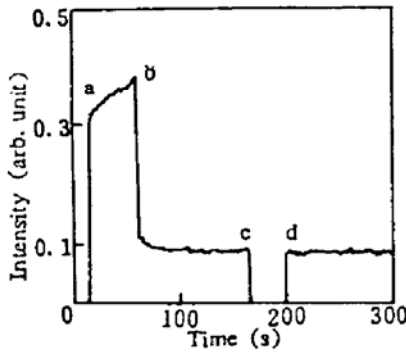


Fig. 4 Evolution of the storage signal intensity of AD-PMMA film under the different condition

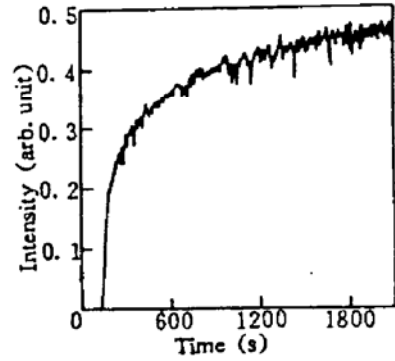


Fig. 5 Dependence of the storage signal intensity versus the writing time

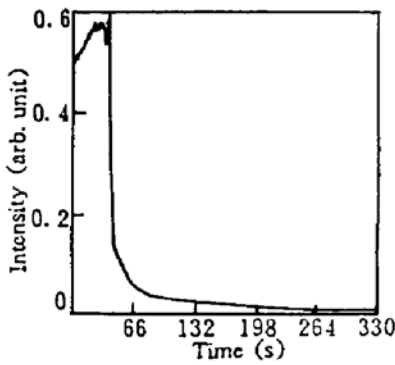


Fig. 6 Dependence of the storage signal intensity versus the reading time

在图 4 曲线中, 在 c 点关掉读光束 2, 此时则无信号输出。在 b 点关掉写光束 1, 3。则输出有一个明显的下降。由此可见实时的 ab 段信号是由简并四波混频信号和长时的全息存储信号共同构成的。能短时存储(几秒, 几分)的信息主要是长时全息信息, 这个信息将逐渐减小但能存储很长时间。图 6 是一个存储约 40. s 后, 读了 330 s 的存储信号随时间的变化曲线。AD-聚甲基丙烯酸甲脂样品可以存红光, 那么在用红光 2 读取时则也是一个缓慢的擦除过程。如果写入后, 在暗处保存收藏, 则存储信号可以保存几天甚至更长, 这取决于室温状况等条件。

室温状况等条件。

AD-聚甲基丙烯酸甲脂的存储状况也可用图象存储记录, 即可用文字、图象、模板或幻灯片进行存储拍照。可获得清晰的文字图像照片。图 7 即为简并四波混频实时存储照片: 图 8 为关闭书写光束 20 S 后拍下的存储照片。



Fig. 7 photograph of real-time image storage



Fig. 8 photograph of short-time image storage

显然这时只是短时存储的全息存储。

实验表明 AD-聚甲基丙烯酸甲脂材料的灵敏性很高，其最小可存储功率密度为 0.1 W/cm^2 。从简并四波混频光路看出这反应了该材料非线性光学特性好， $\chi^{(3)}$ 值大。经测定其值达 $4 \times 10^{-4} \text{ esu}$ 。

用同一 AD-聚甲基丙烯酸甲脂膜片反复写入、擦除。经上千次工作，实验效果仍然良好。存储性能基本没有变化。对存储信息的擦除即可用光擦除，也可对膜片进行加热，则擦除更快。

对 AD-聚甲基丙烯酸甲脂膜片的存储机理，进行如下的分析：

AD-聚甲基丙烯酸甲脂膜片中的 AD 是本文中所给推拉型偶氮化合物掺入聚甲基丙烯酸甲脂的固溶体，起作用的 AD 是偶氮化合物。它存在着顺式和反式两种稳定状态，其能级图可用图 9 表示。顺反状态的光致异构是可以进行光存储的^[10]。但由于 AD-聚甲基丙烯酸甲脂样品对 He-Ne 632.8 nm 光基本上无吸收，故在这里这种机制似乎不太适用。认为该样品的存储机制主要来源于光致电极化造成的光致取向。其根据有两点：

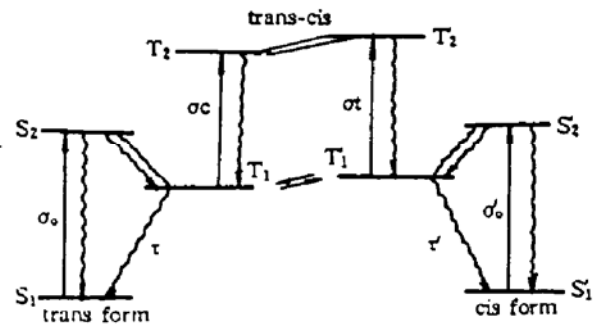


Fig. 9 Molecular energy level structure diagram and trans-cis reversible photoisomerize mechanism

一是可以所作的不同偏振状态下的光存储和光擦除实验。如图 10(a)、(b)所示。图 10(a)为 He-Ne 激光器输出的光直接存储记录。He-Ne 激光有布鲁斯特窗口，所以输出为 P 光。经检测输出信号光亦为线偏振光。由于光偏振取向单一，样品分子取向比较统一，擦除过程即取向重新混乱的过程花的时间就比较长。图 10(b)为园偏振光进行存储，输出光也是园偏振的。此时分子取向不唯一，则擦除的时间短。比较两图即可看出这一点。

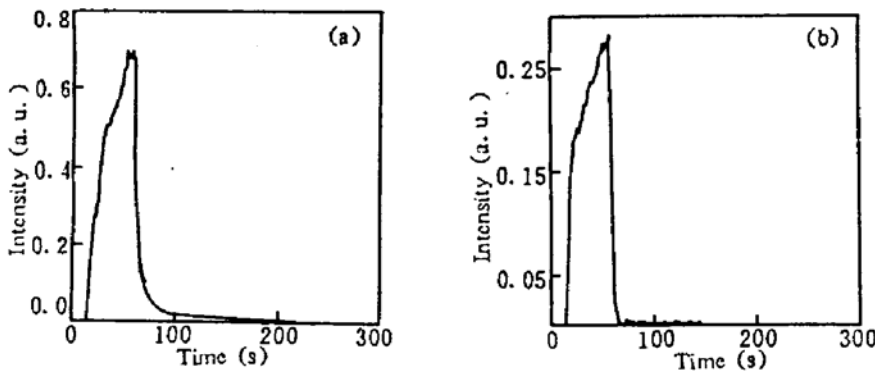


Fig. 10 Decay of the signal intensity of different polarized light storage

(a) the storage light is parallel polarized light, (b) the storage light is circularly polarized light

二是注意到：为擦除得更快，采用了加热退存储的办法。结果发现如此时马上开始做存储实验，则存储信号极不稳定，上下波动厉害。这直接反应了分子内部取向尚未达到平衡。一段时间以后，分子达到热平衡，其取向相对稳定，再做实验则信号的相对起伏就很小了。

三是采用光克尔实验装置检查样品的光致双折射，即将样品放在两正交偏振器之间，当无外激发光照射时，其系统透过率为零。当采用偏振激发光照射样品时，样品内分子取向发生重新排列，导致光致双折射，则此时系统有了一定的透过率，透过率的变化情况与激发光的偏振状态有关。

最后应该指出的是,样品的存储原因主要是光致取向,光致取向能在一定程度上导致顺反异构,但因不是以光吸收能级转移的方式实现,所以长时的顺反异构存储相对分子数少。故 AD-聚甲基丙烯酸甲酯长时存储远不如以光致顺反异构存储为主的偶氮掺杂的 MO-PVA 和 EO-PVA 的存储时间长、信号强。

存储机制的研究尚在进一步进行,以上看法只是作者的初步分析,以供探讨。

参 考 文 献

- [1] P. Rochon, Gosselin. A. Natansohn, S. Xie, Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1): 4~5
- [2] Setsuo Kobayashi, Kishiro Iwasaki, Hiroshi Sasaki *et al.*, Organic optical storage medium with a read-out stability under 1 mw laser irradiation. *Japan. J. Appl. phys.*, 1991, **30**(1B): 114~116
- [3] Robert C. Hoffman, Richard S. Potember, Organometallic materials for erasable optical storage. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(7): 1417~1421
- [4] I. V. Tomov. B. Vanwongerghem. A. S. Dvornikov. *et al.*, Degenerate four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**(7): 1477~1485
- [5] D. A. parthenopoulos, P. M. Rentzepis, Two-photon volume information storage in doped polymer systems. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11): 5814~5818
- [6] Jean J. A. Couture, Polarization holographic characterization of organic azo dyes/PVA films for real time applications. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20): 2858~2866
- [7] Alan G. S. Chen, David J. Brady, Surface-stabilized holography in an azo-doped liquid crystal. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(17): 1231~1233
- [8] Alan G. CHen, J. Brady, Real-time holography in azo-doped liquid crystals. *Opt. Lett.*, 1992, **17**(6): 441~443
- [9] 沈玉全,傅兴发,叶佩弦等, 推拉型偶氮化合物的三阶非线性和光学双稳效应. *光学学报*, 1989, **12**(3): 218~222
- [10] 魏振乾,费浩生,武鹏飞等, EO-PVA 有机染料薄膜的存储特性研究. *中国激光*, 1994, **21**(7): 587~592

Storage Characteristics of Push-Pull Azobenzene Compounds

Wei Zhengqian Fei Haoshen Bao Xinxian Yang qiguang

(Department of physics Jilin University, Changchun 130023)

Shen Yuquan Fu Xingfa Qiu Ling

(Institute of Photochemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

(Received 6 April 1994; revised 9 January 1995)

Abstract A new push-pull azobenzene compound has been synthesized by diazocoupling reaction, and the nonresonant longer wavelength optical storage of the azobenzene compound doped PMMA film was performed. The excellent real-time and longer storage of image information are obtained when He-Ne laser is used as light source. The minimum writing power is less than 0.1 w/cm^2 . The nonresonant storage mechanism is analyzed in this paper.

Key words azobenzene compound, nonresonant, storage character.