

## 偶氮基染料掺杂薄膜的双光子图象存储\*

魏振乾 费浩生 鲍信先 杨启光 赵英英<sup>o</sup> 杨延强 郭迎春 杨 晗  
(吉林大学物理系, 化学系<sup>o</sup>, 长春 130023)

**摘 要** 研究了偶氮基(AZO)染料掺杂薄膜 MO-PVA 和 EO-PVA 的双光子存储特性。在对薄膜用 Ar<sup>+</sup>激光作预激发下实现了 He-Ne 激光的红光存储。获得了实时和短时存储照片。结合光电记录存储曲线, 分析了双光子四能级系统的存储机制。实验确定了最佳预激发功率约为 0.28 W/cm<sup>2</sup>, 最小 He-Ne 光可存储功率密度低于 0.2 W/cm<sup>2</sup>。

**关键词** 双光子, AZO 染料薄膜, 有机材料 PVA, 存储特性。

## 1 引 言

光计算机由于光的高速并行处理的优点引起科学家的充分重视。但在光计算机中, 人们需要高质量的光存储器件: 既有高的灵敏度和快的响应速度, 又可反复多次擦除和写入。而现有的一些存储材料都不能令人满意, 因此存储材料的研究是当前的课题之一<sup>[1-3]</sup>。最有希望满足上述要求的是无颗粒有机聚合物类材料器件<sup>[4-6]</sup>。

光存储材料器件在光计算中的应用要与光计算机的整体发展相配套。近年来半导体激光器的迅速发展, 使其在光计算中占有重要的地位。但由于半导体激光器多工作于近红外区, 而实际上很难找到工作波长大于 700 nm 的单光子存储材料, 能直接工作于 He-Ne 激光器的 632.8 nm 的存储材料也极有限。为此本文作者进行了双光子存储技术的探索<sup>[7]</sup>, 采用 Ar<sup>+</sup>激光预激发技术, 实现了 AZO 染料掺杂薄膜的双光子图象存储。

## 2 薄膜存储器件的制备及其光谱特性

使用的 AZO 染料掺杂薄膜材料主要有两种: MO-PVA 和 EO-PVA (MO 是 Methyl Orange 的缩写, EO 是 Ethyl Orange 的缩写)。染料 MO 和 EO 的分子结构式如图 1 所示。从图中可以看出它们都是单偶氮(AZO)基染料, 作为染料已有应用。本文以 EO-PVA 薄膜为例介绍存储膜片器件的制备方法。MO-PVA 的制备方法与此类似。

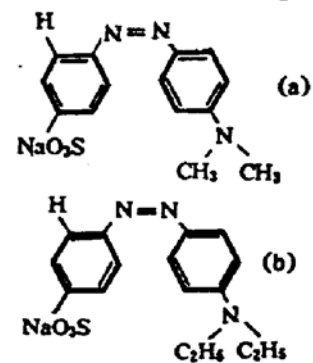
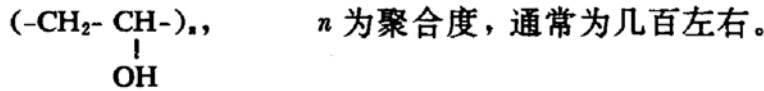


Fig. 1 Chemical structure of AZO dye  
(a) MO (Methyl Orange), (b) EO (Ethyl Orange)

\* 国家科委 863 高科技项目及国家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: 1994 年 6 月 27 日

不同材料的掺杂要有各自的基质材料，MO、EO 的基质材料均选用有机聚合物材料 PVA，其分子结构式为：



为制备 EO-PVA 膜片器件，使用分析纯 EO 和 PVA，并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 通常为白色半透明；颗粒状晶体，在 80 °C 左右温水中，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。则制成实验用染料膜片器件。

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，用岛津 365 型分光光度计测量了膜片器件的吸收光谱如图 2 所示。由图 2 可见，此膜片器件对 Ar<sup>+</sup> 激光区 488 nm 和 514.5 nm 皆有一定吸收。可工作于此波段。但对 632.8 nm 光，此材料无吸收，无单光子存储功能。实验证实了这一点。

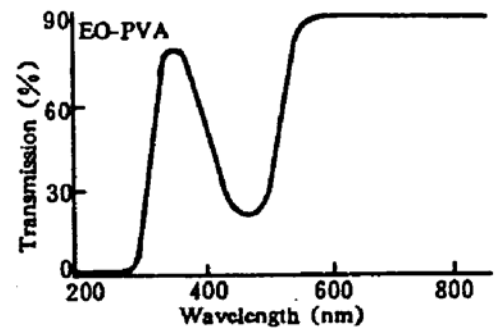


Fig. 2 Absorption spectra of AZO dye doped film (EO-PVA)

### 3 存储特性研究的实验装置和原理

双光子图象存储及双光子光点存储的实验装置分别如图 3、图 4 所示。

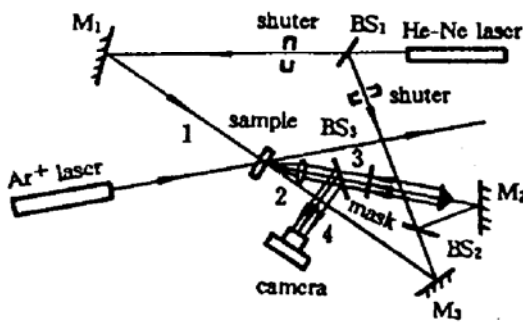


Fig. 3 Experiment setup of image storage

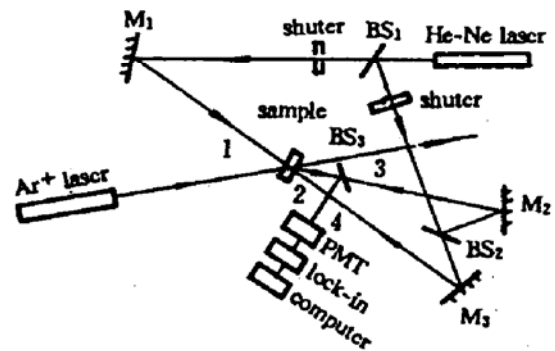


Fig. 4 Experiment setup of light spot storage

从图 3、图 4 可以看到，与单光子存储不同的是在双光子存储中用两台激光器，Ar<sup>+</sup> 激光器作为预激发光源，而存储的是 632.8 nm 的 He-Ne 光。分析 He-Ne 激光的光路可以看出：这属于简并四波混频系统。各入射光是频率相同的单色平面波，且均为线偏振光，各光波场均可表示为如下的形式：

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

调整装置，使其满足动量守恒和相位匹配条件，则下式成立：

$$K_1 + K_2 = 0, \quad K_3 + K_4 = 0. \tag{2}$$

在频率简并状态下，由(2)式可获得产生的信息光波 E<sub>4</sub> 的三阶非线性电极化强度为：

$$P_i^{(3)}(\omega) = \chi^{(3)} A_1 A_2 A_3^* \exp [i(\omega t + kz)]. \tag{3}$$

$P_1^{(3)}$  所辐射的  $E_4$  光波传播方向与探测波  $E_3$  相反, 而位相则与该探测波互为共轭。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。以上分析可看出, 上述简并四波混频装置提供了产生实时信号的可能性。但是否可具体实现, 则取决于实用存储器件是否具有这方面的功能。

从图 2 的光谱可知, MO(EO)-PVA 在 632.8 nm 处基本无吸收, 因此无  $\text{Ar}^+$  激光的预激发, 则不可能产生简并四波混频信号。

简并四波混频是一种实时存储状态。MO(EO)-PVA 双光子存储也可以实现常规全息存储。在实验上采用图 3、图 4 同样的装置, 只要挡住光路 1 即可进行双光子全息存储。存储完成后关断光束 2、3, 用光束 1 读取。以下的原理分析表明可获得可见的实象。

按照一般全息照相理论, 就实验装置图 3 而诺言。光束 3 为物光, 光束 2 为参考光束, 则这两波场可分别用复变函数来描述:

$$\tilde{U}_0(Q) = A_0(Q) \exp [i\psi(Q)], \quad \tilde{U}_R(Q) = A_R(Q) \exp [i\psi(Q)]. \quad (4)$$

式中  $Q$  是波前上的点。 $\tilde{U}_0(Q)$  包含了振幅  $A_0$  和位相  $\psi$  两部分。下标 0 代表物光波,  $R$  代表参考光波。干涉图形记录的强度分布为:

$$I(Q) = (\tilde{U}_0 + \tilde{U}_R)(\tilde{U}_0^* + \tilde{U}_R^*) = A_0^2 + A_R^2 + \tilde{U}_0\tilde{U}_R^* + \tilde{U}_R\tilde{U}_0^*. \quad (5)$$

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

$$\tilde{T}(Q) = T_0 + \beta I(Q) = t_0 + \beta(A_0^2 + A_R^2 + \tilde{U}_0 \cdot \tilde{U}_R^* + \tilde{U}_R \cdot \tilde{U}_0^*) \quad (6)$$

为区别, 现探测光束波前表示为  $U_R$ , 则从全息图输出的透射波前为:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_T &= \tilde{U}_R \cdot \tilde{T} \\ &= (T_0 + \beta A_R^2 + \beta A_0^2)\tilde{U}_R + \beta \tilde{U}_R \tilde{U}_0^* R \tilde{U}_0 + \beta \tilde{U}_R \tilde{U}_R \tilde{U}_0^* \\ &= (T_0 + \beta A_R^2 + \beta A_0^2)\tilde{U}_R + \beta A_R A_R \{ \exp [i(\varphi_R - \varphi_R)] \tilde{U}_0 + \exp [i(\varphi_R - \varphi_R)] \tilde{U}_0^* \}. \end{aligned} \quad (7)$$

通常参考波采用均匀照明, 视为平面波, 则  $A_R$  与波前上场点的位置无关,  $A_R^2$  为常数, 故(8)式中的前两项  $(T_0 + \beta A_R^2)\tilde{U}_R$  代表按几何光学前进的透射 0 级光波, 而  $\beta A_0^2 \tilde{U}_R$  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, 对上三项都不太感兴趣。

对于(7)式中的最后两项, 一项正比于物光波前  $\tilde{U}_0$ , 另一项则正比于  $\tilde{U}_0^*$ 。因读取照明光束 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  $\tilde{U}_0$  的一项称为 +1 级波, 发散波形成虚象, 正比于  $\tilde{U}_0^*$  的一项称为 -1 级波, 它是会聚波形成实象, 可以用照相方式记录。

## 4 双光子存储实验结果和 AZO 染料薄膜存储机制分析

1) 实验研究存储效应结果的良优状态表明。材料制备和实验条件等内外参数都对存储效果产生影响。存在最佳浓度比, 最佳薄膜厚度和简并四波混频光路光束的最佳强度分配比。对 MO-PVA 薄膜 MO 与 PVA 最佳浓度比为 1:100, 最佳厚度为 35  $\mu\text{m}$ , 光束 1、光束 2、光束 3 最佳强度分配比为 1:1:1。

2) MO(EO)-PVA 原来不能存储 He-Ne 的 632.8 nm 红光, 但实验结果表明, 经  $\text{Ar}^+$  激光照射, 可以实现红光存储。这表明样品的内部结构发生了某种变化。这点可从  $\text{Ar}^+$  激光照射前后其吸收光谱的变化看出来。如图 5 所示。 $\text{Ar}^+$  激光照射后在 632.8 nm 处的吸收比光

照前有所增加, MO 的变化比 EO 更为明显。所以双光子存储的实验效果更好。这点也为实验所证实。后面的存储照片都是以 MO-PVA 样品摄得的。

3) 对双光子实时和短时存储进行了存储拍照, 结果如图 6 和图 7 所示。图 6(a) 为实时存储照片, 图 6(b) 为关闭 He-Ne 书写光束后约 10 s 时的照片。时间再长则信号更弱, 照相就很困难了。

4)  $\text{Ar}^+$  激光的激发对双光子存储起关键作用。实验表明, 用  $\text{Ar}^+$  514.5 nm 光激发时, 当激为功率大于  $2.5 \text{ w/cm}^2$  或小于  $0.08 \text{ w/cm}^2$  时, 双光子存储效率都很低, 实验测得最佳存储功率约为  $0.28 \text{ w/cm}^2$  左右。

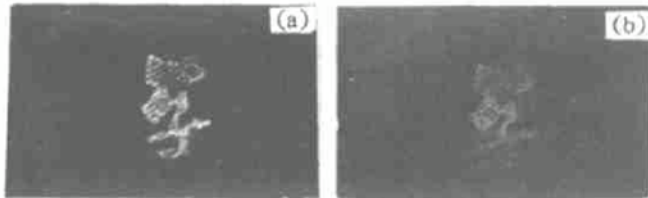


Fig. 6 Photograph of real-time image storage (a) and Photograph of short-time image storage (b).

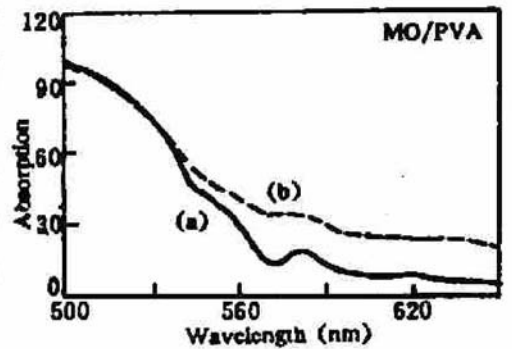


Fig. 5 MO-PVA film absorption spectra curve a is without additional strong optical excitation, curve b is under  $\text{Ar}^+$  laser (514.5 nm) excitation

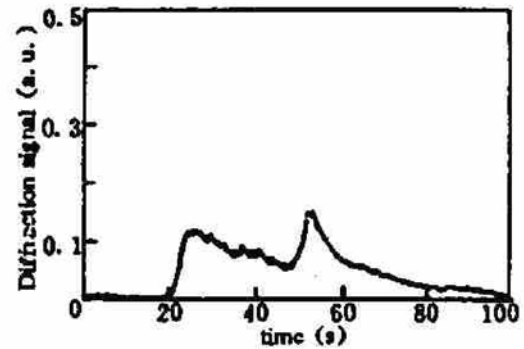


Fig. 7 Evolution of He-Ne storage signal intensity of MO-PVA film under 30 mW  $\text{Ar}^+$  laser excited

5) 分析在不同的  $\text{Ar}^+$  激光功率激发下存储状态的变化, 可以发现一些有趣的规律。图 7 即为一典型的在  $\text{Ar}^+$  激光激发下的 He-Ne 光存储信号曲线。此时  $\text{Ar}^+$  激光强度为 30 mW, He-Ne 光的曝光时间控制为 30 s。从图中可以看出, 在起始阶段, He-Ne 光打开, 此时接收到一本底信号, 可令该值为零点。在 20 s 时, 突然打开  $\text{Ar}^+$  激光, 立即有信号产生。这是一种简并四波混频信号, 具有实时性。但其响应时间因涉及到四能级系统, 不算太快, 为百纳秒到微秒量级。从打开至达到稳态, 有一个起始“开启峰”。由开启峰到达稳态的存储由两部分构成: 一是简并四波混频实时信号; 一是纯全息存储的长时信号。在  $\text{Ar}^+$  激发 30 s 后关掉它, 则由图可见此时出现一“关断峰”。此峰的高度及出现的时刻与三重态的寿命和布居粒子数有关。 $\text{Ar}^+$  激光关掉后, 简并四波混频信号消失; 全息信号也在 He-Ne 读光束作用下不断减小。

6) 对一定浓度(吸收率)的样品, 开启峰和关断峰都随  $\text{Ar}^+$  激光和 He-Ne 激光的功率而变。图 8 给出了这些峰与几个不同  $\text{Ar}^+$  激光功率的关系曲线。可以看出: 当激发功率为零时, 无信号输出; 当功率较小时(毫瓦量级), 关断峰和开启峰都将先后出现; 随着激发光功率的增加, 此两峰又都将下降。通过对同一样品在不同  $\text{Ar}^+$  激光功率下测量存储信号强度, (见图 9), 可看出开启峰、稳态存储值及关断峰随强度的变化关系都是明显的下降趋势。而且开启峰、关断峰有一个交叉点。这表明开始时关断峰先形成, 随  $\text{Ar}^+$  激光强度逐渐增大, 开启峰才开始出现并逐渐高过关断峰。最后关断峰趋向于零, 稳态存储趋向一个稳定值, 且只有较大的实时简并四波混频信号, 永久成分已经少了。如果同时关断  $\text{Ar}^+$  及 He-Ne 写光束则不出现关断峰。只有一个下降的存储信号曲线。

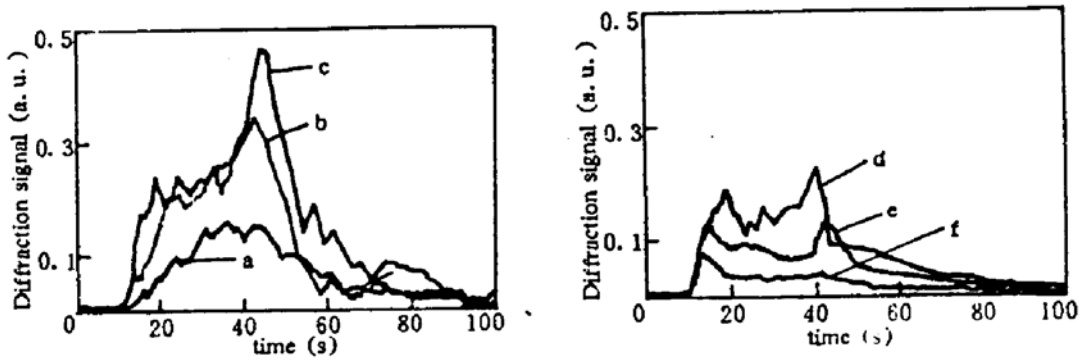


Fig. 8 Evolution of He-Ne storage signal intensity of MO-PVA film under different Ar<sup>+</sup> laser power excited  
(a) 0.5 mW, (b) 1 mW, (c) 6 mW, (d) 14 mW, (e) 25 mW, (f) 40 mW

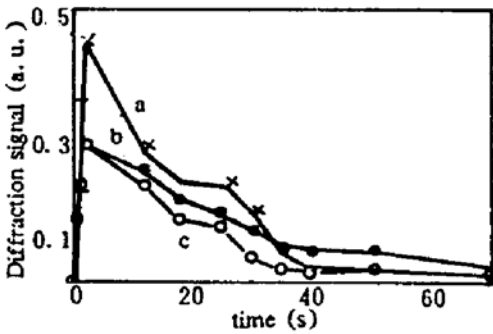


Fig. 9 Dependence of the different reading time versus different Ar<sup>+</sup> laser power excited  
(a) "turn of Ar<sup>+</sup> laser" storage signal peak curve (Δ), (b) "turn off Ar<sup>+</sup> laser" storage signal peak curve (Δ), (c) stable storage signal curve (O)

7) 双光子存储的 Ar<sup>+</sup> 激光激发可使用不同波长, 如 514.5 nm 和 488.0 nm。但由于吸收率及光子能量的不同, 不同波长对应最佳存储状态的功率也不同, 这点已为实验所证明根据实验结果进一步分析, 认为非激光激发的双光子存储也应可以实现。

8) 实验结果表明: 在最佳 Ar<sup>+</sup> 激光预激发强度下, He-Ne 激光最低可存储功率密度为每束光 0.2 W/cm<sup>2</sup> 左右。

9) 通过改变激发光与存储记录光的开启时间, 绘出延迟时间与输出强度的拟合曲线, 可以对 AZO 分子三重态的寿命进行估算。

对 AZO 掺杂薄膜双光子存储机制, 可以参照图 10 作如下分析:

通常状况下存在两种相对稳定的异构状态: 顺式和反式。反式相对更稳定。反式在某一频率光波照射下, 可以通过  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow T_1 \rightarrow T_1' \rightarrow S_1'$  等转变为顺式(当然大部分由  $T_1 \rightarrow S_1$  可能又回到原反式)形成稳态异构存储。但对双光子情况而言,  $T_1$  态可到  $S_1$  或  $T_1'$  态, 也可通过吸收 He-Ne 光或 Ar<sup>+</sup> 激光到达  $T_2$  态。  $T_2 \rightarrow T_2' \rightarrow T_1' \rightarrow S_1'$  也可形成异构存储及简并四波混频信号。 Ar<sup>+</sup> 激光的作用是双重的。一方面要抽运  $S_1$  基态光:  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow T_1$ , 使  $T_1$  上具有吸收 He-Ne 光到  $T_2$  的粒子数。另一方面它又要激励  $T_1$  上的粒子数到  $T_2$ , 与 He-Ne 光争夺  $T_1$  上的粒子数。因此由于 Ar<sup>+</sup> 激光的双重作用, 在不同强度下所具有的不同的与 He-Ne 争夺粒子数的能力及影响, 则可解释不同 Ar<sup>+</sup> 激光功率下的“开启峰”、“关断峰”的出现及相互变换关系。在低功率下, Ar<sup>+</sup> 激光只有能力将  $S_1$  上的粒子抽运到  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow T_1$ , 无力参与  $T_1 \rightarrow T_2$  的与 He-Ne 抽运竞争, 所以无开启峰, 也无关断峰; 在稍高些功率下, Ar<sup>+</sup> 激光功率除可完成  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow T_1$  的抽运外, 在开启后对基态抽运所需功率减少, 则可有多余功率去参与  $T_1 \rightarrow T_2$  与 He-Ne 的竞争, 而关断时, 此竞争消

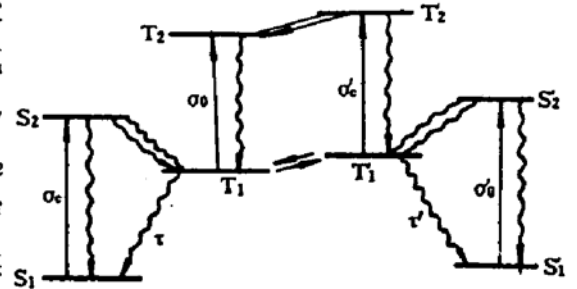


Fig. 10 Azo-dye molecular four energy level structure diagram and trans-cis reversible photoisomerize mechanism

失, 瞬时  $T_1$  上粒子全部被 He-Ne 光抽运而形成关断峰;  $\text{Ar}^+$  激光功率再增加, 在开启时即除完成  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow T_1$  外, 还有多余功率参与  $T_1 \rightarrow T_2$  抽运, 故形成了开启峰, 此时也有关断峰; 如  $\text{Ar}^+$  激光功率过高时, 开启时除完成  $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow T_1$  抽运外, 尚有较多功率去参与  $T_1 \rightarrow T_2$  抽运, 以致  $T_1$  上基本没有“静态”粒子数, 所以开启时存在开启峰或立即达到稳态, 而关断时则因没增加可供 He-Ne 光抽运的粒子, 故而没有关断峰。由此可对前面的双光子存储结果给予解释。

前期参加本工作的还有研究生武鹏飞同学, 顺致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Alan G. S. Chen, David J. Brady, Real-time holography in azo-dye-doped liquid crystals. *Opt. Lett.*, 1992, 17 (6): 441~443
- [2] P. Rochon, J. Gosselin, Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 60(1): 4~5
- [3] S. Kobayashi, Kishiro Iwasaki, Hiroshi Sasaki *et al.*, Organic optical storage medium with a read-out stability under 1 mW laser irradiation. *Japanes J. Appl. Phys.*, 1991, 30(113): L114~116
- [4] Robert C. Hoffman, Richard S. Potember Organometallic materials for erasable optical storage. *Appl. Opt.*, 1989, 28(7): 1417~1421
- [5] Jean. J. A. Couture, Roger A. Lessard, Modulation transfer function measurements for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording material. *Appl. Opt.*, 1991, 30(20): 2858~2866
- [6] Alan G. S. Chen, David J. Brady Surface-stabilized holography in an azo-dye-doped liquid crystal. *Opt. Lett.*, 1992, 17(17): 1231~1233
- [7] Haosheng Fei, Zhanqian Wei, Pengfei Wu *et al.*, Biphoton holographic storage in methyl orang dye. *Opt. Lett.*, 1994, 19(6): 411~414

## Two-Photon Image Storage of AZO Dye Doped Polymer Films

Wei Zhengqian      Fei Haoshen      Bao Xinxian      Yang Qiguang  
Zhao Yingying<sup>o</sup>      Yang Yanqiang      Guo yingchun      Yang Han

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

(Received 6 April 1994; revised 27 June 1994)

**Abstract** The two-photon storage properties of azo dye doped MO-PVA and EO-PVA polymer film have been reported. The excellent real-time and short-time storage of image information are obtained when the  $\text{Ar}^+$  laser is used as preexcitation light and He-Ne laser is used as storage light source. It is indicated that the storage mechanism is related to four energy level system of two-photon. The optimal preexcited power of  $\text{Ar}^+$  laser is about 0.28 W/cm<sup>2</sup>, and the minimum He-Ne storage power is less than 0.2 W/cm<sup>2</sup>.

**Key words** biphoton, AZO dye films, organic material PVA (polyingl alcohol), storage character.