

# MO/PVA 薄膜材料在 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线预辐照下的红光多重全息存贮

刘益春<sup>1, 2</sup> 王海宇<sup>2</sup> 田明珍<sup>2</sup> 林久令<sup>2</sup> 孔祥贵<sup>3</sup> 黄世华<sup>3</sup> 虞家琪<sup>3</sup>

1, 东北师范大学理论物理所, 长春 130024

2, 中国科学院长春物理所, 长春 130021

3, 中国科学院长春物理所激发态过程开放实验室, 长春 130021

**摘 要** 报道了甲基橙偶氮染料掺杂的聚乙烯醇(MO/PVA)薄膜材料在 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线预辐照下, 用正交线偏振的 632.8 nm 光作为写入光, 通过旋转样品, 在同一光斑内形成多个取向不同的相位光栅, 实现了多重全息存贮的实验结果。在三重图像的存贮中, 通过控制每次的写入时间, 得到了三个均匀明亮的衍射图像, 其平均衍射效率为 0.1%。实验发现, 该全息图可用红光长时间再现, 而仅有较弱的擦除作用。用四能级结构模型对多重存贮的物理机制进行了探讨。

**关键词** 甲基橙, 聚乙烯醇薄膜, 多重全息。

## 1 引 言

偶氮染料掺杂的聚合物材料, 由于成本低廉, 易于制备和具有可擦除的光存贮性能, 近年来引起人们的关注。但绝大部分工作是研究该类材料在 Ar<sup>+</sup> 激光 514.5 nm 光波段的光存贮特性<sup>[1-5]</sup>。甲基橙偶氮染料掺杂的聚乙烯醇(MO/PVA)薄膜材料在 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线的预辐照下, 可以用 632.8 nm 光存贮信息<sup>[6, 7]</sup>, 使得红区存贮成为可能。这一波段的光存贮材料可利用红光波段半导体激光器作为光源, 这对于材料的应用实际具有意义。另一方面, 该材料是对偏振光敏感的光存贮材料, 因而偏振全息记录的是整个光场的偏振态, 它含有相位、振幅和偏振的信息<sup>[8]</sup>。作者在一个光斑内实现了多重全息图的存贮<sup>[9]</sup>, 这实际上是在一个光斑内形成了多个分子的取向光栅。这对于提高该材料的光存贮密度是有意义的。本文探讨了 MO/PVA 材料在 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线的预辐照下红光偏振多重存贮的机制, 讨论了光擦除全息图的机理。

## 2 实 验

在 80℃ 条件下, 分别制成 MO 和 PVA 的饱和水溶液, 然后将两种水溶液以不同的比例相混合, 超声搅拌均匀。取不同的混合液倒在水平放置的玻璃片上, 水分经 24 小时自然蒸发

后,可获得不同厚度和不同染料浓度的 MO/PVA 薄膜。实验中选用的薄膜厚度为 100 μm,染料浓度为 0.08%,用型号为 Perkin-Elmer UV-VIS-NIR Lambda 9 分光光度计测量在 0.2 μm~ 3.2 μm 范围内的透射-反射光谱。根据吸收系数与反射率  $R(\lambda)$ 、透射率  $T(\lambda)$  及薄膜厚度  $d$  的关系:

$$\alpha(\lambda) = (1/d) \ln \{ [1 - R(\lambda)] / T(\lambda) \}.$$

计算得到样品的吸收系数  $\alpha(\lambda)$ 。

实验设置及光路如图 1 所示。样品固定在可绕 OO' 轴旋转的样品架上,样品表面与 OO' 轴垂直。调整样品架的高度,使记录光对准样品架的中心,从而保证记录区不随样品的旋转而改变。Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线为预辐照光,两束正交线偏振的 632.8 nm 光为记录光,夹角为 15°,光斑面积为 0.07 cm<sup>2</sup>。辐照光斑面积比记录光斑略大,辐照光功率密度为 140 mW/cm<sup>2</sup>,辐照 10 s 后关闭,打开记录光,记录 1 s 后关闭;然后以记录光斑为中心将样品向顺时针方向旋转 10°后,再打开记录光记录 2 s 后关闭,重复上述过程,记录时间为 3 s。然后关闭物光,用参考光读出衍射信号,并用照相机拍摄多重光栅在屏上的成像光斑。用 488.0 nm 光可擦除光栅,光擦除后,在同一记录区内可多次重复上述实验。实验测定二重可分辨光栅衍射信号所对应的样品最小旋转角度为 2°。测量三重光栅的平均衍射效率为 0.1%。

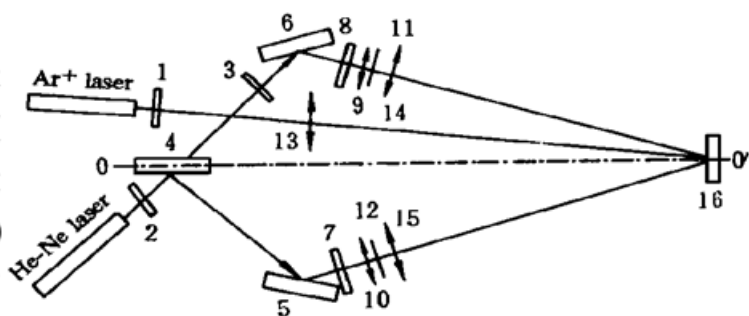


Fig. 1 Experimental setup of the multiple-hologram storage. 1, 2, and 3: shutters, 4: split beam mirror, 5 and 6: mirrors, 7 and 8: polarizers, 9 and 10: micro-lenses, 11 and 12: pin-hole, 13, 14, and 15: lens; 16: sample

### 3 结果与讨论

MO/PVA 薄膜材料用 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线预辐照后,可以用红光进行全息存贮,且为偏振敏感,称之为 Ar<sup>+</sup> 激光预辐照下的红光偏振存贮。甲基橙偶氮染料在 488.0 nm 光照射条件下,从稳定的反式(trans-)结构变成顺式(cis-)结构,即产生光异构<sup>[10, 11]</sup>。实验中选用 488.0 nm 线作为预辐照光,是因为所用的 MO/PVA 样品在 488.0 nm 线附近有较强的吸收(如图 2 所示),会产生有效的光异构反应。因而光照后,顺、反式分子数的比率将与光照前不同。实验表明,如果 MO/PVA 薄膜未经 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线预辐照,则不能直接用 632.8 nm 光存贮信息,而用 Ar<sup>+</sup> 激光 488.0 nm 线预辐照后,则可以用红光存贮信息。这可以说明顺式结构的甲基橙分子对红光有吸收。正交线偏振的 632.8 nm 光能够形成全息光栅,说明顺式分子对 632.8 nm 光偏振敏感。在聚合物基质中,顺式分子的寿命较长<sup>[12]</sup>,因此可以利用其长寿命的物理过程来进行多重光学存贮。

图 3 是在同一存贮区(面积为 0.07 cm<sup>2</sup>),用 488.0 nm 光辐照样品,通过旋转样品在同一光斑内记录的三重光栅衍射光斑的成像照片。实验上,在同一光斑内,已经实现了五重全息图像的存贮。同一光斑内,通过旋转样品可以进行多重图像存贮,其物理过程可进行如下解释:样品在 Ar<sup>+</sup> 激光器 488.0 nm 线辐照下,会发生有效的光异构反应<sup>[8, 13]</sup>如图 4 所示。即在基态的 MO 反式分子(S<sub>0</sub>),吸收一个能量为 2.54 eV 的光子跃迁到单重激发态(S<sub>1</sub>)。在

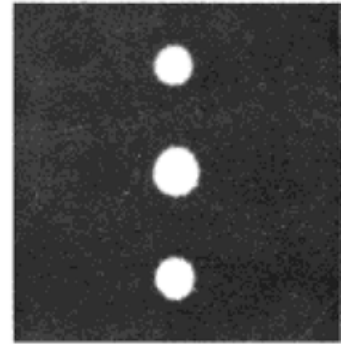
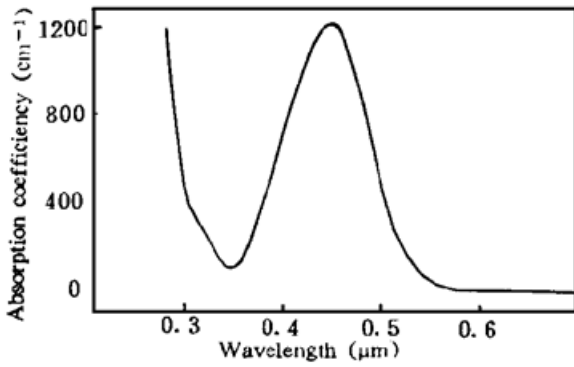


Fig. 2 Absorption coefficient of the MO/PVA thin film versus wavelength

Fig. 3 Photograph of the diffraction image of the three holograms at the same storage region

$S_1$  态经有效的隙间窜跃到达第一重激发态( $T_1$ )。由于 $T_1$ 能级是亚稳态能级,其寿命是秒的量级<sup>[6]</sup>,因而在连续光的照射下,可被激发到第二重激发态( $T_2$ ),因而在 $T_1$ 和 $T_2$ 态均可发生反式分子与顺式分子的相互转变<sup>[7]</sup>。随着辐照时间的增加,反式与顺式分子数的比率将发生变化,顺式分子数增多并将达到一个平衡值。由于 $T_2$ 的寿命是短的,高能态 $T_2$ 的分子很快退激到 $T_1$ 。因而光照停止后,在红光诱导下的顺式向反式的转变则是通过 $T_1$ 实现的。由于顺式分子在固体基质中具有较长的寿命,因而其不会很快回到稳定的反式状态。实验结果表明,MO/PVA 经  $Ar^+$  激光器 488.0 nm 线辐照 10 s 后、间隔 20 s 后,仍然能用 632.8 nm 光记录信息。可见 MO 顺式分子在 PVA 基质中具有长的寿命。由于顺式分子对 632.8 nm 光偏振敏感,这样在两束正交线偏振 632.8 nm 光作用下,一部分顺式分子的取向将被偏振调制,形成分子取向光栅。同时这部分顺式分子由于对红光的吸收而回到稳定的反式状态(图 4),但偏振调制的分子取向被保持。用红光存贮后将使得顺式与反式分子数比率发生改变,即顺式分子数减少。通过旋转样品,再次利用剩余的顺式分子数,在正交线偏振光作用下形成偏振调制的分子取向光栅。由于样品已旋转了一定角度,因而所形成的取向光栅的方向将不同,所以它们具有不同的衍射方向。由于顺式分子是不稳定的,随时间增加而有一部分顺式分子返回到反式状态,另一方面每次记录都将消耗顺式分子数,加速了顺式分子向反式分子的转变。当顺式分子数目较少,不足以形成有效的相位光栅时则不能存贮信息。实验上可分辨二重取向光栅衍射信号所对应样品的最小旋转角度为  $2^\circ$ 。由于顺式分子的数目和寿命有限,且每次记录都会消耗顺式分子数,因此并不可能在同一光斑内,通过旋转 90 次样品而存入 90 个信息。为了使得多重存贮中各取向光栅有较均匀的衍射效率,在三重存贮中,采用记录时间分别为 1s、2s 和 3s,获得了较好的效果,三个衍射光斑的亮度较均匀,其平均衍射效

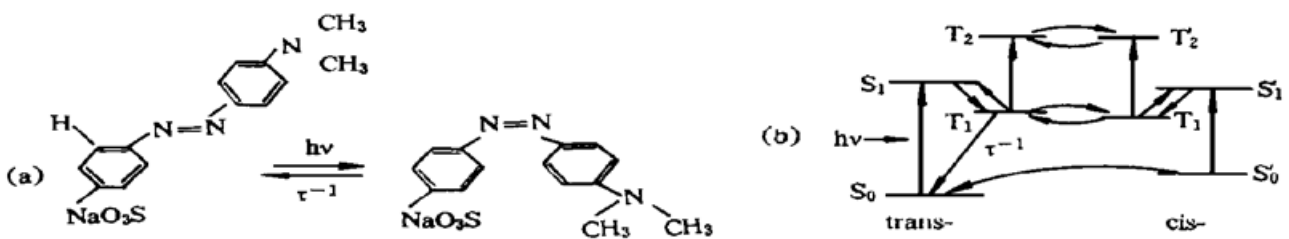


Fig. 4 Four energy level diagram of the methylo orange molecular in PVA matrix

率为 0.1%。在本实验的条件下,在同一光斑内,最多能够存入五个信息。在存贮过程中,部分顺式分子取向被偏振调制,并在 632.8 nm 光诱导下经  $T_1$  而回到稳定的反式状态,但偏振

调制的分子取向被保持。因而当旋转样品再次用红光存贮时,这部分已形成光栅的分子并不参加反应,而是剩余的顺式分子被偏振调制形成取向光栅,这些分子在回到反式状态时,由于其光栅矢量与前一个光栅不同,因而是可分辨的。就是说后一存贮过程对前一存贮过程并无大的影响。

为了进一步地说明多重全息的物理过程,分别测量了在一个存贮区内只存贮一个全息图和存贮三个全息图后其中任一光栅衍射效率与读出时间的关系,如图 5 所示。实验中,全息图由一束写入光再现,衍射信号由光电池接收,并用 X-Y 记录仪记录衍射信号与读出时间的关系。

从图 5 的曲线 a 可以看出,只存一个全息图,其光栅的衍射效率的读出的前 10 s 内快速下降,然后达到一个稳定值并长时间保持不变。两个物理机制能够解释该实验结果。第一,部分顺式分子在 632.8 nm 光诱导下将返回到反式状态,这些分子的取向将依赖于再现光的偏振方向,它们与已经形成光栅的分子的取向不同;第二,由于顺式分子是热不稳定的,由于热效应部分顺式分子将返回到反式状态,其分子的取向是随机的。这两个物理原因使得光栅衍射效率在 10 s 钟内快速下降。当大部分顺式分子已经返回到反式状态时,光栅衍射效率达到稳定值。这个稳定的衍射效率来自偏振调制的分子取向相位光栅,在完成了多重存贮后,大部分处于非平衡态的顺式分子,在正交 632.8 nm 线偏光的调制下返回到反式状态。在多重存贮中这些非平衡的顺式分子在 10 s 钟内得到了有效地利用,因而在完成了三重全息存贮后,其中任一光栅的衍射信号随读出时间有较小的改变,如图 5 的曲线 b 所示。多重存贮的全息图可用红光长时间再现,且用 Ar<sup>+</sup> 488.0 nm 激光可迅速擦除。其擦除的机制是由于 MO 反式分子对 488.0 nm 光有强的吸收,且由于该材料对偏振光敏感,因而光照区的 MO 分子在擦除光偏振方向上有强烈的吸收,其分子的取向将按擦除光偏振方向排列,因而原来的分子取向光栅将被破坏。有关光擦除速度与擦除强度的关系已在文献[9]中给出。

综上所述,本文报道了 MO/PVA 材料在 Ar<sup>+</sup> 488.0 nm 光的预辐照下,632.8 nm 光为记录光的多重全息存贮的实验结果,探讨了多重存贮的物理机制,作者认为这一现象的机理还需要进行较深入的研究。

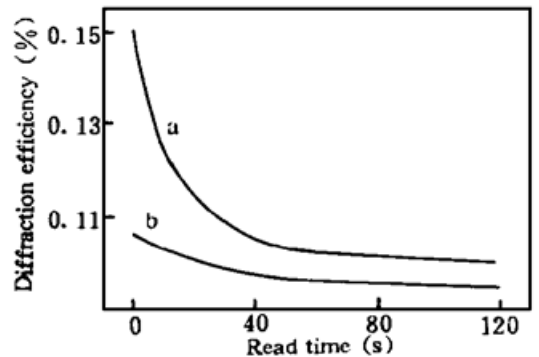


Fig. 5 Diffraction efficiency versus readout time for only one hologram (curve a) and for three holograms (curve b) at the same storage region

## 参 考 文 献

- [1] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, Polarization holography. 1. A new high efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23) : 4309~ 4312
- [2] J. J. A. Couture, R. A. Lessard, Modulation transfer function measurements for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recoding material. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(16) : 3368~ 3374
- [3] L. Nikolova, T. Todorov, Diffraction efficiency and selectivity of polarization holographic recording. *Opt. Acta.*, 1984, **31**(5) : 579~ 588
- [4] J. J. A. Couture, Polarization holographic characterization of organic azo dyes/PVA for real time applications. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20) : 2858~ 2868

- [5] I. V. Tomov, B. Vanwonderghem, A. S. Dvornikov *et al.*, Degenerate four-wave mixing in azo-dye-doped polymer films. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1991, **8**(7) : 1477~ 1482
- [6] Haosheng Fei, Zhenqian Wei, Pengfei Wu *et al.*, Biphoton holographic storage in Methyl orange and Ethyl orange dyes. *Opt. Lett.*, 1994, **19**(6) : 411~ 413
- [7] Yichun Liu, Haiyu Wang, Mingzhen Tian *et al.*, The effect of photon-gated intensity on red light polarized holographic storage for MO/PVA films. *Proc. SPIE*, 1995, **2405** : 148~ 154
- [8] Tizhi Huang, K. H. Wagner, Photoanisotropic incoherent-to-coherent optical conversion. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(11) : 1888~ 1900
- [9] Yichun Liu, Haiyu Wang, Mingzhen Tian *et al.*, Multiple-hologram storage for thin layers of methyl orange dyes in polyvinyl alcohol materices. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(13) : 1495~ 1497
- [10] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, New York, Wiley-Interscience, 1985 : 110~ 215
- [11] C. R. Noller, *Chemistry of Organic Compounds*, Saunders, Philadelphia, PA, 1957 : 663
- [12] G. Smets, Photochromic phenomena in the solid phase. *Adv. Polym. Sci.*, 1983, **50**(1) : 17~ 44
- [13] C. M. Verber, R. E. Schwerzel, P. J. Perry *et al.*, Holographic recording materials development. *NTIS Rep.*, N76~ 23544, Battelle Memorial Laboratories, Columbus, Ohio, 1976

## Red Light Multiple-Hologram Storage in Thin Layers of Methyl Orange Dyes Doped Polyvinyl Alcohol Materices Pre-Irradiated by the 488.0 nm Line of an Ar-Ion Laser

Liu Yichun<sup>1, 2</sup>    Wang Haiyu<sup>2</sup>    Tian Mingzhen<sup>2</sup>    Lin Jiulin<sup>2</sup>  
 Kong Xianggui<sup>3</sup>    Huang Shihua<sup>3</sup>    Yu Jiaqi<sup>3</sup>

1, *Institute of Theoretical Physics, Northeast Normal University, Changchun 130024*  
 2, *Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*  
 3, *The Open Laboratory of Excited State Process, Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021*

(Received 15 January 1996; revised 16 December 1996)

**Abstract** We realized hologram storage within 0.07 cm<sup>2</sup> light spot in thin layers of polyvinyl alcohol (PVA) matrices doped with methyl orange dyes (MO), pre-irradiated by the 488.0 nm line of an Ar-ion laser using two orthogonal linear polarized 632.8 nm light beams. By rotating sample, multi-hologram storage was achieved. By controlling writing time, three-hologram images have been recorded in the same light spot. The mechanism of the multiple-hologram storage in MO/PVA thin film was discussed using a four energy-level model of MO molecular in PVA materices.

**Key words** methyl orange, polyvinyl alcohol (PVA) thin film, multiple-hologram storage.