

# 推拉型有机材料的多重存储特性研究\*

魏振乾 朱新羽 戴振庭 费浩生 杨延强 杨庆鑫 孙桂娟  
(吉林大学物理系, 长春 130023)

**摘 要** 将新合成的推拉型偶氮化合物掺入 PMMA 中制成薄膜器件, 研究了该器件的多重存储特性, 实现了三重存储摄影记录及三重存储光电时间状态观测, 研究了多重存储的竞争现象。给出了多重存储有关现象的机理解释。

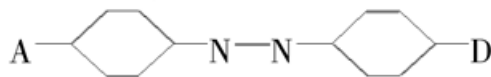
**关键词** 偶氮化合物, 多重存储, 竞争。

## 1 引 言

非线性光学技术的广泛应用, 促进人们不断探索新的高效非线性光学材料。尤其是偶氮类材料, 由于其特有的优点而更受人们注意<sup>[1-3]</sup>。由于光计算、光信息处理等的实际应用使人们对可重复使用的低功率存储器件材料及其性能研究极为关注<sup>[4-6]</sup>。人们不仅关注单一信息的存储显示, 也更注意发挥光的并行处理的优点, 开展多重信息同时存储显示的研究。本文介绍利用新合成的推拉型偶氮化合物进行的多重光存储的有关研究工作。

## 2 样品的结构及光谱特性

本文实验中所用的推拉型偶氮有机材料的结构式及吸收光谱见图 1。实验已表明, 该材料有较好的非线性光学特性。通过 Z 扫描等测定, 该材料的非线性系数可达  $\chi^{(3)} \approx 1.5 \times 10^{-3} \text{ esu}^{[7]}$ 。因为此样品为推拉型偶氮材料, 结构式中简单表示为



由于是掺杂在聚甲基丙烯酸甲脂中, 所以文中简称此材料为 AD-PMMA 材料。实验时将此材料制成薄膜样品<sup>[7]</sup>。

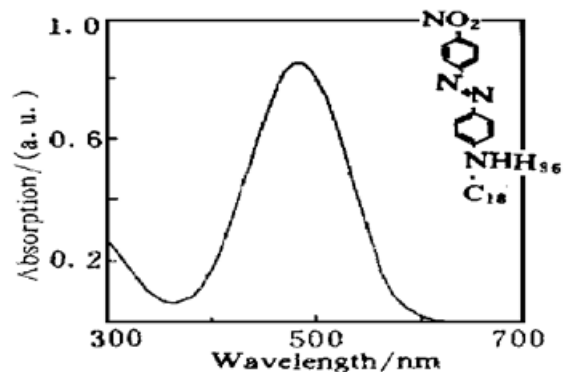


Fig. 1 Absorption spectrum of push-pull azobenzene compound. The molecular structure is shown in the insert

## 3 实验装置和原理

实验装置示于图 2。

\* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1997-05-26; 收到修改稿日期: 1997-11-24

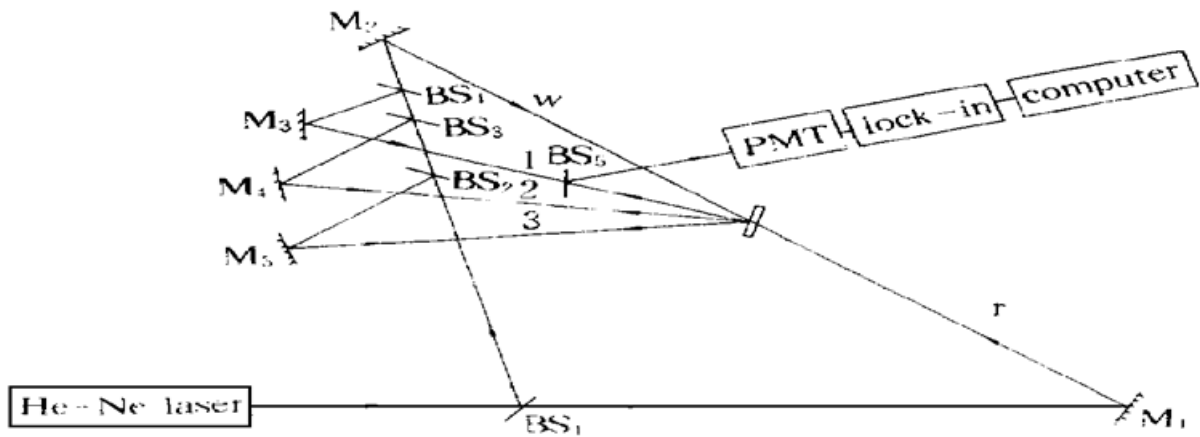


Fig. 2 Experimental setup of multiple storage

从原理分析可知, 图 2 中  $r$ 、 $w$  为对打光束, 而光束 1、2、3 可看作是探测光束, 则由  $r$ 、 $w$ 、1 为例的三光束构成的光路即可看出, 这是典型的简并四波混频系统(DFWM)。按简并四波混频理论可知, 当入射光是频率相同的平面单色波, 且均为线偏振光, 则光波场表示为:

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

调整设置, 使之满足动量守恒和相位匹配条件, 则可获得产生信号光波  $E_4$ , 其三阶非线性电极化强度为

$$P_4^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)} A_1 A_2 A_3^* \exp [i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \quad (2)$$

理论已证明由上式表示的  $P_4^{(3)}$  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相位其轭。从(2)式可以看出, 简并四波混频也是一个实时存储系统, 只有当  $r$ 、 $w$ 、1 三束光皆存在时, 才能产生与探测波传播方向相反的  $P_4^{(3)}$  辐射, 所以此简并四波混频装置提供了产生实时信号的可能性, 但是否能够实现, 则要取决于所用样品是否具有良好的非线性特性。从图 2 看出, 此时不仅有  $r$ 、 $w$ 、1, 而且现在还同时存在  $r$ 、 $w$ 、2,  $r$ 、 $w$ 、3 各光路, 所以这时系统实现的是多重(三重)实时存储。可称这种方式为同址同时多重存储。

用 AD-PMMA 膜片样品不仅可以实现多重实时存储, 而且可以进行多重短时和较长时间永久存储。对几秒、几分的短时存储和几天的多重存储, 不仅可以用简并四波混频光路, 而且也可以用一般的全息存储光路。即实验上用图 2 的相同装置, 只要挡住取读光束  $r$  进行多重存储, 存储一段时间后, 则可通过取读光束获得存储的信息。用现装置在全息状态下可获得可见的实像。

## 4 实验结果及存储机制分析

为获得良好的多重存储效果, 具体装置元件选择和调整都要求比较严格。选择各分束元件, 调整强度关系及控制一定的角度, 以获得强度相差不太大的各路信号。

通过两种装置研究了 AD-PMMA 的多重存储特性。第一种装置就是图 2 中所示的同址同时多重存储实验装置。以此装置也可以实现同址短时多重存储和同址长时(永久)多重存储。这种同址同时(短时, 长时)多重存储, 是靠多元件各自构成光路以投射在存储样品材料的同一地址, 只是 1、2、3 光束与  $r$ 、 $w$  夹角稍有变化而成各重存储, 所以这是真正严格的同址多重存储。实际上, 如果设置更多的重次, 实验太复杂, 不易进行元件调整, 所以本文以三重光点信息为主进行多重存储实验研究。为了确认三重存储是否可以同时实时和同时永久存

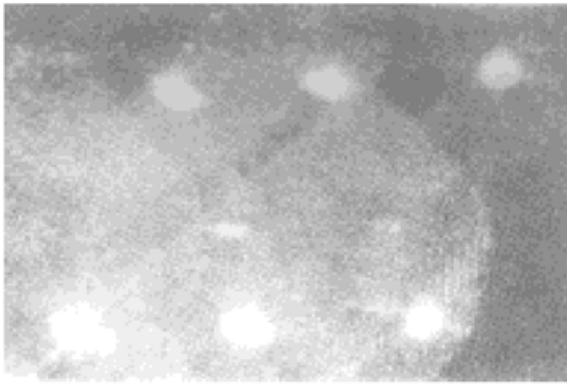


Fig. 3 Photograph of triple storage. (a) Real-time storage (lower), (b) Long-time storage (upper)

储, 将图 2 装置改装成可以摄影记录的实验装置, 即图 2 的各重存储中都有取样片, 使它们的信号投射到相机的同一底片上。不需要透镜成像可直接获得成像光点。将三重光路同时打开, 成三路简并四波混频实时光路。图 3 下面光点为实时信号曝光 40 秒的照片, 三个光点的同时存在, 证实了三重实时存储已经实现。

作者已经获得了三重永久存储信息, 即在实时存储之后之永久存储照片。挡住写入光束  $w$  等, 只有取读光束  $r$  读取存储信号, 其结果如图 3 上面的三个光点所示。从两张照片比较可以看出, 由于多重永久存储拍摄时挡住了各写入光束  $w$  和 1、2、3, 故杂散光明显减少。

光束的永久存储状态与光束间偏振状态的相互关系有关。在一光路中放入  $\lambda/2$  波片, 使其偏振方向旋转  $90^\circ$ , 信号强度随时间的变化会发生一些改变。但摄谱记录很难观察到这种变化, 而用光电记录图可看出其稍有变化。如采用  $\lambda/4$  波片, 用圆偏振光进行多重存储, 则时间状态变化较明显。实时信号将更快地过渡到永久存储状态。

在图 2 装置上, 实验中用的各光路的挡板在图中没有画出; 本文对多重存储几种状态的研究, 都是从光路 1 中取出信号的。

调整光路及接收信号处理系统灵敏度等, 实时和永久信号都可以看到。首先测量实时信号, 图 4(a) 为单重状态, 类似地相继打开光路 2 可得到图 4(b), 打开光路 3 可得到图 4(c)。测量了有二重存储, 三重存储时, 存储状态光路 1 的实时影响变化。图中条件为: 8 秒开始实时存储, 40 秒关断写光束, 因此, 8~40 秒为多重实时存储, 而 40 秒以后为多重永久存储变化情况。永久存储起始下降, 直到一个相对稳定的值。这个永久存储状态, 经作者连续观测, 可达几小时仍有信号, 断续观测可达几天。具体情况与存放的条件、温度状况有关。

在多重存储研究中, 也发现 AD-PMMA 存储信号的形成有一个相应的时间过程, 可以用先读后写观看时间过程, 其结果和实时观测的信号相似。这说明先读后写的状况与实时存储观测, 都是同时从四波混频作用时开始存储, 有建立信号的相应时间过程。无论是单重存储还是多重存储, 信号的从无到有是一个较快的时间过程(毫秒量级甚至更短)。但是信号由小到大, 则需时间较长, 要达到一个稳定状态则需要的时间更长。

另一种多重存储方式是: 仅用图 2 中的一重存储光路(其它 2、3 存储光路撤掉)。多重存

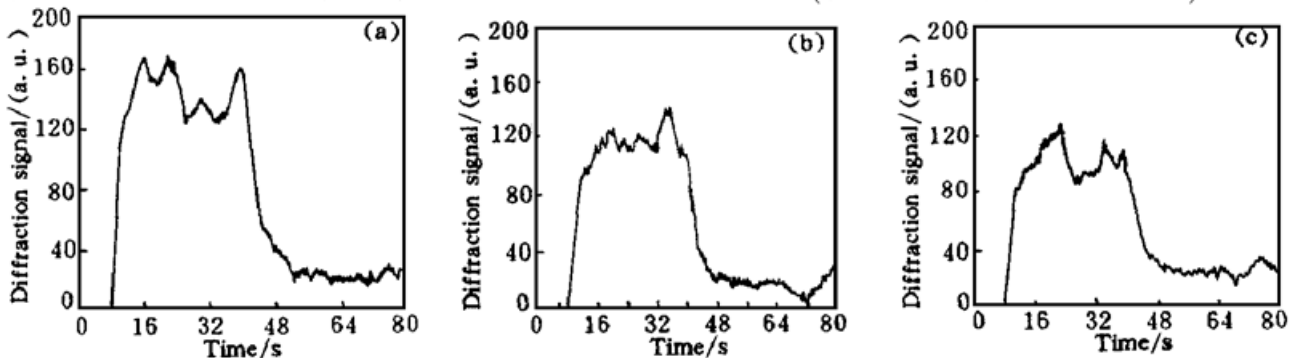


Fig. 4 Evolution of He-Ne multiple storage long-time signals. (a) Only single storage, (b) Double storage, (c) Triple storage

储是通过旋转样品(保持定轴,以保持存储位置不变)的来实现。实验结果表明,二重存储信息最小可分辨的样品旋转角度约为 $2^\circ$ 。“同址”不同时记录这种多重存储方式,称之为“同址不同时顺序多重存储”,但这里“同址”是不严格的,虽然实验上尽量保持共轴,以保证存储材料样品上的存储位置不变,但因各次分别顺序旋转角度已经达10多度,则一定意义上各重存储不可能在一个严格的同址状态。用这种“同址不同时顺序多重存储”方法,结果表明已观测到的多重图像可达6重。实验中各重信息效率一般以一重最强,有逐步减弱的趋势。

为研究AD-PMMA材料的全息存储状态,作者也进行了先写后读的实验,这时起始显然就是一般光束全息存储,在存储一段时间后,关掉、再开启取读光束读取信息,其结果如图5所示。

从上面一系列的实验结果可以看到:1)多重实时信号要比多重永久存储信号强,因为实时信号是由简并四波混频信号加永久信号叠加而成,所以在图4中关断写入光束的永久存储信号,较之实时信号有明显的下降。实时信号状态,由于影响因素较多,所以相对波动比较大,而永久存储,由于只有单一的取读光束,故存储信号相对比较稳定。2)多重实时存储观测只能通过简并四波混频,而永久存储既可以通过简并四波混频实现,也可以单纯依靠全息光路实现,这从图5的形成过程可以证实这一点。单纯全息的信号通常比实时信号要小一些。(3)永久存储的时间状态,既可以存储几秒,几分,也可以存储几小时、几天,这从摄影、光电的记录介绍中都可看到,持续读取信号可达几个小时:断续读取信号,即每天监看一下,可以看到此AD-PMMA材料可存储7天左右,甚至更长。这与薄膜的存放条件有关,暗置、室温较低有利于长时存储。4)实验研究表明,用同一AD-PMMA膜片,可反复写入擦除上千次,性能无明显改变。

除此以外,还必须提到一个多重存储的重要现象:多重存储之间的竞争。改变实验条件,将单重,二重,三重存储信号顺序画在一张图上,则结果如图6所示。从图6及从图4中可以看到,仅单重存储时信号最强,二重存储信号变弱,而三重存储信号更弱。这与AD-PMMA材料的存储机理有关。存储机理的主要机理是AD-PMMA中AD材料的AZO分子的顺反异构变化。另一方面是光致电极化造成的分子光致取向。所以存储是一种分子的行为,分子在AD-PMMA材料中有一个确定的分子聚集密度。仅单重存储时,在存储区内的全部分子皆是其可利用的分子;而二重存储时,可利用分子则有部分被二重存储利用,使存在的单重存储可利用分子减少;而三重存储时则减少的更多,故使监测之单重存储信号变得更弱。这即是多重存储之间的竞争。分析表明,存储信息的衰减机制,除了与AZO分子的顺反异构状态和

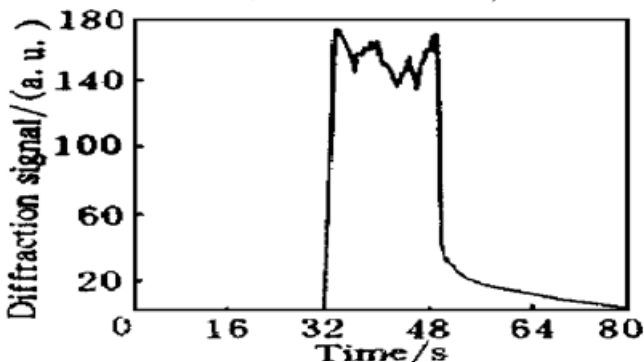


Fig. 5 Evolution of first writing then reading storage signal

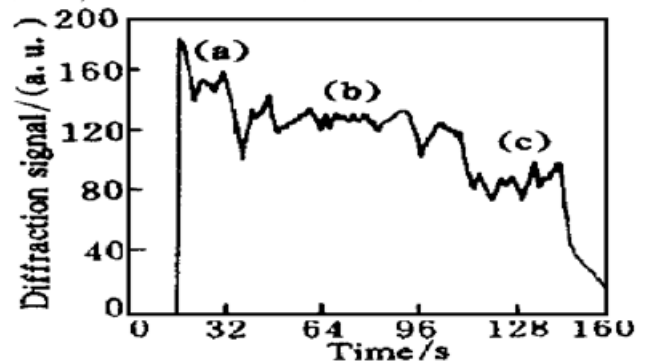


Fig. 6 Evolution of single (a), double (b), triple (c) storage signal

不同偏振光方向的光照,与光致电极化取向有关外,也与多重存储的相互竞争衰减有关。因而,虽然采取多重存储可增加存储密度,但因为多重存储间竞争之故,实际上重数也不能太多。尽管如此,多重存储方法仍不失为是增加存储密度的一个有效途径。

此工作中使用的 AD-PMMA 样品是中国科学院感光所的沈玉全、傅兴发、邱玲等同志合成的,在此向他们深表感谢。

### 参 考 文 献

- [1] P. Rochon, S. Gosselin, A. Natansohn *et al.*. Optically induced and erased birefringence and dichroism in azobenzene polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1) : 4~ 5
- [2] 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~ 1485
- [3] J. J. A. Couture. Polarization holographic characterization of organic azo dyes/PVA films for real time applications. *Appl. Opt.*, 1991, **30**(20) : 2858~ 2866
- [4] S. Kobayashi, K. Iwasaki, H. 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
- [5] R. C. Hoffman, R. S. Potember. Organometallic materials for erasable optical storage. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(7) : 1417~ 1421
- [6] D. A. Parthenopoulos, P. M. Rentzepis. Two-photon volume information storage in doped polymer systems. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(11) : 5814~ 5818
- [7] 魏振乾, 费浩生, 鲍信生等. 推拉型有机化合物的非线性特性研究. 红外与毫米波学报, 1995, **14**(4) : 310~ 316
- [8] 魏振乾, 费浩生, 鲍信生等. 推拉型偶氮化合物的存储特性研究. 光学学报, 1995, **15**(10) : 1394~ 1398

## Study of Multiple Storage Characters of Push-Pull Organic Materials

Wei Zhenqian    Dai Zhenting    Zhu Xinyu    Fei Haosheng

Yang Yanqiang    Yang Qingxin    Sun Guijuan

(Physics Department, Jilin University, Changchun 130023)

(Received 26 May 1997; revised 24 November 1997)

**Abstract** A new synthesized push-pull azobenzene compound was doped in PMMA film, its multiple storage characterization was studied, and the photograph recording of triple storage as well as observation of photoelectric storage time situation were performed; the competition recording among multiple storage was studied. The mechanism of relation phenomena of multiple storage is explained.

**Key words** azobenzene compound, multiple storage, competition.