

文章编号: 0253-2239(2010)s100108

掺杂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的抗缩皱光聚物 全息特性研究

王龙阁 赵磊 王艳 黄明举

(河南大学光电信息材料与器件河南省重点学科开放实验室, 河南 开封 475004)

摘要 为了降低光致聚合物材料的缩皱, 制备了一种掺杂 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的光聚物材料, 并研究了该材料的全息存储特性。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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒后, 材料的缩皱率由 3.2% 降为 1.6%, 衍射效率从 75% 提高至 89%, 折射率调制度最高可达 2.24×10^{-3} ; 在制备的样品中进行了模拟图像存储, 再现图像仍然清晰。说明在光致聚合物中掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒, 有助于提高材料的全息特性。

关键词 衍射; 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/AOS201030.s100108

Holographic Characteristics of a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ Nanoparticle Dispersed Photopolymer with Reduced Volume Shrinkage

Wang Longge Zhao Lei Wang Yan Huang Mingju

(Key Laboratory of Optical Information Materials and Devices of Henan Province, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

Abstract In order to reduce the shrinkage properties of photopolymer material, a photopolymer doped with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles is fabricated. By using methylene blue trihydrate as photosensitizer, this material is exposed with laser of 647-nm wavelength. The experimental results show that the shrinkage decreases from 3.2% to 1.6% and the diffraction efficiency increases from 75% to 89% and the maximum refractive index modulation reaches 2.24×10^{-3} when the photopolymer is doped with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticle. The analog image is stored in the material and the reconstructed hologram is still clear. All of the results demonstrate that the incorporation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles can improve the holographic characteristics of photopolymer material.

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

OCIS codes 050.0050; 090.0090; 210.0210

1 引 言

全息术的应用很广泛, 如在全息存储、全息防伪、全息艺术、全息传感器、全息电光转换器和全息光学器件等方面。全息记录材料是影响全息术发展的关键因素之一。现有的全息记录材料主要有银盐材料、重铬酸盐明胶、光致抗蚀剂、光折变晶体和光致聚合物等。每种材料都有其特有的性质, 并有适

合其应用的领域。例如银盐材料具有很高的曝光灵敏度 and 空间分辨率, 更适合于全息艺术领域; 但该材料需要湿化处理, 因此不适合用于全息存储^[1,2]。光致聚合物材料具有高的衍射效率、高的曝光灵敏度、高的空间分辨率、易成厚膜和可以实时记录等优点^[3,4], 有望覆盖全息应用的各个领域。但光致聚合物在曝光过程中出现的材料缩皱现象, 致使其至今未

收稿日期: 2010-08-20; 收到修改稿日期: 2010-10-26

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

被大规模地生产和使用^[5,6]。2002年 Tomita 等^[7,8]在甲基丙烯酸盐聚合物体系中掺入 TiO₂, SiO₂ 等无机纳米粒子,很好地抑制了光致聚合物材料在曝光过程中出现的缩皱现象。虽然 TiO₂, SiO₂ 的制作工艺成熟,但其易于团聚,必须进行表面修饰处理,否则在聚合物中不能均匀分散,会影响光栅的形成,造成衍射效率低下,散射噪声增加。我们所用 Mg(OH)₂ 纳米颗粒采用反沉淀法制备,使制备过程中生成的沉淀微粒始终带有相同的电荷,可以有效地防止沉淀微粒间的凝集。具有不需要表面改性处理、亲水性好和分散性好等优点。另外,在众多的光致聚合物体系中,丙烯酰胺体系的光聚物具有毒副作用小、价格低廉和制备简单等优点,是光致聚合物中最常用到的体系。本文在该体系的光致聚合物中掺入 Mg(OH)₂ 纳米颗粒,不仅很大程度地降低了材料的缩皱率,而且材料的衍射效率也有一定程度的提高。

2 实 验

2.1 样品的制备

本文所用光致聚合物材料是以亚甲基蓝(MB)

表 1 不同聚合物混合溶液中的各组分浓度(mol/L)

Table 1 Concentration of the compositions in different photopolymer solutions (mol /L)

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
AA	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
TEA	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
Mg(OH) ₂	0.78×10 ⁻³	1.55×10 ⁻³	3.10×10 ⁻³	6.20×10 ⁻³	9.30×10 ⁻³	0

2.2 实验装置

实验采用透射式光路记录非倾斜光栅,如图 1 所示。图中 M 是反射镜,BS 是渐变分束器,SH 是快门,PM 是功率计。记录光波长为 647 nm,样品曝光强度为 100 mW/cm²,空间分辨率为 2185 lp/mm,参

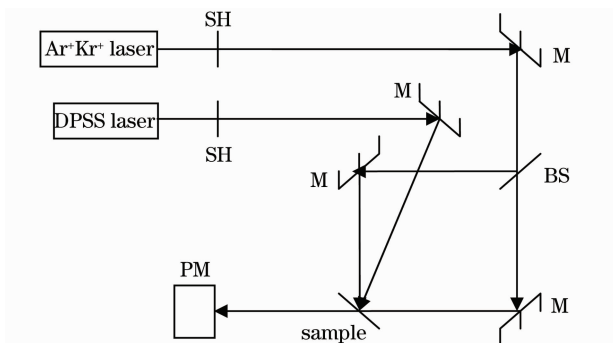


图 1 衍射效率实验装置

Fig. 1 Experimental device for diffraction efficiency

作为光敏剂,聚乙烯醇(PVA)作为粘结剂(折射率为 1.49),丙烯酰胺(AA)、亚甲基双丙烯酰胺(BAA)作为单体(混合折射率约为 1.47),三乙醇胺(TEA)作为引发剂。所掺 Mg(OH)₂ 纳米颗粒平均粒径为 25 nm,折射率为 1.58。制备过程如下:

暗室中,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%,加热并搅拌至无色透明状态。将 Mg(OH)₂ 纳米颗粒加入到去离子水中搅拌,分散均匀后,加入 BAA, AA, TEA,搅拌均匀。之后将上述两种溶液混合在一起,再加入适量的 MB 溶液,混合均匀后即成为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,各组分所占摩尔百分比如表 1 所示。其中为了研究 Mg(OH)₂ 纳米颗粒浓度(本文中的浓度均指物质的量浓度)对材料全息性能的影响,制备了 6 种不同 Mg(OH)₂ 纳米颗粒浓度的样品,而样品中其它组分浓度已经过优化。

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,所以为了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。

测量布拉格偏移所用光路如图 2 所示。图中 L

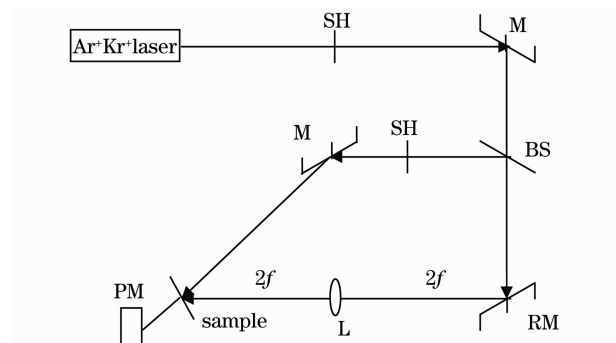


图 2 布拉格偏移实验装置

Fig. 2 Experimental device for Bragg mismatch

是焦距为 f 的傅里叶透镜, RM 是振镜; 记录时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, 样品曝光强度为 100 mW/cm^2 , 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 记录一次衍射光强度。

3 结果与讨论

3.1 样品的吸收谱

图 3 是用紫外-可见-近红外分光光度计测量的样品 S₂ 和 S₆ 的吸收光谱。从图中可以看出, 掺入 Mg(OH)₂ 纳米颗粒后, 样品的吸收光谱中没有新的吸收峰出现, 表明 Mg(OH)₂ 纳米颗粒不与聚合物中的其它化学成分发生化学反应, 没有生成新的物质。两样品的最大吸收峰位都在 666 nm 处, 因此可用氩氦离子激光器激发的 647 nm 的光束对其进行曝光实验。

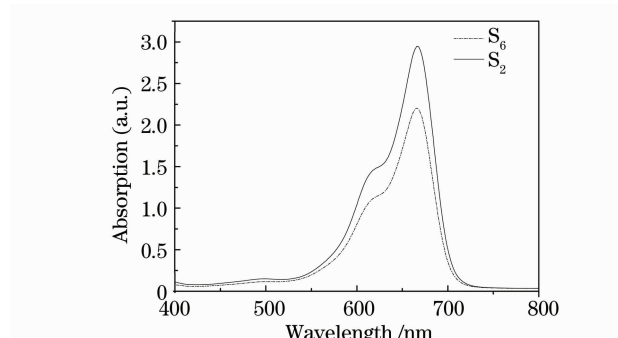


图 3 聚合物膜吸收谱

Fig. 3 Absorption spectrum of the photopolymer film

3.2 Mg(OH)₂ 纳米颗粒的浓度对衍射效率的影响

全息记录时, 物光和参考光发生干涉形成干涉条纹。在条纹亮区, 单体发生聚合, 浓度减小, 暗区单体不断向亮区扩散。单体的聚合消耗打破了单体和纳米颗粒之间的热力学平衡。根据热力学平衡条件, 有

$$M_1(a, t_1)/M_2(a, t_1) = M_1(b, t_2)/M_2(b, t_2) = c$$

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, c 是一个常量^[9], 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。这种不平衡使亮区的纳米颗粒被迫排入暗区, 直至单体耗尽。这样, 就形成了亮区是聚合单体暗区是 Mg(OH)₂ 纳米颗粒的折射率调制的相位型光栅^[10]。

衍射效率 η 是表征全息存储材料的主要参数之一, 尤其对于体全息存储, 不仅直接影响信息页面重

构时的亮度, 还决定在单位体积中可以存储的页面数目。可以根据下式计算衍射效率:

$$\eta = \frac{I_{+1}}{I_0 + I_{+1}}, \quad (1)$$

式中 I_{+1} 为一级衍射光强度, I_0 为透射光强度^[8], 这样, 由于材料本身原因造成的散射和吸收就被排除。

图 4 和图 5 分别是样品 S₁ ~ S₆ 的实时衍射效率和折射率调制度。从图 4 可以看出, 样品 S₆, 即不掺 Mg(OH)₂ 纳米颗粒的样品, 最大衍射效率约为 75%。当样品中 Mg(OH)₂ 浓度逐渐增加时, 样品的衍射效率也逐渐增加; Mg(OH)₂ 浓度达到 $1.55 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 样品的衍射效率最高, 可达 89%; 但是继续增加纳米粒子的浓度时, 样品的衍射效率明显下降, Suzuki 等^[7] 也有类似报道。之所以会出现这种现象, 是因为当样品中的 Mg(OH)₂ 纳米颗粒浓度适量时, 在曝光过程中, 单体向亮区扩散, 纳米颗粒被迫排入暗区, 形成亮区是聚合物、暗区是纳米颗粒的折射率调制型光栅。而 Mg(OH)₂ 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, 因此由公式

$$\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta \arcsin \sqrt{\eta}}{\pi d}, \quad (2)$$

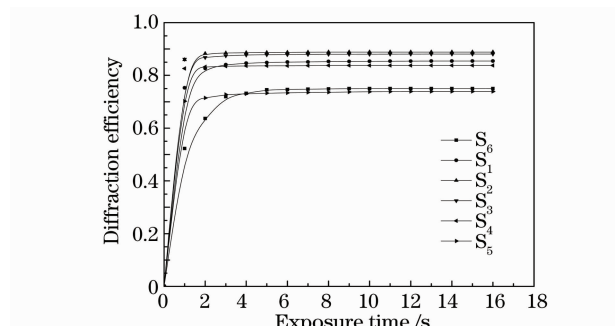


图 4 样品 S₁ ~ S₆ 的实时衍射效率

Fig. 4 Real-time diffraction efficiencies of samples S₁ ~ S₆

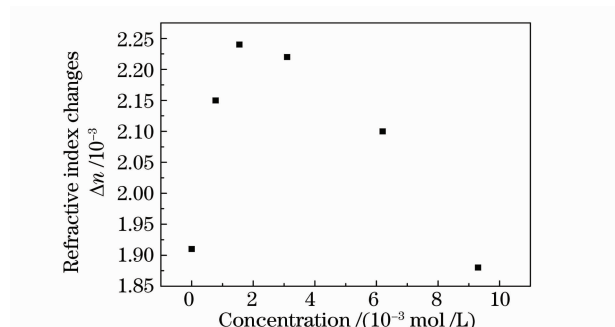


图 5 样品 S₁ ~ S₆ 的最大折射率调制度

Fig. 5 Maximum refractive index modulations of samples S₁ ~ S₆

式中 λ 为读出光波长, θ 为布拉格角, η 为样品的衍射效率, d 为样品厚度, Δn 为样品的折射率调制度^[11]可知,掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的样品衍射效率高 S_0 样品的衍射效率。由于纳米材料容易发生团聚,随着聚合物中纳米颗粒浓度的增加,发生团聚的几率越大,而团聚体越大,就越易阻碍单体向亮区扩散,从而影响单体聚合,使样品的衍射效率下降。另外,样品的衍射效率达到最大之后没有降低,说明样品中所记录的衍射光栅状态稳定,没有出现明显的噪音光栅。这意味着再现的图像信息会随着曝光时间的增加越来越清晰,最终趋于稳定。

3.3 对布拉格偏移的影响

两相干光束在记录介质内发生干涉,形成三维光栅,再现时,只有满足布拉格定律,衍射光的强度才能够最大;否则,将导致衍射效率明显降低。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^[12]。引起布拉格偏移的原因是非常复杂的,有材料自身的因素,也有在记录过程中记录条件的因素,但主要是曝光过程中材料的缩皱引起的^[13,14]。

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 S_0 为根据耦合波理论计算得出的该光致聚合材料的角度选择理论曲线^[15]。首先,从图中可以看出,样品 S_0 的布拉格偏移为 0.16° , S_2 的布拉格偏移为 0.08° 。由公式

$$\sigma = 1 - \frac{\tan \phi_1}{\tan \phi_2}, \quad (3)$$

式中 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^[16]可知,样品 S_0 的缩皱率为 3.2% , S_2 的缩皱率为 1.6% ,掺入纳米颗粒后材料的缩皱率明显降低,与相关文献^[10]的报导一致。这是因为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

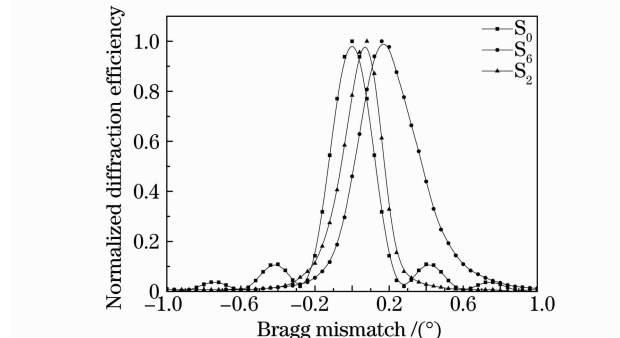


图6 样品的角度选择曲线

Fig. 6 Angular selectivity curves of samples

链紧密的结合在一起,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^[17];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降低。另一方面,从图中可以看出,样品 S_2 在原布拉格角度(图中的 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 95.6% ,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。

3.4 纳米粒子浓度与样品散射损失的关系

记录介质中的缺陷和杂质会散射入射光,在信息再现时形成散射噪声。散射不仅会消耗记录光的能量,降低有用信息的记录强度和再现图像的光强,严重时还会影响存储图像的质量。散射损失定义为总的入射光强度减去一级衍射光强度、透射光强度和玻璃的吸收部分(约为入射光强度的 $3\% \sim 5\%$)。

图7是样品在曝光过程中散射损失与样品中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒浓度的关系曲线。从图中可以看出,不掺 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的样品散射损失为 5.24% ,随着纳米粒子浓度的增加,样品的散射损失逐渐增大。这说明样品中纳米粒子浓度越大,纳米粒子散射的光束就越多,记录时样品中就越易形成噪声光栅。根据瑞利散射公式

$$I = \frac{24\pi^3 NV^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right) I_0, \quad (4)$$

样品的散射损失与单位体积内纳米颗粒的数量成正比,即与样品中的纳米颗粒浓度成正比例关系,实验结果与其基本吻合。式中 N 是单位体积中的粒子数, V 是单个粒子的体积, λ 是入射光波长, n_1, n_2 分别是分散相和分散介质的折射率, I_0 是入射光强度, I 是散射光强度。

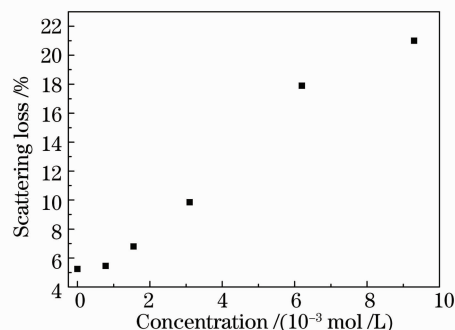


图7 样品的散射损失与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒浓度的关系曲线

Fig. 7 Scattering loss versus nanoparticle concentration

4 全息存储实验

实验所用光路如图 8 所示,其中 L_1, L_2 是空间滤波扩束系统,将物光束进行扩束; L_3, L_4 是焦距为 f 的傅里叶透镜,组成了体全息傅里叶变换存储的

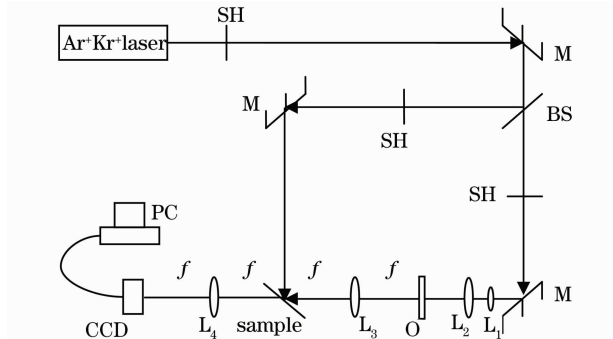


图 8 全息存储实验装置

Fig. 8 Experimental setup of the holographic storage

$4f$ 系统;O 是待存储的物体;CCD 是电荷耦合器件摄像机,与计算机 PC 相连。记录光和读出光波长均为 647 nm ,样品曝光强度为 100 mW/cm^2 。

具体实验过程是:记录时,把物体放在 $4f$ 系统的输入面上,光聚物膜样品放在频谱面上,CCD 放在输出面上。物光与参考光在样品上形成干涉条纹,记录了物体的全部信息。读出时,关闭物光,用参考光照射样品,原物图像即可再现到 CCD 的接收面上,用 CCD 拍摄把再现图像输入到计算机中。

实验结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,两种样品的再现图像都比较清晰,但样品 S_2 的再现图像与样品 S_6 的再现图像相比,散射造成的噪声光斑比较多。可见, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的加入,虽然提高了材料的衍射效率,降低了材料的缩皱率,但噪声也有所增加。这与上面分析的纳米粒子的加入增加了样品的散射损失是一致的。

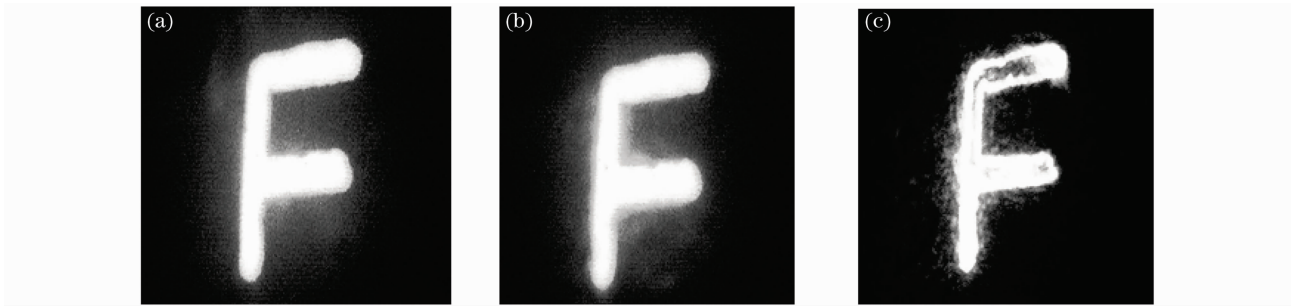


图 9 全息存储实验结果。(a)原始图像,(b)样品 S_6 衍射再现图像,(c)样品 S_2 衍射再现图像

Fig. 9 Experimental results of holographic storage. (a) Original image, (b) reconstruction image of sample S_6 , (c) reconstruction image of sample S_2

5 结 论

实验表明,在 PVA/AA 体系的光致聚合物中掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒后,材料的衍射效率从 75% 提高至 88.9% ,折射率调制度从 1.91×10^{-3} 增至 2.24×10^{-3} ,布拉格偏移从 0.16° 降至 0.08° 。在所制样品中进行了模拟图像全息存储,图像比较清晰,但掺入 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒样品的再现图像与不掺样品的再现图像相比,散射造成的噪声光斑有所增多。可见, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米颗粒的掺入,在改善材料全息特性的同时,也引入了部分噪声光斑。

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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品。

参 考 文 献

- Izabela Naydenova, Vincent Toal. *Orderde Porous Solids* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2009. 559~589
- Guo Ruhai, Guo Jin, Guo Lihong *et al.*. Analysis on performance of two-color holographic storage based on $\text{Fe}:\text{Mn}:\text{LiNbO}_3$ crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3328~3332
- 郭汝海, 郭 劲, 郭立红等. 双掺杂 $\text{Fe}:\text{Mn}:\text{LiNbO}_3$ 晶体双色全息存储性能分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3328~3332
- 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
- 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
- P. Trochtchanovitch, N. Kostrov, E. Goulanian. Method of characterization of effective shrinkage in reflection holograms[J]. *Opt. Engng.*, 2004, **43**(5): 1160~1168
- Shun-Der Wu, Elias N. Glytsis. Characteristics of dupont photopolymers for slanter holographic grating formations[J]. *JOSA B*, 2004, **21**(10): 1722~1731
- N. Naoaki Suzuki, Yasuo Tomita, Takashi Kojima. Holographic

- recording in TiO_2 nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(22): 4121~4123
- 8 Naoaki Suzuki, Yasuo Tomita. Diffraction properties of volume holograms recorded in SiO_2 nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, **42**(8A): 927~929
- 9 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
- 10 Yasuo. Tomita, K. Furushima, K. Ochi *et al.*. Organic nanoparticle (hyperbranched polymer)-dispersed photopolymers for volume holographic storage[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(7): 07110-1-071103-3
- 11 Kogelnik, Herwig. Coupled wave theory for thick hologram gratings[J]. *Bell Syst. Technol. J.*, 1969, **48**(9): 2909~2947
- 12 Tao Shiquan. Optical Hologram Storage[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1998. 198~199
陶世荃. 光全息存储[M]. 北京:北京工业大学出版, 1998. 198~199
- 13 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, 2003, 59~60
黄明举. 光聚合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:上海光学精密机械研究所, 2003, 59~60
- 14 DHR Vilko, D. Bostwick. Some effects of emulsion shrinkage on a hologram's image space [J]. *Appl. Opt.*, 1967, **6**(7): 1270~1272
- 15 Tao Shiquan. Optical Hologram Storage[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 1998. 62~65
陶世荃. 光全息存储[M]. 北京:北京工业大学出版, 1998. 62~65
- 16 T. Gallo, C. M. Verber. Moder for the effects of material shrinkage on volume holograms[J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(29): 6797~6804
- 18 Won Sun Kim, Yong-Cheol Jeong, Jung-Ki Parka. Organic-inorganic hybrid photopolymer with reduced volume shrinkage [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(1): 012106-1