

掺杂纳米氢氧化镁的光致聚合物复合材料的 全息存储特性

赵磊¹ 王龙阁¹ 王娟² 徐建斌¹ 陈玉霞¹ 黄明举¹

(¹ 河南大学光电信息材料与器件重点学科开放实验室, 河南 开封 475004)

² 河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 河南 开封 475004

摘要 研究了一种掺杂亲水性纳米氢氧化镁颗粒的丙烯酰胺基光致聚合物厚膜的全息存储特性。用 Ar⁺ 激光器 514 nm 波长的光对材料进行曝光, 实验结果表明, 在丙烯酰胺基光致聚合物全息材料中掺入氢氧化镁纳米粒子, 不仅有效地提高了材料曝光记录过程中的维度稳定性, 抑制材料的体积缩皱, 而且衍射效率和其他全息性能参数都有了一定的改善。同时存在一个最佳的掺杂浓度, 使得材料的最大衍射效率可以达到 93.7%, 最大折射率调制度达到 2.13×10^{-3} , 样品缩皱率减少为 1.61%。将模拟图像存入样品, 得到的衍射再现图像的保真度较高。所有这些结果表明, 将亲水性氢氧化镁纳米粒子分散在丙烯酰胺基光致聚合物中是一种改善材料全息性能的有效方法。

关键词 全息; 光致聚合物; 纳米粒子; 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/AOS201131.s100101

Holographic Storage Characteristics of Mg(OH)₂ Nanoparticle Dispersed Photopolymer Compound Materials

Zhao Lei¹ Wang Longge¹ Wang Juan² Xu Jianbin¹ Chen Yuxia¹ Huang Mingju¹

¹ Key Discipline Open Laboratory of Photonic and Electronic Information Materials and Devices, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China
² Key Laboratory For Special Functional Materials, Ministry of Education, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Abstract Holographic storage characteristics of the hydrophilic Mg(OH)₂ nanoparticle dispersed acrylamide-based thick photopolymer are studied. It is illuminated under the incident wavelength of 514 nm of Ar⁺ laser. Experimental results show that, not only the samples dimensional stability can be improved during the holographic exposure, but also the diffraction efficiency and other performance parameters can be improved in the hydrophilic Mg(OH)₂ nanoparticles dispersed photopolymer compared with those traditional samples. There exists the optimum concentration of Mg(OH)₂-nanoparticles that maximize diffraction efficiency to 93.7%, the maximum refractive index modulation is 2.13×10^{-3} and volume shrinkage reduces to 1.61%. The analog image is stored in the materials and reconstructed holograms have good fidelity. All of the results demonstrate that the Mg(OH)₂ nanoparticle dispersed acrylamide-based photopolymers is an effective material to improve the holographic properties.

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

OCIS codes 090.2900; 090.7330; 160.4890; 160.5470; 210.2860

1 引言

随着科学技术的进步, 人们对信息的需求越来

越多, 对大量信息的存储要求也越来越高, 光学全息存储技术由于容易实现体存储和并行读写的特点,

收稿日期: 2010-08-20; 收到修改稿日期: 2010-11-22

基金项目: 河南大学省部共建基金(SGBJ090513)资助课题。

作者简介: 赵磊(1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事光学材料与光信息处理等方面的研究。

E-mail: zxjwc004@163.com

导师简介: 黄明举(1965—), 男, 博士, 教授, 主要从事光学材料与光信息处理等方面的研究。E-mail: hmingju@163.com (通信联系人)

极有可能成为下一代海量存储技术^[1]。而在全息存储技术研究中,能否找到合适的记录材料成为研究的一个核心问题^[2]。在众多全息记录材料中,光致聚合物材料由于具有高灵敏度、高分辨率、高衍射效率、易于合成、成本低廉、并可实现完全干法在线处理等优点,已成为国内外研究和开发的热点^[3~5]。然而聚合材料在记录过程中因发生光化学反应会使材料体积收缩,引起光栅读出时布拉格条件的变化,即产生布拉格偏移。布拉格偏移不仅使最佳读出条件发生变化,还会造成信息丢失,严重影响全息图的再现质量^[6]。材料的组分不同,收缩程度不同,一般情况下,光致聚合物材料的体积变化率在 0.5%~5%之间^[7]。为了减少材料的体积收缩,增加材料的稳定性,2002 年, Tomita 课题组^[8]在甲基丙烯酸酯等有机聚合物体系中掺入 TiO₂ 无机纳米颗粒后,通过实验发现不仅提高了材料曝光时的抗收缩能力,而且还增加了记录光栅的稳定性和提高了衍射效率;接下来几年中, Tomita 课题组^[9,10]、W. Kim^[11]、O. Sakhno^[12]和 L. Goldenberg 等^[13]也在丙烯酸酯等光致聚合物材料中掺杂了 SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 及金属 Au 等纳米颗粒,都对各自聚合物的全息性能有了很大的改善。

与丙烯酸酯等油性体系相比,基于丙烯酰胺/聚乙烯醇(AA/PVA)的水溶性体系的光致聚合物,由于无毒、易于操作、制备简单、高灵敏度和高衍射效率等优点已成为大多数研究者开发的对象^[3~5]。近年内,在油性体系中掺杂无机纳米材料已有许多报道,而在 AA/PVA 的水溶性体系中掺杂纳米材料的报道至今仍不常见。本文制备了一种掺杂亲水性纳米氢氧化镁粒子的丙烯酰胺基光致聚合物厚膜,实验结果表明,掺杂纳米粒子的聚合物膜不仅在数据记录过程中体积收缩有明显减小,而且衍射效率等全息性能参数也有了一定的提高,并从方波粒度函数计算出折射率调制度,间接地证明了折射率调制光栅是由单体聚合物和纳米粒子间隔分布形成的。最后将模拟图像存入样品,得到的衍射再现图像的保真度较高。以上实验结果表明在丙烯酰胺基光致聚合物体系中掺杂该类纳米粒子,是一种有助于提高丙烯酰胺基材料全息性能的方法。

2 理论分析

2.1 纳米粒子/聚合物复合全息记录材料的存储机理

图 1 为光致聚合物中全息光栅形成的原理图,光致聚合物作为全息存储材料是基于其具有光致聚

合效应,一般的光致聚合物都包含单体或小分子、引发剂、光敏剂等主要成份。在光照的情况下,光敏剂吸收相应敏感波长光波的光子,受激发跃迁到较高的能级,弛豫过程中将能量传递给引发剂,引发剂产生的活性种子或自由基进而引发小分子或单体产生聚合,生成聚合物。作为全息存储材料时,两束相干的物光和参考光入射到聚合物材料上,使材料非均匀曝光,在干涉相长的明条纹区(亮区),活性种子和自由基产生较多,大量引发单体聚合,致使此区域单体浓度减少;而在干涉相消的暗条纹区(暗区),聚合较少甚至无聚合。亮暗区域单体浓度的差异,致使单体由暗区向亮区进行扩散,形成单体浓度调制;另一方面,对光不敏感的无机纳米粒子则在此作用下向相反方向扩散,即由亮区向暗区进行扩散^[14]。曝光过程中,单体和纳米微粒通过聚合作用和扩散过程在材料中重新分布,形成了纳米微粒-单体聚合物相间的光栅。随着聚合反应的终止,聚合物和纳米粒子在亮区和暗区的浓度的不同导致了材料折射率的梯度分布,这样就形成了折射率调制的相位型光栅。

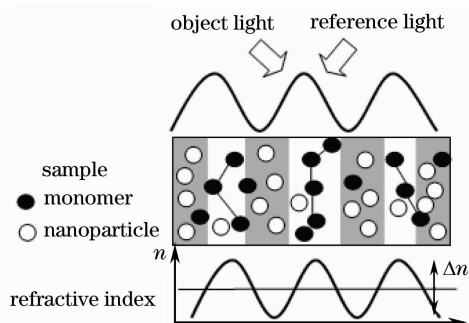


图 1 光致聚合物中单体聚合及纳米粒子扩散形成全息光栅的基本原理

Fig. 1 Schematic of holographic grating formation of a nanoparticle-photopolymer composite system

2.2 纳米颗粒的扩散

扩散现象是当存在浓度差时,由于布朗运动而引起的物质迁移现象。由斯托克斯-爱因斯坦扩散关系:

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta d},$$

式中 K_B 是玻尔兹曼常数, η 是介质的粘滞系数, d 是纳米粒子的粒径,微粒越大,热运动速度越小,扩散作用越弱。在实验中用到的纳米粒子粒径 $d = 25 \text{ nm}$, $\eta = 50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (全息聚合物介质粘度系数的典型值)^[14],利用给出的值,可以近似估算出纳米粒子在室温下的扩散系数是 $D \approx 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,这个值与单体的扩散系数 D_0 ($10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)^[15] 相当,

说明了纳米粒子的扩散运动是存在的。

3 实 验

3.1 $Mg(OH)_2$ 的制备

实验所用纳米 $Mg(OH)_2$ 材料,是采用反沉淀法制备。该方法回避了正向沉淀法中要经过的等电点区间,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。实验中纳米 $Mg(OH)_2$ 材料是由氢氧化钠颗粒与无水硫酸镁颗粒在一定量蒸馏水中反应制得,根据反应时间、滴加速率及反应温度等条件来控制纳米粒子的粒径大小。最后制得具有粒径小、分散性好和亲水性好等优点的纳米 $Mg(OH)_2$ 。实验掺杂的 $Mg(OH)_2$ 平均粒径在 25 nm 左右。

3.2 聚合物膜的制备过程

实验所用材料是基于 AA/PVA 的光致聚合物厚膜,其制备方法如下:

在普通实验室(温度约为 20 °C,相对湿度为 40%~60%)的暗室环境中,将适量 PVA(聚合度约

为 1750,折射率 $n \approx 1.49$)加入去离子水中加热至 80 °C,搅拌使其溶解,制得质量分数为 8% 的聚乙烯醇透明水溶液;将亚甲基双丙烯酰胺(BAA,折射率 $n \approx 1.47$)加入去离子水中加热至 60 °C,搅拌均匀,冷却至室温,加入纳米氢氧化镁颗粒(折射率 $n \approx 1.58$),先在速度为 1000 r/min 下进行搅拌,然后在室温下经超声震荡,使其均匀分散在溶液中,再加入丙烯酰胺(AA,折射率 $n \approx 1.47$)搅拌均匀,然后加入 PVA 溶液,待充分搅拌均匀后,分别加入一定质量分数的三乙醇胺(TEA)和染料曙红 Y(EY)溶液,充分搅拌后得到光聚物溶胶,将适量的混合溶胶涂布到洁净的玻璃片上,室温下自然干燥 36~48 h,得到实验所需的光致聚合物厚膜。通过改变滴涂量可以控制膜的厚度。样品固化后厚膜厚度约为 80~130 μm 。

优化配比后,实验制备了 6 种掺杂不同纳米氢氧化镁粒子的光致聚合物样品,聚合物样品膜层厚度约为 90 μm ,其成分如表 1 所示,其中 PVA 表示为质量分数。

表 1 各组分在初始溶液中的浓度

Table 1 Concentration of every composition in the photopolymer

Ingredient	Concentration					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
PVA /%	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
AA /(mol/L)	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
BAA /(mol/L)	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033	0.033
TEA /(mol/L)	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270
EY /(10 ⁻⁴ mol/L)	2.600	2.600	2.600	2.600	2.600	2.600
$Mg(OH)_2$ /(10 ⁻³ mol/L)	0	0.388	0.776	1.552	3.104	6.207

4 结果与讨论

4.1 材料的吸收谱

利用紫外-可见-近红外分光光度计测得光致聚合物成膜后,样品 S1 和 S3 的吸收光谱如图 2 所示:两个样品的吸收谱很相似,只是样品 S3 的吸收强于样品 S1 的吸收,两样品的吸收峰位没有变化,表明氢氧化镁纳米粉体掺入到聚合物体系中并没有新的物质生成;样品吸收光谱的峰值为 526 nm,半峰全宽约为 40 nm,实验中可用 Ar^+ 激光器作为记录光,从而提高染料对光子的吸收率,使单体更易发生聚合,形成较高的折射率调制度。

4.2 材料的全息特性测试

4.2.1 衍射效率的测量

衍射效率是全息存储材料最主要的参量之一,

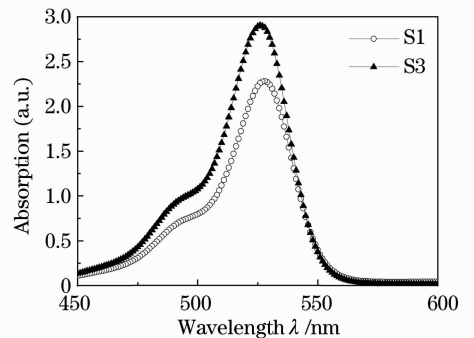


图 2 样品 S1 和 S3 曝光前的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectra of photopolymer for S1 and S3 before exposure

不仅直接影响信息页面再现时的亮度,而且决定了在同一体积中可以存储的页面数目。衍射效率通常定义为全息图衍射的一级衍射有效光通量与照射全

息光栅的有效入射光通量之比^[8],可用(1)式表示为

$$\eta = I_{+1}/(I_{+1} + I_t), \quad (1)$$

式中 I_{+1} 是一级衍射光强度, I_t 是透射光强度,此外,一些散射的损失,例如材料及玻璃基底的光吸收、光散射及聚合物与玻璃基底之间的菲涅耳修正都忽略了。衍射效率测试光路如图 3 所示,图中 M 是反射镜,BS 是渐变分束镜,SH 是快门,PM 是激光功率计。写入光栅时,Ar⁺激光器发出 514 nm 的光被 BS 分调成 1:1 的两相干光束均沿 45° 的入射角对称照射在样品上,在样品上相互干涉,形成干涉条纹;测试衍射效率时,关闭 SH₂,用 Kr⁺激光器发出的 647 nm 波长的激光以布拉格角入射,用激光功率计测得样品的衍射光强。记录和读出光强都为 100 mW/cm²。

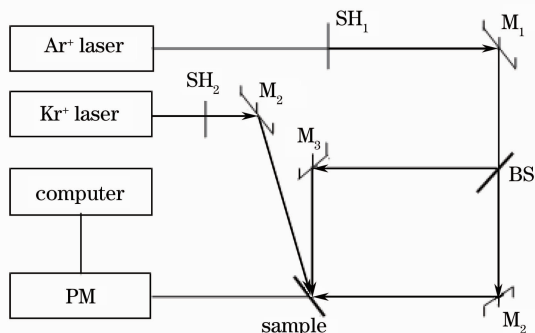


图 3 衍射效率测试实验装置

Fig. 3 Experimental setup of diffraction efficiency testing

图 4 中所示为 6 个样品的衍射效率。每个样品的衍射效率变化趋势基本一致,都是先随曝光时间的增加而单调增大,在某一时刻后达到稳定。这种随曝光时间的延长而增大的现象正是光致聚合物中全息光栅的形成过程。即:在曝光开始的一段时间内,参考光和物光在样品内部形成了干涉花样,单体从相干区域的暗条纹处向亮条纹处扩散,纳米粒子从相干区域的亮条纹处向暗条纹处的扩散,光栅

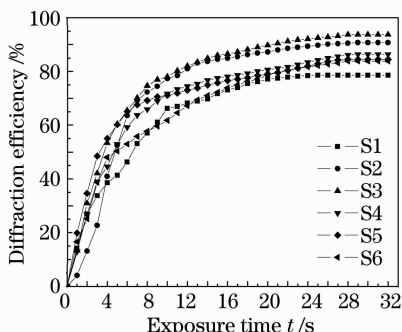


图 4 衍射效率随曝光时间变化曲线

Fig. 4 Diffraction efficiency versus exposure time

不断生长,由此折射率调制度随曝光时间的延长而增大,衍射效率会随折射率的增大而增大;随着单体转化成聚合物的量增大,自由单体浓度越来越少,样品中存在亮暗条纹调制区域的折射率调制度相应的达到饱和,此时再增大曝光量,衍射效率也不会出现上升的情况。此外,从图中可见衍射效率与折射率调制度达到饱和后趋于稳定,并没有明显的下降,这说明我们制备的样品中记录的全息光栅的状态比较稳定,没有出现调制现象^[16]。每个样品相对应的最大衍射效率分别为 78.6%,90.7%,93.7%,86.4%,84.5%和 83.8%。我们发现:低浓度掺杂下,衍射效率随掺杂的离子浓度正向变化,并存在一个最佳的掺杂浓度使得衍射效率达到最大值;掺杂浓度高于最佳浓度并逐渐增大时,衍射效率减小。其中最佳掺杂浓度样品 S3 的最大衍射效率比未掺杂样品 S1 的最大衍射效率提高了近 20%。我们推测这是由于纳米粒子和单体在相干光照射下产生的“双扩散”^[14]机制。材料曝光以后,产生的聚合物-纳米粒子相间的折射率调制的相位型光栅。由于纳米粒子的折射率($n \approx 1.58$)与单体聚合物的折射率($n \approx 1.47$)之间的差异比单体聚合物的折射率与粘结剂折射率($n \approx 1.49$)之间的差异要大,所以,“双扩散”的结果使得最终形成的光栅的折射率调制度增大,从而衍射效率增高。Tomita^[14]、Naydenova 等^[17]都在不同的文献中证明了这种“双扩散”模型的存在。随着掺杂的纳米 Mg(OH)₂ 的量继续增加,样品的衍射效率又逐渐降低,造成这种现象的原因一方面是因为过量的纳米 Mg(OH)₂ 会与正在向亮区扩散的单体发生频繁碰撞,阻碍了单体的扩散,聚合不能完全,这时的单体会在暗区生成低聚物,形成的折射率调制复合光栅的强度不高,此时的折射率调制度减小,衍射效率也减小;同时掺杂过多的纳米粒子会加剧纳米粒子间的团聚,大的纳米粒子团簇一方面会形成大的散射中心,产生的散射光与入射光形成噪声光栅,从而使入射光光强减弱,影响了单体的聚合,另一方面这些纳米团簇阻碍了单体的扩散,因此单体在亮区难以发生聚合,折射率调制光栅形成受到抑制,衍射效率呈现下降的现象。

4.2.2 聚合物的折射率调制度

光聚物材料的最大折射率调制度 (Δn) 被认为是材料全息存储最原始的参数,根据耦合波理论^[18],非倾斜光栅的折射率调制度与最大衍射效率的关系为

$$\Delta n = \arcsin(\eta_{\max})^{1/2} \lambda \cos \theta / \pi d, \quad (2)$$

式中 η_{\max} 是样品的最大衍射效率, d 表示材料的厚度, λ 是入射光波长, θ 是记录时相对于样品法线方向参考光的入射角。根据样品衍射效率的图像, 可以得到 S1 与 S3 的折射率调制随曝光时间的变化曲线, 如图 5 所示。

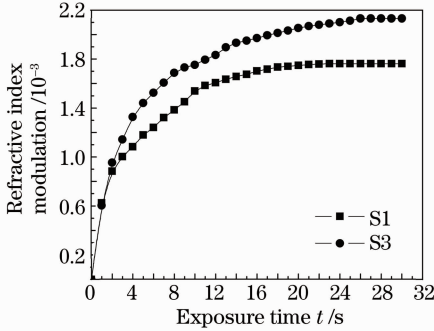


图 5 折射率调制随曝光时间变化曲线

Fig. 5 Temporal traces of refractive index modulation of S1 and S3

从图中可以明显看出样品 S3 比样品 S1 的折射率调制高。其中样品 S1 的最大折射率调制为 1.76×10^{-3} , 样品 S3 的最大折射率调制 2.13×10^{-3} , 最大折射率调制增加了 21%。引入方波粒度函数^[19]也可以解释折射率调制增大原因, 并验证此体系在曝光过程中, 单体和纳米粒子确实是相互扩散并重新分布了。根据方波粒度分布公式:

$$\Delta n = \frac{2f_{\text{nano}}}{\pi} (n_{\text{nano}} - n_{\text{host}}) \sin(\alpha\pi), \quad (3)$$

式中 f_{nano} 是在纳米粒子集中区域的体积分数, n_{nano} 是纳米粒子的折射率, n_{host} 是有机聚合物基体的折射率, α 是每一纳米集中区域的间距尺度。通过计算得到的最大折射率调制, 可以估算出纳米粒子的体积分数 f_{nano} 。将纳米粒子与单体聚合物的折射率分别代入上式, 并设 $\alpha = 0.25$ 时, f_{nano} 的值为 0.043, 这个值处于现有报道范围之内 (0.038 ~ 0.05), 所以, 利用方波粒度公式也可以证明折射率调制光栅是由单体和纳米粒子间隔分布形成的。

4.2.3 聚合物的布拉格偏移

全息存储是利用干涉记录、衍射读出的原理来实现信息的读写的, 记录过程中携带记录信息的物光和不携带信息的参考光投射到记录材料中, 形成干涉花样, 处于花样中亮区的单体直接聚合形成聚合物, 暗区的单体向亮区扩散聚合, 这样容易形成材料的缩皱, 产生布拉格偏移。所谓布拉格角度偏移, 即: 获得最大衍射效率的读出参考光偏离记录时参考光所变化的角度。布拉格偏移不仅使最佳读出条件发生变化, 还会造成信息丢失, 使衍射效率降低,

增加了再现图的噪声, 从而降低了信噪比。在早期的工作中, 已有人对布拉格偏移进行了研究, 例如, J. T. Gallo 等^[20]研究了光致聚合物材料的缩皱效应与布拉格偏移的关系, 黄明举等^[21]较为详细地分析了布拉格偏移形成的因素, 并详细的推导了利用布拉格偏移量计算材料的缩皱率等。

图 6 是布拉格偏移测试光路图, 其中 VM 是由控制器控制的可以改变角度的振镜, 它通过调节电压控制振镜的偏转角度, L 是焦距为 f 的傅里叶透镜, 振镜和样品均距透镜 L 两倍焦距 ($2f$), 以保证样品上参考光的光斑不随振镜的反射的参考光方向而发生变化。记录时保持参考光的方向与样品法线方向的夹角 $\theta_r = 45^\circ$, 物光方向与样品法线方向的夹角 $\theta_s = 35^\circ$ 。用 Ar^+ 激光器发出的 514 nm 波长光对材料曝光, 分光比是 1:1, 曝光时间为 35 s, 曝光时间过长是为了让样品中的单体充分聚合, 以免聚合不够完善对实验结果产生影响。每一次记录所用的激光器功率密度是 100 mW/cm^2 , 样品厚度为 $90 \mu\text{m}$ 条件下, 测得归一化衍射效率与布拉格偏移角的变化曲线如图 7 所示。

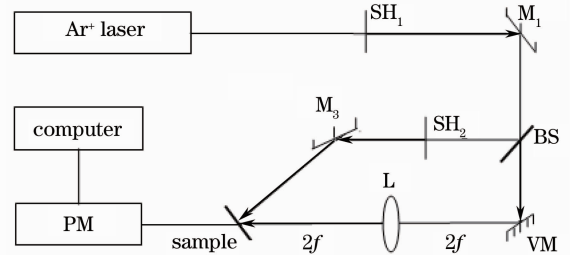


图 6 布拉格偏移测试实验图

Fig. 6 Experimental setup of bragg mismatch testing

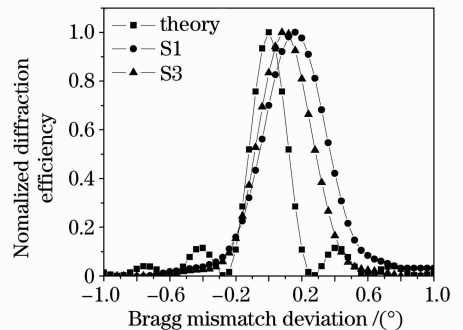


图 7 样品 S1, S3 的归一化衍射效率与布拉格偏移的关系

Fig. 7 Normalized diffraction efficiency versus Bragg-mismatch for S1 and S3

图中理论曲线为根据 Kogelnik 耦合波理论^[17]计算出的样品 S1 的角度选择曲线, 其他两条曲线分别为实验所测得的样品 S1 和样品 S3 的角度选择曲

线。从图中可以看出,样品的缩皱的确存在。其中,不掺杂纳米粒子的样品 S1 的布拉格偏移角度为 0.16° ,掺杂纳米粒子的样品 S3 的布拉格偏移角度减小为 0.08° ,说明纳米氢氧化镁的加入,减少了材料的布拉格偏移。我们推测可能的原因是:在材料中加入适量的无机纳米氢氧化镁粒子后,纳米氢氧化镁均匀分散到活性长链中,由于其粒子本身的硬度,在聚合物长链中充当了支撑的作用,使材料在曝光过程中不易发生形变,从而布拉格偏移减小。这与 Tomita 所报道的结果相类似^[22]。从图中还可以看出实测曲线比理论曲线要宽,引起这种加宽的原因之一是选择角的理论值是将入射光束看成无限大的平面波得到的,而在实际存储中,为提高存储容量,光束直径一般只有 $2\sim 4\text{ mm}$,根据衍射理论,光束的有限大小必然引起一个角度展宽,从而使得实测曲线变宽。

根据文献[20]的方法可以计算得出材料的缩皱率,样品 S1 的缩皱率为 3.21% ,样品 S3 的缩皱率为 1.61% 。可见,加入氢氧化镁纳米粒子后,材料的缩皱率有很大的减少,增加了材料的稳定性。综上所述,在 AA/PVA 体系中,加入亲水性氢氧化镁纳米颗粒,可以有效地减小材料的形变,从而提高图像保真度和空间稳定性。

4.3 模拟图像全息存储实验

采用图 8 所示的光路对所制备的光致聚合物进行全息存储实验,图中 O 是待存储的物体, L_1 是准

直透镜, L_2 是扩束透镜, L_1, L_2 构成空间滤波扩束系统, L_3, L_4 是焦距为 f 的傅里叶透镜, CCD 是电荷耦合器件摄像机, O, L_3 , 样品, L_4 , CCD 组成 $4f$ 系统, PC 是计算机。

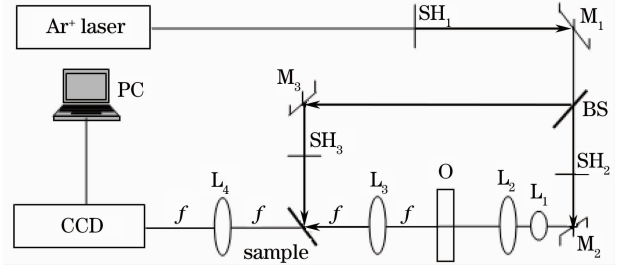


图 8 模拟全息存储实验装置图

Fig. 8 Experimental setup of the analog holographic storage

具体实验过程如文献[4]所述,先用 CCD 摄像物体的原始图像,然后将光致聚合物样品 S1 和 S3 放置,然后用 CCD 分别拍摄衍射图像,并保存在计算机中。

实验结果如图 9 所示,其中(a)是物体直接成像,(b)是物体经样品 S1 的衍射再现成像,(c)是物体经样品 S3 的衍射再现成像。可以看出,不掺杂纳米粒子样品的衍射图像和掺杂纳米粒子样品的衍射图像与原始图像相比较,都比较清晰,保真度好,说明材料的信噪比较高。所以,所制备的掺杂纳米粒子的材料具有较好的光存储性能。总体上说这种掺杂了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米粒子的光致聚合物是一种理想的全息存储材料。

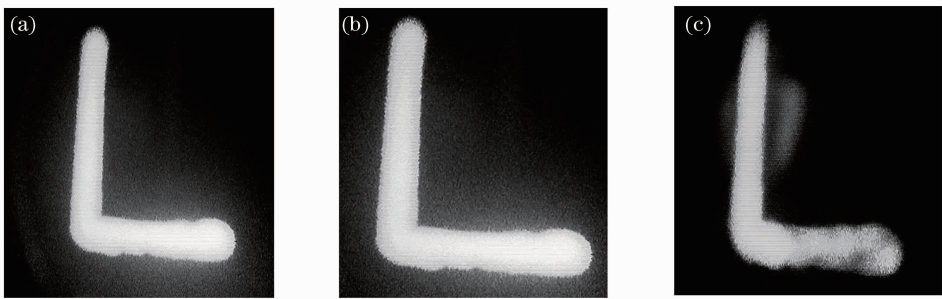


图 9 模拟全息存储实验结果。(a)原始图像,(b)样品 S1 的衍射再现图像,(c)样品 S3 的衍射再现图像

Fig. 9 Experimental result of holographic storage. (a) original image, (b) reconstruction image by samples S1, (c) reconstruction image by samples S3

5 结 论

通过实验对在传统 AA/PVA 体系中掺杂亲水性纳米氢氧化镁粒子的光致聚合物全息材料进行了研究,实验结果表明在光致聚合物全息材料中掺入氢氧化镁纳米粒子后,由于曝光过程中单体和纳米

粒子在“双扩散”作用下,形成了纳米微粒—聚合物相间的光栅,使得体系的折射率调制度大大增强,体系的衍射效率有很大提高;对掺杂的纳米粒子浓度进行优化后,发现最大衍射效率达到了 93.7% ,最大折射率调制度达到了 2.13×10^{-3} ,比不掺杂的样

品的最大衍射效率和最大折射率调制度提高了近20%。同时测试了体系中掺杂纳米颗粒后的布拉格偏移,发现掺杂纳米颗粒后,样品的布拉格偏移减小了,从不掺杂样品偏移 0.16° 减少到掺杂后样品偏移 0.08° ,材料的体积缩皱率大大降低了,从缩皱3.21%降低到缩皱1.61%。对优化后的样品进行了模拟图像全息存储,发现衍射再现图像很清晰,保真度较高。因此,添加纳米材料后的光致聚合物是一种较理想的全息记录材料,适合用于高密度数字全息存储。这项工作表明在AA/PVA体系中掺杂亲水性氢氧化镁纳米粒子对抑制存储介质缩皱和提高衍射效率是一个简单而有效的途径。

参 考 文 献

- 1 Tao Shiquan, Wang Dayong, Jiang Zhuqing *et al.*. The Holographic Storage[M]. Beijing: Beijing Industrial University Press, 1998. 31~37
陶世全, 王大勇, 江竹青等. 光全息存储[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1998: 31~37
- 2 Ma Chen, Zhang Baomin, Zhang Li. Research on photopolymers for holographic storage[J]. *Information Research Materials*, 2009, **9**(4): 52~58
马晨, 张保民, 张立. 光致聚合物全息存储机理与特性[J]. 信息记录材料, 2009, **9**(4): 52~58
- 3 M. S. Mahmud, I. Naydenova, N. Pandey *et al.*. Holographic recording in acrylamide photopolymers: thickness limitations [J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**(14): 2642~2648
- 4 Chen Jianqun, Chen Ke, Huang Mingju. Holographic characteristics of red-sensitive photopolymer sensitized by Azure I [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1150~1155
成建群, 陈珂, 黄明举. 天青I敏化的红敏光致聚合物全息存储特性[J]. 中国激光, 2009, **36**(5): 1150~1155
- 5 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
- 6 Yang Jing, Jiang Zhuqing, Xu Zhiqiang *et al.*. Imaging characteristics of volume holographic lens [J]. *Acta Optics Sinica*, 2009, **29**(12): 184~188
杨婧, 江竹青, 徐智强等. 体全息透镜的成像特性[J]. 光学学报, 2009, **29**(12): 184~188
- 7 Zhuo Duhua, Tao Shiquan, Shi Mengquan *et al.*. Shrinkage of photopolymer for holographic recording materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1543~1547
褚渡华, 陶世全, 施盟泉等. 全息记录材料光致聚合物的收缩率

- [J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1543~1547
- 8 N. Suzuki, Y. Tomita, T. Kojima. Holographic recording in TiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(22): 4121~4123
- 9 N. Suzuki, Y. Tomita. Silica-nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymers with net diffraction efficiency near 100% [J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**(10): 2125~2129
- 10 N. Suzuki, Y. Tomita, K. Ohmori *et al.*. Highly transparent ZrO₂ nanoparticles-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(26): 12712~12719
- 11 W. Kim, Y. Jeong, J. Park *et al.*. Nanoparticle-induced refractive index modulation of organic-inorganic hybrid photopolymer [J]. *Opt. Express*, 2006, **14**(20): 8973~8976
- 12 O. Sakhno, L. Goldenberg, J. Stumpe *et al.*. Surface modified ZrO₂ and TiO₂ nanoparticles embedded in organic photopolymers for highly effective and UV-stable volume holograms [J]. *Nanotechnology*, 2007, **18**(10): 105704
- 13 L. Goldenberg, O. Sksana, T. Smirnova *et al.*. Holographic composites with gold nanoparticles: nanoparticles promote polymer segregation [J]. *Chem. Mater.*, 2008, **20**(14): 4619~4627
- 14 Y. Tomita, N. Suzuki. Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers [J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(8): 839~841
- 15 I. Naydenova, R. Jallapuram, R. Howard *et al.*. Investigations of the diffusion processes in self-processing acrylamide-based photopolymer system [J]. *App. Opt.*, 2004, **43**(14): 2900~2905
- 16 S. Blaya, L. Carretero, R. F. Madrigal *et al.*. New photopolymerizable holographic recording material based on polyvinylalcohol and 2-hydroxyethylmethacrylate [J]. *Appl. Phys. B Lasers and Optics*, 2002, **74**(6): 603~605
- 17 I. Naydenova, H. Sherif, S. Mintova *et al.*. Holographic recording in nanoparticle-doped photopolymer [C]. *SPIE*, 2006, **6252**: 625206-1
- 18 H. Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings [J]. *The Bell. Syst. Tech. J.*, 1969, **48**(9): 2909~2947
- 19 R. A. Vaia, C. L. Dennis, L. V. Natarajan *et al.*. One-step, micrometer-scale organization of nano- and mesoparticles using holographic photopolymerization: a generic technique [J]. *Adv. Mater.*, 2001, **20**(13): 1570~1574
- 20 J. T. Gallo, C. M. Verbe. Model for the effects of material shrinkage on volume holograms [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(29): 6797~6804
- 21 Huang Mingju, Yao Huawen, Chen Zhongyu *et al.*. Relationship of bragg-mismatch and recording angles of holographic photopolymer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **29**(11): 975~978
黄明举, 姚华文, 陈仲裕等. 记录角度对光聚合物全息存储布拉格偏移的影响 [J]. 中国激光, 2002, **29**(11): 975~978
- 22 E. Hata, Y. Tomita. Order-of-magnitude polymerization shrinkage suppression of volume gratings recorded in nanoparticle-polymer composites [J]. *Opt. Lett.*, 2010, **35**(3): 396~398