

doi: 10.3788/gzxb20144306.0616006

# 掺杂修饰与未修饰 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的 光致聚合物全息性能

李春柳, 李贇玺, 薛晓渝, 尉乔南, 聂慧丽, 朱治广, 黄明举

(河南大学 物理与电子学院 光学与光电子技术研究所, 河南 开封 475004)

**摘 要:** 制备了未修饰以及用柠檬酸钠修饰的两种磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 并研究了将其掺入到有机光致聚合物中的全息性能, 阐述了形成光栅的双扩散原理及抗皱原因. 研究表明: 掺入这两种纳米粒子后, 材料的全息性能均有所提高, 但掺入修饰后纳米粒子的全息性能更为突出, 衍射效率可达 90%, 空间折射率调制度达  $2.14 \times 10^{-3}$ , 缩皱率降低至 0.8%, 说明经柠檬酸钠修饰后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子更有利于提高光致聚合物的全息性能.

**关键词:** 全息材料; 光致聚合物;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子; 衍射效率; 布喇格偏移

中图分类号: 0438.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)06-0616006-6

## Holographic Properties of Modified and Unmodified $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nanoparticle Dispersed Acrylate Photopolymer

LI Chun-liu, LI Yun-xi, XUE Xiao-yu, WEI Qiao-nan, NIE Hui-li, ZHU Zhi-guang, HUANG Ming-ju

(Institute of Photon and Optoelectronics Technique, College of Physics and Electronics,  
Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China)

**Abstract:** Holographic recording characteristics of the unmodified and modified by sodium citrate  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nanoparticles dispersed in conventional organic photopolymers were studied. The hybrid photopolymer exist the mutual diffusion process and anti-wrinkle effect in the experimental system was verified. The results of the experiment show that the incorporation of the both two kinds of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nanoparticle leads to an improvement of the holographic performance, but the incorporation of the modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nanoparticle shows a higher holographic performance. The maximum diffraction efficiency reach to 90%, the maximum refractive index modulation arrives at  $2.14 \times 10^{-3}$ , and the volume shrinkage reduces to 0.8%. All of the results demonstrate that the incorporation of modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nanoparticle is more conducive to improving photopolymer holographic performance.

**Key words:** Holographic material; Photopolymer;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -nanoparticle; Diffraction efficiency; Bragg mismatch

**OCIS Codes:** 090.1970; 090.2870; 090.2900; 090.7330

## 0 引言

光信息存储技术是当今信息时代的研究热点之一, 光信息存储的研究包括存储技术和存储材料两大领域<sup>[1]</sup>. 其中, 光致聚合物体系是光信息存储材料最有发展前景的一种, 由于它具有高灵敏度、低成本等优点, 被广泛应用于光全息存储、光学元件制造和光通信

等领域<sup>[2]</sup>. 但是在获得高折射率调制度的同时却存在缩皱现象, 成为光致聚合物研究中有待解决的问题<sup>[3]</sup>. 为了提高折射率调制度并增加尺寸稳定性, Tomita 课题组在甲基丙烯酸盐等有机聚合物体系中掺杂  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  等无机纳米氧化物颗粒<sup>[4-6]</sup>, 结果表明掺入纳米粒子后不仅能抑制材料缩皱, 而且可以通过改变纳米粒子的种类、掺杂浓度以及尺寸大小进一步优化

基金项目: 河南大学省部共建科研基金(No. SGBJ090513)资助

第一作者: 李春柳(1988-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高密度全息存储技术方面的研究. Email: 564516038@qq.com

导师(通讯作者): 黄明举(1965-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为高密度全息存储技术. Email: hmingju@163.com

收稿日期: 2013-09-16; 录用日期: 2013-11-19

<http://www.photon.ac.cn>

材料的性能. 1~100 nm 范围的纳米粒子绝大部分原子处于微粒的表面位置, 因此处于高能状态, 有很大的表面自由能, 为热力学不稳定体系, 因此会自发地团聚以减少表面不稳定的原子数进而降低体系的能量. 而磁性纳米粒子不仅具备上述特殊的表面性质, 加以本身的磁性更易发生团聚现象, 从而导致颗粒粒径增大、分散性及稳定性差的结局. 因此往往需要对纳米粒子进行表面修饰来提高其分散性及稳定性.

光致聚合物体系<sup>[7]</sup>是以丙烯酸胺和双丙烯酸胺为单体的水溶性体系, 具有毒副性小、制备简单、价格低廉和衍射效率高等优点. 为了研究修饰与未修饰纳米粒子对光致聚合物的影响, 本文用化学沉淀法制备了未修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 在此基础上用柠檬酸钠进行修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子<sup>[8-10]</sup>, 将其分别掺入到以丙烯酸胺(AA)和亚甲基双丙烯酸胺(BAA)作为联合多功能单体、并以亚甲基蓝(MB)为光敏剂、三乙醇胺(TEA)为光引发剂、聚乙烯醇(PVA)为粘结剂的光致聚合物中制成薄膜, 通过实验对其光全息性能进行了研究. 结果表明掺入这两种  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子后, 材料的衍射效率和折射率调制度均有提升, 缩皱率明显下降, 但比较而言, 掺入经柠檬酸钠修饰后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  更有利于提升光材料的性能.

## 1 材料制备

### 1.1 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备

#### 1.1.1 未修饰磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备

目前, 制备纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的方法有很多, 比如水热反应法、中和沉淀法和化学沉淀法等, 实验采用化学沉淀法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子. 取一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  水溶液注入 100 mL 三颈瓶中并搅拌, 在氮气氛围恒温水浴  $55^\circ\text{C}$  下将 0.5 mol/L 沉淀剂  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  滴加到反应体系中至溶液 pH 在 10~11 之间. 在集热式磁力搅拌器中恒温反应 30 min, 反应完全后用蒸馏水反复洗涤直至中性, 倾去上层清液, 在  $60^\circ\text{C}$  下真空干燥后, 研磨即得  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子.

#### 1.1.2 柠檬酸钠修饰磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米粒子的制备

将一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和柠檬酸钠水溶液注入 100 mL 的三颈瓶中并搅拌, 在氮气氛围恒温水浴  $55^\circ\text{C}$  下滴加一定量的 0.5 mol/L 氨水溶液并于集热式磁力搅拌器中恒温反应 1 h, 然后在  $60^\circ\text{C}$  氮气氛围中熟化 0.5 h. 用透析袋在去离子水中透析 2 d, 配制出一定浓度的溶液, 于  $4^\circ\text{C}$  下储备备用. 这两种制备方法都是通过控制铁盐的浓度来控制四氧化三铁纳米粒子的粒径大小.

### 1.2 聚合物薄膜的制备

在室温  $20^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ , 相对湿度 40%~60% 条件下, 将 PVA(聚合度  $n \approx 1750$ , 折射率  $\approx 1.52$ ) 溶于去

离子水中,  $95^\circ\text{C}$  下搅拌至无色透明状态制得质量分数为 10% 的 PVA 溶液 I. 将单体 BAA(折射率  $\approx 1.47$ ) 和 AA(折射率  $\approx 1.47$ ) 溶于去离子水中,  $50^\circ\text{C}$  恒温水浴加热搅拌下使其充分溶解, 再持续加入  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子和三乙醇胺 TEA 并持续搅拌, 制得溶液 II. 将溶液 I、II 混合搅拌均匀后加入亚甲基蓝 MB, 持续搅拌至均匀得到约 30 mL 溶液. 将此溶液在黑暗条件下滴涂到  $60\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  光学玻璃片上并在暗室中水平放置 36~48 h 后得到厚度约  $90\ \mu\text{m}$  的干膜.

为了研究修饰与未修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子对全息性能的影响, 制得了粒径为 15 nm 修饰与未修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子, 并分别相应的制备了五种不同掺杂浓度的聚合物薄膜. 各组分的含量为: 材料的其他组分已优化<sup>[11]</sup>, 其中  $S_0 \sim S_4$  是掺杂未修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子聚合物样品,  $S'_0 \sim S'_4$  是掺杂修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子聚合物样品.

表 1 聚合物混合液中各组分浓度(mol/L)

Table 1 Mole fraction of the compositions in photopolymer

	solution mol/L				
	$S_0$ ( $S'_0$ )	$S_1$ ( $S'_1$ )	$S_2$ ( $S'_2$ )	$S_3$ ( $S'_3$ )	$S_4$ ( $S'_4$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ NP/( $\times 10^{-3}$ )	0	0.56	1.12	2.25	4.50
AA	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BAA	0.0324	0.0324	0.0324	0.0324	0.0324
TEA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
MB/( $\times 10^{-3}$ )	2.60	2.60	2.60	2.60	2.60

图 1 是掺杂修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子样品的扫描电镜(Scanning Electron Microscope, SEM)图, 从图中可以看出样品的均匀性很好.

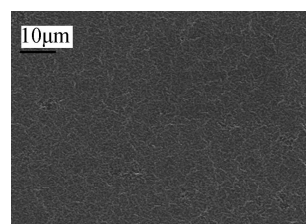


图 1 掺杂修饰  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子样品的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of sample doped with modified  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NP

## 2 实验装置

### 2.1 衍射效率及折射率调制度测试

实验所用衍射效率测试光路如图 2, 其中 PM 是功率计, 用来记录衍射光、入射光和反射光的光强度, BS 是渐变分束器, M 是反射镜,  $\text{SH}_1$  和  $\text{SH}_2$  是快门. 装置采用对称式入射光路来记录非倾斜光栅, 记录时用氩氦离子激光器激发的 647 nm 激发光进行记录, 物光和参考光与样品的法线夹角均为  $45^\circ$ , 光强比为 1:1; 曝光强度为  $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ . 当两束光以相同的光程照射到样品上时就会在样品上发生干涉而在薄膜上产生

干涉条纹<sup>[12]</sup>,这些干涉条纹形成了光学全息图<sup>[13]</sup>.由于样品在 532 nm 波长处吸收很少,所以采用二极管抽运全固态激光器(Diode Pumped Solid State Laser, DPSS Laser)发出的 532 nm 波长的光作为读出光束,这样可以避免吸收对实验结果造成的影响.记录时每隔 1 s 测量一次衍射光强度.

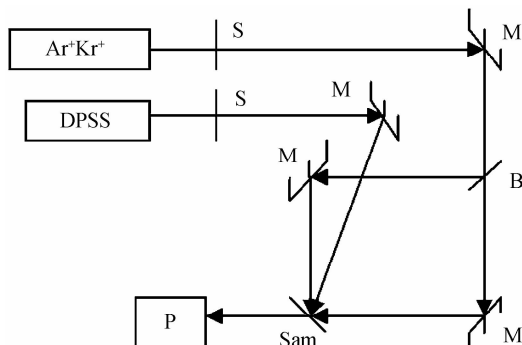


图 2 衍射效率测试光路

Fig. 2 The experimental setup of diffraction efficiency

将测量得到的透射光强  $I_0$  和一级衍射光强  $I_{+1}$  代入衍射效率公式

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

即可算得衍射效率,计算中忽略由线性吸收及光散射造成的损失<sup>[14]</sup>.

最大折射率调制度是评价全息存储材料性能的重要参量.根据 Kogelnik 耦合波理论<sup>[15]</sup>,对于非倾斜光栅,材料的最大折射率调制度可由最大衍射效率计算得到,关系为

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

## 2.2 布喇格偏移测试

光致聚合物材料在全息记录过程中会发生光化学反应,这种反应会引起材料的体积收缩,因此当信息再现时,读出最大衍射效率时参考光的角位置相对于原记录参考光会产生偏移,这种偏移称之为布喇格偏移<sup>[16]</sup>.布喇格偏移在使衍射效率降低的同时增大了再现信息的噪声,降低了信噪比,严重影响了光全息的性能.

布喇格偏移实验测试光路如图 3,其中,L 是焦距为  $f$  的傅里叶透镜,RM 为振镜.参考光入射方向与样品法线夹角为  $45^\circ$ ,物光入射方向与样品法线夹角为  $35^\circ$ .用氩氦离子激光器激发的 647 nm 的光作为记录光束,参考光与物光的光强比为 1 : 1.读出时,关闭快门 SH<sub>2</sub>,打开快门 SH<sub>1</sub>,用激光功率计测量原记录参考光角位置处衍射光强后,转动振镜,每隔  $0.04^\circ$  测量一

次衍射光强,其中衍射效率达到最大时振镜的偏转角度即为布喇格偏移量角度.

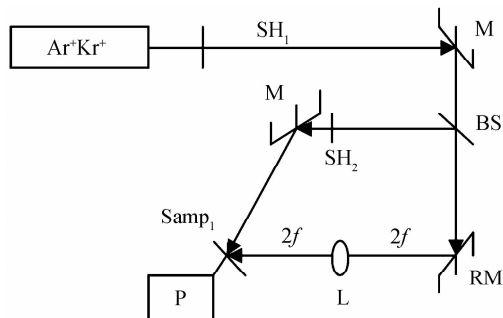


图 3 布喇格偏移测试光路

Fig. 3 The experimental setup of Bragg mismatch

## 3 实验结果与分析

### 3.1 紫外-可见-近红外吸收光谱表征

样品 S<sub>0</sub>、S<sub>2</sub> 及 S<sub>2</sub>' 的紫外-可见-近红外分光光度计测得的吸收光谱如图 4.从图中可以看出,三个样品的吸收光谱除了吸收强度不同之外形状极为相似而且没有新的吸收峰出现,表明聚合物薄膜中掺入 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子后并没有新的物质生成.三个样品的吸收峰位置均在 665 nm 处,因此,实验选用氩氦离子激光器的 647 nm 波长进行曝光处理.

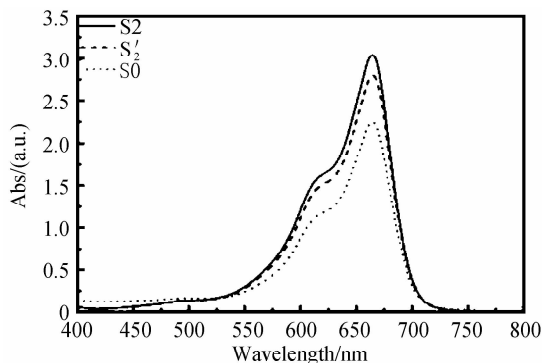


图 4 样品 S<sub>0</sub>、S<sub>2</sub> 和 S<sub>2</sub>' 的吸收光谱

Fig. 4 Absorption spectra for sample S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub> and S<sub>2</sub>'

### 3.2 掺杂纳米粒子的光全息记录材料存储机理——双扩散模型

假定在未曝光之前 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子是均匀分布在光活性单体中的,如图 5(a).在相干光的照射下引发剂分裂产生的自由基引发单体在亮区发生聚合反应,亮暗区单体化学势的不平衡导致单体由暗区向亮区扩散.相反的,单体的聚合反应引起未参与反应的纳米粒子亮区势能上升进而由亮区向暗区迁移.这种单体/纳米粒子的双扩散行为一直持续到光聚合反应完成<sup>[17]</sup>.以这种方式,形成了亮区是单体聚合物、暗区是纳米粒子的空间折射率调制度的相位型光栅,如图 5(b).

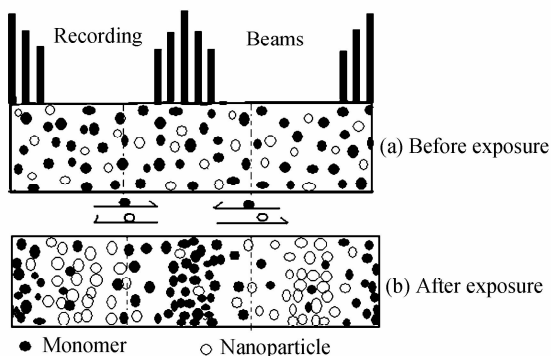


图5 光栅形成原理

Fig. 5 Schematic diagram of grating formation

### 3.3 衍射效率与折射率调制度

衍射效率是表征全息存储记录材料性能的重要参数,通过式(1)分别计算得到掺杂未修饰和修饰 15 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的实时衍射效率如图 6. 从图中单一曲线可以看出,在曝光的初始阶段,衍射效率随着曝光时间的增大而缓慢增加,这是由于在相干光的照射下,材料正在进行单体聚合反应与单体/纳米粒子的双扩散行为. 而经过一定的曝光时间之后,衍射效率达到一个最大值并趋于稳定不再随曝光时间的增大而增大,这是因为单体已经消耗殆尽,而且亮区为单体聚合物暗区为纳米粒子的高折射率调制度光栅已经形成. 从图中还可以看到,无论是掺杂未修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子还是掺杂修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的样品均是在掺杂

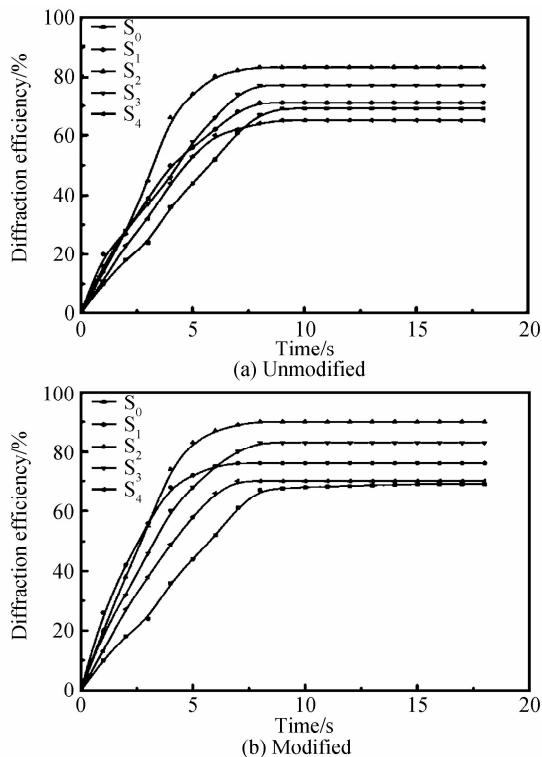


图6 掺杂未修饰与修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP 样品的实时衍射效率图  
Fig. 6 Temporal traces of diffraction efficiency of sample doped with 15 nm unmodified and modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP

浓度为  $1.12 \times 10^{-3}$  时达到最大衍射效率,因此最优掺杂浓度均为  $1.12 \times 10^{-3}$ ,而且相比于未掺杂样品最大衍射效率的 69%,掺杂未修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子与掺杂修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的最大衍射效率均有所提高,分别为 83%和 90%. 且掺杂经柠檬酸钠修饰后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子更能有利于提高光全息材料的衍射效率. 原因是经柠檬酸钠修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面有大量的柠檬酸根离子,由于柠檬酸根离子有很大的极性,亲水性很好,因此大大提高了修饰后颗粒的水溶性,而且大量的柠檬酸根离子使得纳米粒子表面带有大量负电荷,强烈的电荷排斥作用能够克服重力作用和粒子间磁偶极相互吸引作用从而使其稳定分散在水中,提高了颗粒的分散稳定性,这样经柠檬酸钠修饰后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的水溶性及稳定性都明显高于未修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子,也就更利于曝光过程中的双扩散行为. 由文献[18-20]可知,柠檬酸钠与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面的结合方式为二齿螯合,反应机理如图 7.

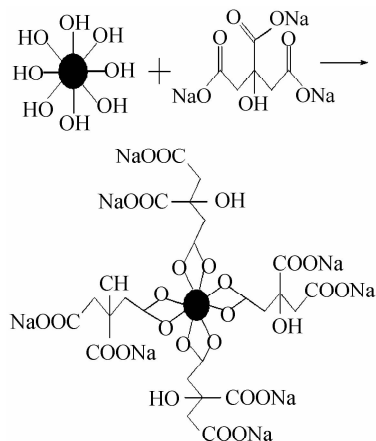


图7 柠檬酸钠修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP 原理

Fig. 7 Schematic diagram of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP modified by sodium citrate

如图 8 为掺杂 15 nm 未修饰 (■) 与修饰 (▲) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子的最大折射率调制度随掺杂浓度的变化规律,根据方波粒度分布公式<sup>[21]</sup>

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

式中  $n_{\text{nano}}$  和  $n_{\text{host}}$  分别为纳米粒子和有机聚合物基底的折射率,可以看出  $n_{\text{nano}}$  与  $n_{\text{host}}$  的差值越大  $\Delta n$  就越大,实验所用的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的折射率为 3.0,单体 AA 的折射率为 1.46,粘结剂 PVA 的折射率为 1.49. 可以看出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与单体 AA 的折射率之差大于单体 AA 与粘结剂的折射率之差. 因此,理论上掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子可以提高材料的折射率调制度<sup>[4]</sup>. 图 8 表明未掺杂样品的最大折射率调制度为  $1.386 \times 10^{-3}$ ,在最优掺杂浓度  $1.12 \times 10^{-3}$  mol/L 下,掺杂未修饰与修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子样品的最大折射率调制度分别为  $1.782 \times 10^{-3}$  和  $2.038 \times 10^{-3}$ . 可以看出掺杂纳米粒子后确实使材料的折射率

调制度有所提升,而且掺杂经柠檬酸钠修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子相比于掺杂未修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子更有利于提高材料的折射率调制度。

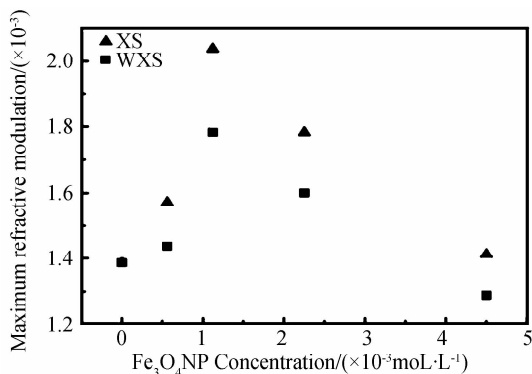


图8 掺杂未修饰与修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子样品的最大折射率调制度

Fig. 8 The maximum refractive index modulation of samples doped with unmodified and modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NP

### 3.4 布喇格偏移

图9中●线是根据耦合波理论计算得出的该光致聚合物的角度选择理论曲线<sup>[22]</sup>,▲线为实验所测得的样品 S<sub>0</sub> 的角度选择曲线,■线和▼线分别为实验测得的掺杂 15 nm 未修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子样品 S<sub>2</sub> 和修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子样品 S'<sub>2</sub> 的角度选择曲线.可以看出样品 S<sub>0</sub> 的布喇格偏移角度为 0.16°,样品 S<sub>2</sub> 和 S'<sub>2</sub> 的布喇格偏移角度均为 0.04°,根据公式

$$\sigma = 1 - \frac{\tan \varphi_1}{\tan \varphi_2} \quad (4)$$

式中  $\sigma$  为样品缩皱率,  $\varphi_1$ 、 $\varphi_2$  分别为理论光栅倾斜角和曝光后的光栅倾斜角,计算得样品 S<sub>0</sub> 的缩皱率为 3.2%. 样品 S<sub>2</sub> 和 S'<sub>2</sub> 的缩皱率仅为 0.8%,这说明掺杂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子后材料的抗皱能力增强.原因是:无机纳米粒子本身的硬度抑制了在光致聚合反应过程中材料的体积变化因而提高了光栅的刚性<sup>[23]</sup>. 另一方面,从图8中可以看出,样品 S<sub>0</sub>、S<sub>2</sub>、S'<sub>2</sub> 的选择角度均有一定的增宽效应,但样品 S<sub>0</sub> 的增宽效应远大于样品 S<sub>2</sub> 和 S'<sub>2</sub> 的. 样品 S<sub>0</sub> 在原布喇格角度(0°)实测的衍射效率

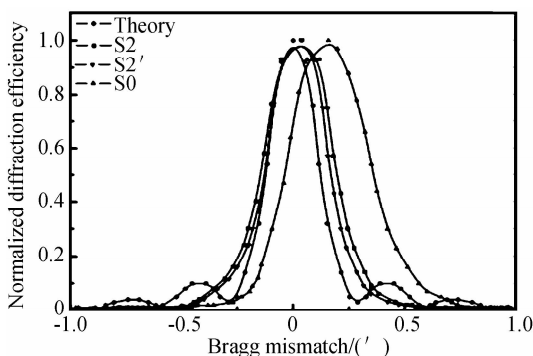


图9 样品 S<sub>0</sub>、S<sub>2</sub> 和 S'<sub>2</sub> 的角度选择曲线

Fig. 9 Angular selectivity curves of the samples S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub> and S'<sub>2</sub>

是偏移后布喇格角度处所测得的最大衍射效率的 67%,而样品 S<sub>2</sub> 和 S'<sub>2</sub> 在原布喇格角度(0°)实测的衍射效率是偏移后布喇格角度处测得的最大衍射效率的 96%. 总的说,在样品中掺入适量的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子不仅有利于减小材料的缩皱效应,而且产生的布喇格偏移对全息再现的衍射效率影响较小。

## 4 结论

实验表明,在光致聚合物中掺入未修饰的 15 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子后材料的最大衍射效率从 69% 上升至 83%,最大折射率调制度从  $1.386 \times 10^{-3}$  上升至  $1.782 \times 10^{-3}$ ,缩皱率从 3.2% 下降至 0.8%. 由于经柠檬酸钠修饰后的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子表面带有的羧基官能团使得纳米粒子的稳定性、亲水性都有所提高,所以掺入经修饰后的 15 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子后最大衍射效率和最大折射率调制度分别高达 90% 和  $2.038 \times 10^{-3}$ ,缩皱率同样可降至 0.8%. 总体来说,掺入未修饰与修饰 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子均可抑制光致聚合物的缩皱效应,但掺入经修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子更有利于提高材料的衍射效率与折射率调制度. 在与掺杂 SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 TrO<sub>2</sub> 纳米粒子样品在衍射效率、折射率调制度及缩皱率等全息性能相近的前提下,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子具有制备方法简便且价格低廉的优势,因而有更大的应用前景。

### 参考文献

- [1] YAN Su, MENKE Neimule, NING An-qi, *et al.* Collinear holographic image storage with BR-D96N film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(10): 1816-1820.  
闫肃, 门克内木乐, 宁安琪, 等. BR-D96N 薄膜共线全息图像存储实验研究[J]. *光子学报*, 2010, **39**(10): 1816-1820.
- [2] TROUT T J, SCHMIEG J J, GAMBOGI W Y, *et al.* Optical photopolymers: Design and application [J]. *Advanced Materials*, 1998, **10**(15): 1219-1224.
- [3] HUANG Ming-ju, YAO Hua-wen, CHEN Zhongyu, *et al.* The factor of introducing the Bragg-mismatch during the photopolymer holographic exposure [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(7): 855-859.  
黄明举, 姚华文, 陈仲裕, 等. 导致光聚合物全息存储布喇格偏移因素的研究[J]. *光子学报*, 2002, **31**(7): 855-859.
- [4] NAOAKI S, YASUO T, TAKASHI K. Holographic recording in TiO<sub>2</sub> nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(22): 4121-4123.
- [5] NAOAKI S, YASUO T. Diffraction properties of volume holograms recorded in SiO<sub>2</sub> nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, **42**(8): 927-929.
- [6] HAN Run-yuan, ZHANG Xin-tong, WANG Ling-ling, *et al.* Size-dependent photochromism-based holographic storage of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite film[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(22): 1905-1908.
- [7] YAO Hua-wen, HUANG Ming-ju, CHEN Zhong-yu, *et al.* Optimization of a monomer-based photopolymer used for holographic recording[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5):

- 632-635.  
姚华文, 黄明举, 陈仲裕, 等. 多种单体的全息光聚合物材料组成的优化[J]. 光学学报, 2002, **22**(5): 632-635.
- [8] HUANG Jing-jing, XU Zu-shun, YI Chang-feng.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles prepared by chemical co-precipitation method[J]. *Journal of Hubei University(Natural Science)*, 2007, **29**(1): 50-53.  
黄菁菁, 徐祖顺, 易昌凤. 化学共沉淀法制备纳米四氧化三铁粒子[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2007, **29**(1): 50-53.
- [9] WU Shen, SUN Ai-zhi, ZHAI Fu-qiang, *et al.*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation [J]. *Materials Letters*, 2011, **65**(12): 1882-1884.
- [10] RACUCIU M, CREANGA D E, AIRINEI A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications[J]. *The European Physical Journal E*, 2006, **21**(2): 117-121.
- [11] ZHAO Lei, WANG Long-ge, HU Bin, *et al.* Study of holographic characteristics of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles dispersed resisting shrinkage photopolymer[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(04): 4213-4221.  
赵磊, 王龙阁, 胡宾, 等. 掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的抗缩皱光致聚合物全息特性的研究[J]. 物理学报, 2011, **60**(4): 4213-4221.
- [12] ZHANG Chun-lei, XU Chao, FAN Ye-xia, *et al.* Phase conjugation properties and holographic associative storage of Zn : Mn : Fe :  $\text{LiNbO}_3$  crystals[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(8): 1276-1282.  
张春雷, 徐超, 范叶霞, 等. Zn : Mn : Fe :  $\text{LiNbO}_3$  晶体位相共轭性能和全息关联存储[J]. 光子学报, 2011, **40**(8): 1276-1282.
- [13] BAI Xiao-hui, WAN Lin, REN Ya-ping, *et al.* Reflection holography for three-dimensional display based on computer-generated holography[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(5): 591-595.  
拜晓慧, 万琳, 任亚萍, 等. 利用反射全息实现计算全息三维显示[J]. 光子学报, 2012, **41**(5): 591-595.
- [14] GOLDENBERG L M, SAKHNO O V, SMIMOVA T N, *et al.* Holographic composites with gold nanoparticles; nanoparticles promote polymer segregation [J]. *Materials Chemistry*, 2008, **20**(14): 4619-4627.
- [15] KOGELNIK, HERWIG. Coupled wave theory for thick hologram gratings[J]. *The Bell System Technical Journal*, 1969, **48**(9): 2909-2947.
- [16] MOOTHANCHERY M, NAYDENOVA I, TOAL V. Study of the shrinkage caused by holographic grating formation in acrylamide based photopolymer film [J]. *Optics Express*, 2011, **19**(14): 13395-13404.
- [17] TOMITA Y, SUZUKI N. Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers[J]. *Optics Letters*, 2005, **30**(8): 839-841.
- [18] LAN Q, LIU C, YANG F, *et al.* Synthesis of bilayer oleic acid-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles and their application in PH-responsive Pickering emulsions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **310**(1): 260-269.
- [19] WHITE M A, JOHNSON J A, KOBERSTEIN J T, *et al.* Toward the syntheses of universal ligands for metal oxide surfaces: controlling surface functionality through click chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**(35): 11356-11357.
- [20] GUPTA A K, GUPTA M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications[J]. *Biomaterials*, 2005, **26**(18): 3995-4021.
- [21] LEITE E, NAYDENOVA I, PANDEY N, *et al.* Investigation of the light induced redistribution of zeolite Beta nanoparticles in an acrylamide-based photopolymer [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, **11**(2): 4016-4024.
- [22] 陶世荃. 光全息存储[M]. 1版北京: 北京工业大学出版社, 1988:61.
- [23] SUZUKI N, TOMITA Y, KOJIMA T. Holographic recording in  $\text{TiO}_2$  nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(22): 4121-4123.