

doi:10.3788/gzxb20154404.0409002

掺杂 PbSe/PVA 量子点的光致聚合物全息特性

聂慧丽, 李若平, 李海柱, 朱治广, 尉乔南, 黄明举

(河南大学 物理与电子学院 河南省光电信息材料与器件重点学科开放实验室, 河南 开封 475004)

摘要:通过原位合成法以聚乙烯醇辅助合成了 6.5 nm、10 nm 和 15 nm 的 PbSe 量子点, 研究了掺杂 PbSe 量子点的光致聚合物的全息特性. 将三种尺寸的 PbSe 量子点按不同浓度分别掺入光致聚合物中, 制成无机-有机复合型光致聚合物膜, 并对其全息性能进行研究. 复合聚合物膜的 UV-Vis 吸收光谱表明掺入的 PbSe 量子点并未与聚合物中的有机组分发生化学反应. 采用氩氦离子激光器输出的 647 nm 红光研究了复合聚合物膜的透过率和全息记录光栅的布喇格偏移与衍射效率. 透过率曲线表明 PbSe 量子点在复合聚合物膜中分散良好, 膜表面均匀. 由于 PbSe 量子点在聚合物链中起支撑作用, 复合聚合物膜在全息记录过程中不易发生形变, 从而增加了聚合物膜的抗褶皱能力. 衍射效率曲线表明掺入 PbSe 量子点的复合聚合物膜的衍射效率比未掺杂的有所提高. 此外, 体系存在一个最优值, 当掺入平均粒径为 10 nm 且浓度为 3.6×10^{-6} mol/L 的 PbSe 量子点时, 样品的透过率达到 84%, 衍射效率从 67.2% 提升到 89.7%, 褶皱率降低到 0.8%, 极大提高了材料的全息性能.

关键词: 全息存储; 光致聚合物材料; 实验法; PbSe; 衍射效率

中图分类号: O438.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)04-0409002-6

Holographic Properties of Photopolymer Doped PbSe / PVA Quantum Dots

NIE Hui-li, LI Ruo-ping, LI Hai-zhu, ZHU Zhi-guang, WEI Qiao-nan, HUANG Ming-ju

(Key Lab of Informational Opto-Electrical Materials and Apparatus,

College of Physics and Electronics, Henan University, Kai feng, Henan 475004, China)

Abstract: PbSe quantum dots, 6.5 nm, 10 nm and 15 nm, were synthesized in polyvinyl alcohol by in-situ synthesis method, the holographic performance of photopolymer doped PbSe quantum dots was researched. The three sizes of PbSe quantum dots with different concentration were incorporated in photopolymer, and inorganic-organic hybrid photopolymer films were prepared. It can be seen from the UV-Vis absorption spectrum of composite photopolymer films that the incorporation of PbSe quantum dots do not react with other components to produce new substance. Transmittance of hybrid photopolymer films were measured by Argon-krypton ion laser with a wavelength of 647 nm, as well as the diffraction efficiency and the Bragg mismatch of holographic recording grating. It can be obtained that the hybrid photopolymer films are uniform and PbSe quantum dots disperse well by transmittance curves. The anti-wrinkle effect of hybrid photopolymer films is due to the PbSe quantum dots which play a supportive role in the photopolymer chain, so that the strain is difficult to generate in the holographic recording process, and the photopolymer films anti-wrinkle capability is increased. The incorporation of PbSe quantum dots improve the diffraction efficiency compare with un-doped samples from diffraction efficiency curves. Additionally, there exists the optimum size and concentration of PbSe quantum dots, the maximum diffraction efficiency of samples can be raised from 67.2% to 89.7%, the volume shrinkage can be depressed to 0.8% under conditions that the average size of PbSe quantum dots is about 10 nm and the concentration of PbSe quantum dots is 3.6×10^{-6} mol/L. In conclusion, the incorporation of PbSe quantum dots greatly improve the holographic performance of materials.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61177004)资助

第一作者: 聂慧丽(1989-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为掺纳米粒子的有机-无机复合光学材料. Email: niehuiyear@163.com

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

收稿日期: 2014-09-25; 录用日期: 2014-12-11

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

Key words: Holographic storage; Photopolymer materials; Experimental methods; PbSe; Diffraction efficiency

OCIS Codes: 090.1970; 090.2870; 090.2900; 090.7330

0 引言

近年来,光致聚合物体系凭借其高灵敏度、大动态范围以及制作成本低廉、易于合成等优点,在光全息存储材料中引起广泛关注^[1-3].然而光致聚合物材料在记录过程中会使材料体积收缩,引起聚合物中记录光栅形变,严重影响全息图的再现质量^[4].为了减小材料的缩皱率,提高全息记录光栅的衍射效率,Tomita 课题组在甲基丙烯酸盐等有机聚合物体系中掺杂 SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 等无机氧化物纳米粒子^[5-9],不仅可以抑制材料的缩皱,而且可以通过改变纳米粒子的种类、掺杂浓度及尺寸大小进一步优化材料的性能.但掺入的 Fe₃O₄^[10] 等纳米粒子在聚合物中易团聚,需加以修饰才能分散均匀,因此如何提高无机纳米粒子在聚合物中的分散性是目前亟待解决的问题之一.

PbSe 的电子、空穴和激子的玻尔半径相对较大,分别为 23 nm, 23 nm, 46 nm, 折射率约为 4.6^[11-12],有利于增大全息记录形成光栅的折射率调制度,对提高材料全息存储衍射效率有较大意义.使用丙烯酸胺(Acrylamide, AA)作为单体的水溶性光致聚合物体系制备简单、价格低廉、具有较高灵敏度和衍射效率,是光致聚合物中最常用的体系之一.

本文以 AA 和亚甲基双丙烯酸胺(Bis Acrylamide, BAA)作为联合多功能单体,并在以亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)为光敏剂、三乙醇胺(Triethanolamine, TEA)为光引发剂、聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)为粘结剂的光致聚合物中^[13-15],掺入以 PVA 辅助合成的 PbSe 量子点(Quantum Dots, QDs),制成一种新型无机-有机光致聚合物厚膜,并对其全息性能进行了实验研究.

1 样品的制备

1.1 PbSe 量子点的制备

称取 3.0g 低聚合度的 PVA 放入烧瓶中,加入 27 mL 超纯水,然后在 105 °C 恒温条件下加热并持续搅拌,直至形成透明均一的溶液以备用.在氮气保护下,向 50 mL 超纯水中加入定量硒粉(Se),持续搅拌约 1 h 使溶液变为无色透明,即硒粉溶解;向硒粉溶液中加入硼氢化钠(NaBH₄),持续搅拌直至得到无色透明的硒化钠(NaHSe)水溶液.取 2 mL 提前配制好的醋酸铅溶液加入持续搅拌的 PVA 溶液中,然后再注入一定量新鲜制备的 NaHSe 溶液,继续搅拌约 2 h,形成稳定的 PbSe/PVA 量子点溶液^[16-17].通过控制反应前驱体的浓度可以控制 PbSe/PVA 量子点的粒径大小,制备出实验所需尺寸的量子点.

1.2 聚合物膜的制备

光致聚合物膜的制备要求暗室环境,室温 20 °C ~

25 °C,相对湿度 40%~60%.

用 1.1 中的方法制备质量分数为 10% 的透明均一的 PVA 水溶液.将定量的单体 BAA(折射率 ≈ 1.47)和 AA(折射率 ≈ 1.47)溶于超纯水,并在 55 °C 恒温水浴环境下持续搅拌使其充分溶解.去掉水浴向其中加一定量的 TEA,并搅拌 30 min 左右使其混合均匀.将溶液和定量 PVA 混合搅拌 3 h 后加入 MB,持续搅拌均匀得到聚合物溶胶约 25 mL.取一定量聚合物溶胶滴涂到 60 mm \times 60 mm \times 0.5 mm 的光学玻璃片上并水平放置约 36~48 h 自然晾干,即得到厚度约 90 μ m 的聚合物膜.

为了研究掺杂 PbSe 量子点对全息性能的影响,制备了不同粒径的 PbSe 量子点,并把每种粒径的量子点按五种不同浓度掺杂到聚合物膜中.聚合物膜中除量子点以外其他组分的浓度已经优化^[9],具体数值详见表 1.

表 1 聚合物混合液中各组分浓度(mol/L)

Table 1 Concentration of the components in the photopolymer solution

	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅
PbSe($\times 10^{-6}$)	0	0.59	1.80	3.60	5.40	9.0
AA	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BAA($\times 10^{-2}$)	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24	3.24
TEA	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
MB($\times 10^{-3}$)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6

掺杂 PbSe 量子点的聚合物膜的原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)如图 1,从图中可以看出样品的均匀性良好,其表面粗糙度为 2.273 69 nm.

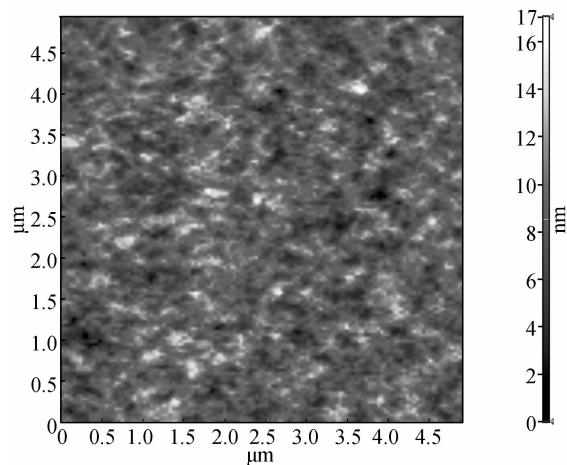


图 1 掺杂 PbSe 量子点的样品的 AFM 图

Fig.1 AFM image of sample doped with PbSe QDs

2 全息性质测试系统

2.1 衍射效率测试

实验衍射效率测试光路如图 2.图中的 PM、M、BS 和 SH 分别表示激光功率计、反射镜、渐变分束器和快门,装置采用了对称式入射光路来记录非倾斜光栅.实

验中用氩氪离子激光器发出的 647 nm 激光作为记录光束,通过调节 BS,使物光和参考光的光强比为 1:1,曝光强度为 100 mw/cm²,且两束光与样品的法线夹角始终保持 45°入射,在样品上形成干涉条纹.采用二极管抽运全固态激光器(DPSS Laser)发出的 532 nm 波长的光作为读出光束,每隔 1s 记录一次衍射光强度.

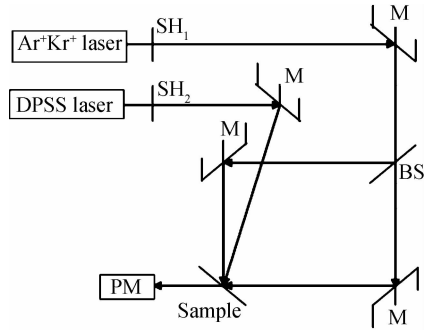


图 2 衍射效率测试光路

Fig. 2 The experimental setup of diffraction efficiency

2.2 布喇格偏移测试

布喇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所发生的偏移,产生布喇格偏移的原因主要是全息记录过程中材料的维度稳定性发生了变化,布喇格偏移降低衍射效率的同时增大了再现信息的噪声,信噪比降低,严重影响全息性能.光致聚合物在全息记录过程中发生光化学反应易引起体积收缩,原因有两方面:1)在乙烯基团聚合过程中,单体的双链结构转变成聚合物主干中的单链结构,体积缩小;2)在聚合之前,单体之间的距离不能小于它们之间的范德瓦尔斯半径之和,而在聚合之后,单体通过共价键结合,因此两个相邻单体之间的距离缩短,聚合的

结果使体积减小且衍生物密度增加,体积收缩也就出现,且比较明显.实验所用光路如图 3.

图 3 中,L 是焦距为 f 的傅里叶透镜, RM 是振镜.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°,参考光与物光强弱一致,记录光束与测衍射效率的记录光束相同.读出时,关闭快门 SH₂,打开快门 SH₁,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°测量一次衍射光强,测得衍射效率最大时,振镜的偏转角度即为布喇格偏移的角度.

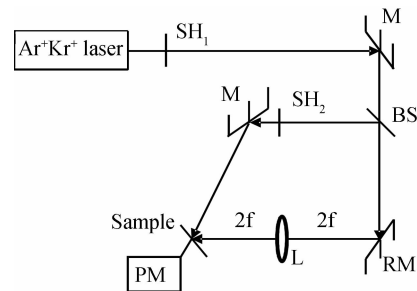


图 3 布喇格偏移测试光路

Fig. 3 The experimental setup of Bragg mismatch

3 实验结果与分析

3.1 PbSe 量子点的形貌表征

将原位合成的 PbSe 量子点溶液取 5 μ L 滴在 1 cm \times 1 cm 的云母片上,用 AFM 测得 PbSe 量子点的形貌尺寸如图 4 所示.图 4(a)~(c)分别是平均粒径 6.5 nm、10 nm 和 15 nm 的 PbSe 量子点,可以看出 PbSe 量子点在 PVA 中分散性良好,尺寸较均匀.图 4(d)~(f)是对应的尺寸分布图.

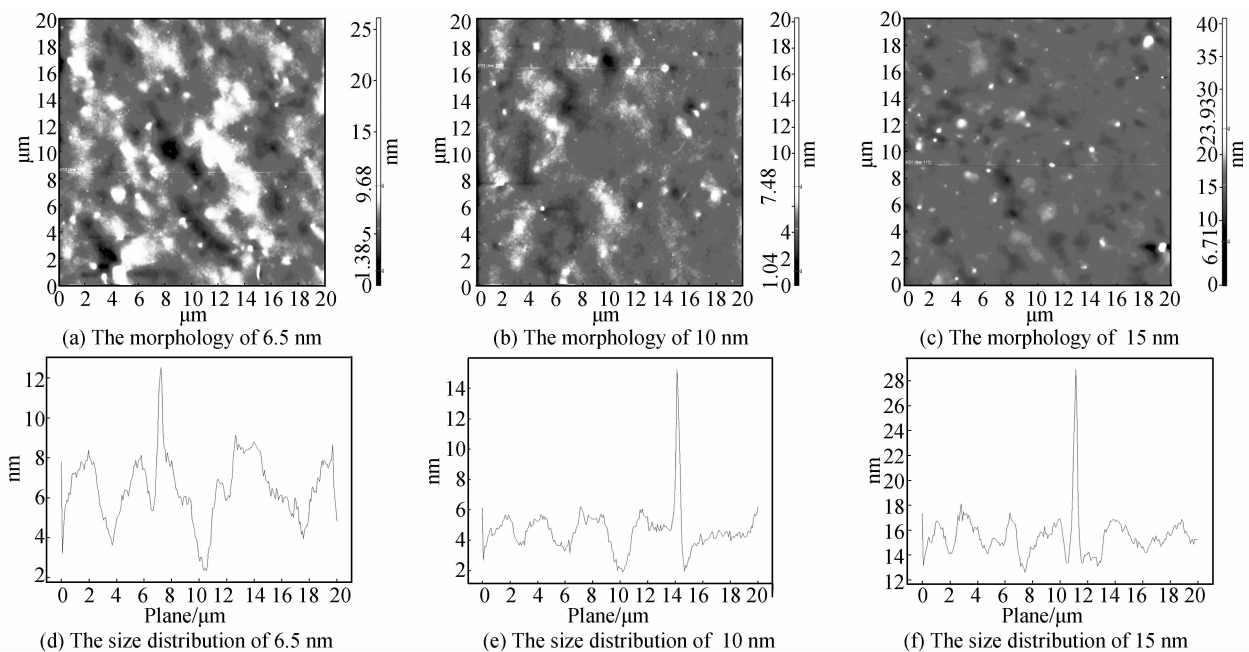


图 4 PbSe 量子点在 PVA 溶液里的 AFM 图

Fig. 4 AFM image of PbSe quantum dots in PVA solution

3.2 紫外-可见吸收光谱仪表征

样品 S_0 和 S_3 的紫外-可见-近红外分光光度计测得的吸收光谱如图 5. 从图 5 中可以看出, 两样品的吸收光谱相似, 表明掺入的 PbSe 量子点不与聚合物中的其他成分发生反应, 没有生成新的物质. 样品的吸收峰在 665 nm 附近, 且 S_3 的吸收峰强度略强于 S_0 , 这是由于掺入聚合物薄膜的 PbSe 量子点增强了样品中的瑞利散射现象从而导致样品吸收度增加^[18].

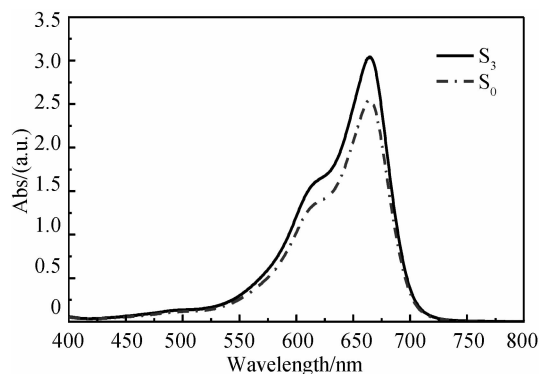


图 5 样品 S_0 和 S_3 聚合物膜的吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra for sample S_0 and S_3

3.3 样品的透过率测试

用 647 nm 激光垂直入射掺入不同浓度 10 nm PbSe 量子点的聚合物膜, 测得的透过率曲线如图 6. 从图中可以看出, 透过率达到稳定值时, 掺入不同浓度量子点聚合物膜的透过率不同. 达到稳定值时样品的吸收可以忽略, 膜的结构一致, 所以不同膜的反射率也相同. 所以从不同掺杂浓度膜的稳态透过率可以判断膜的散射^[19]. 从图中可以看出未掺入量子点的样品透射效率最高为 89%, 随着掺杂浓度的增大透过率下降. 但衍射效率最优掺杂浓度下, 与未掺杂样品相比透过率仅差 5%, 文献 [18] 分析表明纳米粒子在材料内部分散均匀, 曝光过程中光在材料中的散射损失较少, 聚合物膜的均匀性良好.

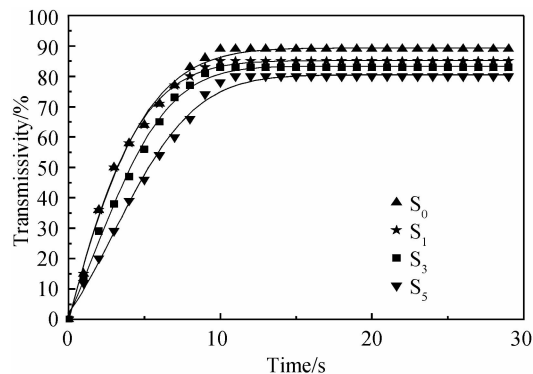


图 6 样品的透过率随曝光时间的变化

Fig. 6 Experimental measurement of the transmitted beam intensity vs exposure time

3.4 样品的衍射效率及折射率调制度

全息光栅的衍射效率可定义为^[5]

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

式中 I_0 是读出光的透射光强, I_{+1} 是一级衍射光强. 采用该衍射效率定义式可以有效抑制吸收和光散射对测量结果的影响^[20].

图 7 中(a)、(b)、(c)分别是掺入粒径约为 6.5 nm、10 nm、15 nm 的 PbSe 量子点后光聚合物的衍射效率动力学曲线. 由图 7 可以看出, 聚合物掺入 PbSe 量子点后, 衍射效率都有明显的提高, 其中掺入 10 nm 的 PbSe 量子点后样品衍射效率的稳定值最大, 可达 89.7%, 而掺入 6.5 nm PbSe 量子点的样品衍射效率最低, 为 85%. 表明掺杂 PbSe 量子点时存在一个最佳尺寸. 由于 PbSe 量子点尺寸过小 (如 6.5 nm), 表现出强量子尺寸效应^[21], 表面极不稳定, 会通过与其他原

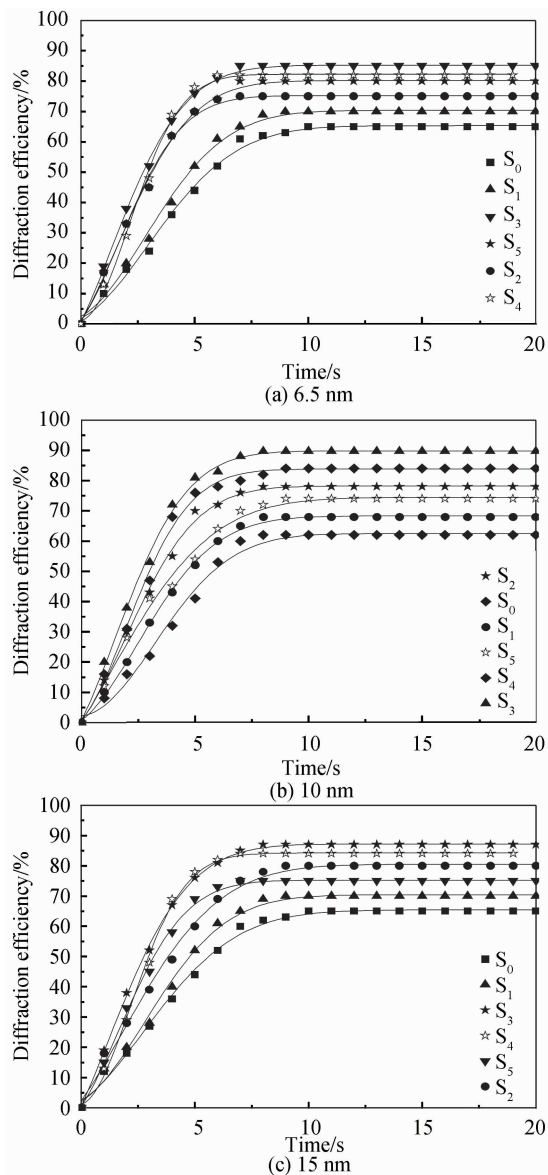


图 7 掺入不同粒径不同浓度的 PbSe 量子点后样品的衍射效率随曝光时间的变化

Fig. 7 Temporal traces of diffraction efficiency of samples doped with PbSe QDs of different sizes

子结合的途径稳定下来,导致其在聚合物中分散不均,不利于提高衍射效率.但 PbSe 量子点尺寸过大(如 15nm)时,单体/PbSe 量子点的扩散受阻,影响单体的聚合.因此,大粒径的纳米粒子不利于提高衍射效率.

由图 7 可以看出,掺杂各种粒径的 PbSe 量子点的样品均是在掺杂浓度为 3.6×10^{-6} mol/L 时达到最大衍射效率,因此最优掺杂浓度为 3.6×10^{-6} mol/L.

从图 7 的衍射效率曲线还可以看出,在曝光的初始阶段,衍射效率随着曝光时间增加而增大,而经过一定的曝光时间之后,衍射效率达到最大值并趋于稳定.这主要是由曝光初始阶段材料中单体聚合反应和单体/纳米粒子的双扩散引起的^[22].曝光之前样品满足热力学平衡条件^[23]

$$\frac{M_1(a, t_1)}{M_2(a, t_1)} = \frac{M_1(b, t_2)}{M_2(b, t_2)} = C \quad (2)$$

式中, M_1 、 M_2 分别是单体和量子点的体积分数, a 、 b 代表样品中不同的位置, t_1 、 t_2 代表不同的时刻, C 是常数.假定在曝光之前 PbSe 量子点是均匀分布在光活性单体中,样品在曝光过程中,干涉条纹亮区自由基引发部分单体聚合,在亮区与暗区之间形成了单体的浓度梯度,从而引起单体从高浓度的暗区向低浓度的亮区扩散,即热力学平衡被打破,这种化学势的不平衡产生的驱动力驱使亮区的量子点进入暗区,直至聚合反应结束又达到新的热力学平衡.这样,就形成了亮区是聚合单体暗区是量子点的折射率调制的相位型光栅.相位型光栅形成,即双扩散结束之后,在新的热力学平衡条件下,各种粒子都趋于稳定,衍射效率也不再增大.

折射率调制是评价全息存储材料记录全息图像质量的重要依据,根据 Kogelnik 耦合波理论^[24],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,即

$$\Delta n = \frac{\lambda \cos \theta \arcsin \sqrt{\eta_{\max}}}{\pi d} \quad (3)$$

式中, d 是样品厚度, λ 是记录光波长, θ 是相对于样品法线方向参考光的入射角.

另外,根据方波粒度分布公式^[25]

$$\Delta n = \frac{2f_{\text{nano}}}{\pi} (n_{\text{nano}} - n_{\text{host}}) \sin(\alpha\pi) \quad (4)$$

式中 n_{nano} 和 n_{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_{nano} 与 n_{host} 的差值越大, n 就越大,实验所用的 PbSe 量子点的折射率为 4.6^[10],单体的折射率约为 1.47,粘结剂 PVA 的折射率约为 1.5,那么 PbSe 量子点与单体的折射率之差大于单体与粘结剂的折射率之差.因此,相对于未掺杂的样品,理论上掺杂 PbSe 量子点的材料折射率调制度也应该增加.

3.5 布喇格偏移测试和材料缩皱

PbSe 量子点在抑制缩皱方面扮演了双重的角色:

PbSe 量子点能够通过单体扩散、聚合嵌入光栅,有效抑制光聚物聚合链的移动,即抑制了体积改变,进而抑制了记录光栅的缩皱;在光聚合过程中坚硬的纳米粒子抑制体积改变的同时也提高了记录光栅的刚度^[5],这也起到了抑制缩皱的作用.当在材料中加入适量的无机纳米粒子,理想情况下,纳米粒子就可以按照聚合梯度分散到活性长链中,由于粒子本身的硬度,在聚合物长链中起到了一定的支撑作用,材料在曝光过程中不易发生形变,使得布喇格偏移角减小.

图 8 为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^[10],实验所测得样品 S_0 的角度选择曲线、实验所测得样品粒径 10 nm 的样品 S_3 的角度选择曲线的对比,可以看出样品 S_0 的布喇格偏移角度为 0.16° ,样品 S_3 的布喇格偏移角度则为 0.04° .样品缩皱率为

$$\sigma = 1 - \frac{\tan \phi_1}{\tan \phi_2} \quad (5)$$

式中, ϕ_1 、 ϕ_2 分别为理论光栅倾斜角和曝光后的光栅倾斜角.计算得到样品 S_0 的缩皱率为 3.2%,样品 S_3 的缩皱率仅为 0.8%,这说明掺杂 PbSe 量子点后材料的抗皱能力增强.另外,与理论值相比,实验值均存在一定的增宽效应.这是由于实际的入射光是高斯光束而不是理论上的无限平面波.根据衍射波理论可知,有限大小的入射光束会引起角度的展宽.

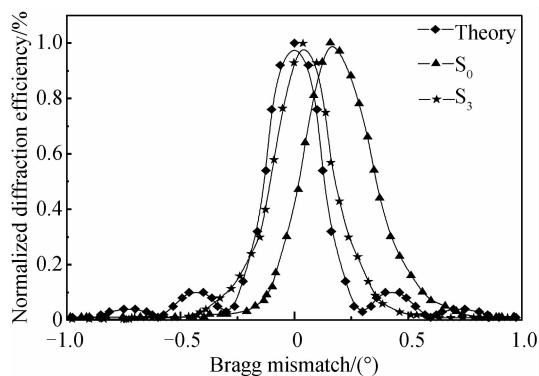


图 8 样品 S_0 、 S_3 的角度选择曲线

Fig. 8 Angular selectivity curves of the samples S_0 and S_3

4 结论

通过在光致聚合物中掺入 PVA 辅助合成的 PbSe 量子点,全息记录过程中光致聚合物中的量子点和单体发生“双扩散”,分别形成聚合物和量子点富集区空间周期分布的位相型光栅,增加了材料的折射率调制度,有效抑制了材料的缩皱,提高了衍射效率.实验结果表明,与掺杂 SiO_2 、 TiO_2 和 ZrO_2 等的氧化物纳米粒子样品相比,在衍射效率、折射率调制度及缩皱率等全性能相近的前提下,原位合成的 PbSe 量子点掺入聚合物中,无需分散剂分散效果良好,解决了分散性的问

题,制备与使用方法简便,有广阔的应用前景.

参考文献

- [1] MALINAUSKAS M, FARSAR M, PISKARSKAS A, *et al.* Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances[J]. *Physics Reports*, 2013, **533**(1):1-31.
- [2] XIAO P, CORVINI P, DUAL Y, *et al.* Design of cyclodextrin-based photopolymers with enhanced molecular recognition properties; a template-free high-throughput approach [J]. *Macromolecules*, 2012, **45**(14):5692-5697.
- [3] YU Xuan, YU Xiao-ming, HU Zi-yang, *et al.* Efficiency enhancement of polymer solar cells by post-additional annealing treatment[J]. *Optoelectronics Letters*, 2013, **9**(4):274-277.
- [4] HUANG Ming-ju, YAO Hua-wen, CHEN Zhong-yu, *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拉格偏移因素的研究[J].光子学报,2002, **31**(7):855-859.
- [5] NAOAKI S, YASUO T, TAKASHI K. Holographic recording in TiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, **81**(22):4121-4123.
- [6] SUZUKI N, TOMITA Y. Diffraction properties of volume holograms recorded in SiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films[J]. *Japanese Journal of Applied physics*, 2003, **42**(8):927-929.
- [7] SUZUKI N, TOMITA Y, OHMORI K, *et al.* Highly transparent ZrO₂ nanoparticle-dispersed acrylate photopolymers for volume holographic recording[J]. *Optics Express*, 2006, **14**(26):12712-12719.
- [8] HAN Run-yuan, ZHANG Xin-tong, WANG Ling-ling, *et al.* Size-dependent photochromism-based holographic storage of Ag/TiO₂ nanocomposite film [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, **98**(22):1905-1908.
- [9] ZHAO Lei, WANG Long-ge, HU Bin, *et al.* Study of holographic characteristics of TiO₂ nanoparticles dispersed resisting shrinkage photopolymer [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(04):4213-4221.
赵磊,王龙阁,胡宾,等.掺杂 TiO₂ 纳米颗粒的抗收缩光致聚合物全息特性的研究[J].物理学报,2011, **60**(4):4213-4221.
- [10] LI Chun-liu, LI Yun-xi, XUE Xiao-yu, *et al.* Holographic properties of modified and unmodified Fe₃O₄-nanoparticle dispersed acrylate photopolymer [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(6):72-77.
李春柳,李赟玺,薛晓渝,等.掺杂修饰与未修饰 Fe₃O₄ 纳米粒子的光致聚合物全息性能[J].光子学报,2014, **43**(6):72-77.
- [11] WANG Tian-ming. Controllable synthesis and Characterization of PbS and PbSe quantum dots[D]. Lanzhou University. 2011.
王天明. PbS 和 PbSe 量子点的可控合成与性质表征[D]. 兰州大学,2011.
- [12] WALTON A K, MOSS T S. Determination of refractive index and correction to effective electron mass in PbTe and PbSe [J]. *Proceedings of the Physical Society*, 2002, **81**(3):509-514.
- [13] YU Dan, LIU Hong-peng, JIANG Yong-yuan, *et al.* Holographic storage stability in PQ-PMMA bulk photopolymer [J]. *Optics Communications*, 2010, **283**(21):4219-4223.
- [14] TAKABAYASHI M, OKAMOTO A. Self-referential holography and its applications to data storage and phase-to-intensity conversion [J]. *Optics Express*, 2013, **21**(3):3669-3681.
- [15] YAO Hua-wen, CHEN Zhong-yu, HOU Li-song, *et al.* Introduction of holographic data storage-based organic photopolymers [J]. *Progress in Physics*, 2001, **21**(4):459-468.
姚华文,陈仲裕,侯立松,等.作为光存储材料的有机光致聚合物材料研究进展[J].物理学进展,2001, **21**(4):459-468.
- [16] KRISHNAKUMAR V, SHANMUGAM G, NAGALAKSHMI R. Large third-order optical nonlinearity of Mg-doped PbS/PVA Freestanding nanocomposite films [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, **45**(16):5102-5109.
- [17] SUDHEESH P, SHARAFUDEEN K N, VIJAYAKUMAR S, *et al.* Preparation and study of nonlinear optical response of Ag and Au nanoparticles doped PVA/PVP thin films [J]. *Optical Society of India*, 2011, **40**(4):193-197.
- [18] HULST H C, VAN DE H C. Hulst. Light scattering by small particles[S]. Courier Dover Publications, 2012.
- [19] BELENDEZ A, FIMIA A, CARRETERO L, *et al.* Self-induced phase gratings due to the inhomogeneous structure of acrylamide photopolymer systems used as holographic recording materials [J]. *Applied Physics Letters*, 1995, **37**(26):3856-3858.
- [20] 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.
- [21] SATOH N, NAKASHIMA T, KAMI K, *et al.* Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**(2):106-111.
- [22] TOMITA Y, SUZUKI N. Holographic manipulation of nanoparticle distribution morphology in nanoparticle-dispersed photopolymers [J]. *Optics Letters*, 2005, **30**(8):839-841.
- [23] KARPOV G M, OBUKHOVSKY V V, SMIMOVA T N, *et al.* Spatial transfer of matter as a method of holographic recording in photoformers [J]. *Optics Communications*, 2000, **174**(5):391-404.
- [24] KOGELNIK, HERWIG. Coupled wave theory for thick hologram gratings [J]. *The Bell System Technical Journal*, 1969, **48**(9):2909-2947.
- [25] 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.