

掺杂 TiO₂ 纳米颗粒的抗缩皱光致 聚合物全息特性的研究*

赵磊¹⁾ 王龙阁¹⁾ 胡宾²⁾ 黄明举^{1)†}

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

2) (河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004)

(2010年3月31日收到; 2010年5月31日收到修改稿)

报道了一种掺杂亲水性 TiO₂ 纳米颗粒的丙烯酰胺基光致聚合物厚膜的全息特性. 实验结果表明, 掺杂 TiO₂ 纳米颗粒后的聚合物材料不仅在曝光过程中厚度缩皱有了明显的降低, 而且衍射效率和其他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 92.3%, 最大折射率调制度达到 2.09×10^{-3} , 体积缩皱降低至 0.80%.

关键词: 全息, 光致聚合物, 衍射效率, 布拉格偏移

PACS: 42.70.Ln, 42.40.Lx, 42.40.Pa

1. 引言

全息存储技术因在容量和速度方面的巨大优势, 已成为高密度存储技术最有力的竞争者之一, 从而引起了人们的极大关注和兴趣^[1,2]. 10余年的研究表明, 高密度全息存储技术实用化的关键在于能否获得理想的全息存储材料. 多种记录介质材料的研究表明, 高分子光致聚合物因具有高的衍射效率、高的灵敏度、大的动态范围、易于合成、成本低廉、并可实现完全干法在线处理等优点, 因而已成为高密度全息存储的首选材料^[3,4]. 但是它们在记录数据过程中产生的布拉格偏移^[5]一直是人们研究解决的问题之一. 布拉格偏移是读出时获得最大衍射效率的参考光与记录时参考光位置偏移的现象, 它主要由记录过程中光聚物所发生的体积缩皱效应引起的. 这种现象的存在严重的影响了高密度全息存储数据的读出和全息图的再现. 为了减少或消除布拉格偏移现象, 近几年内, Tomita 课题组通过在甲基丙烯酸盐等有机聚合物体系中掺杂 SiO₂, TiO₂, ZnO 等无机纳米氧化物的颗粒, 不仅明显抑制了聚合物材料在光致聚合过程中的缩皱现象, 而

且还增加了材料的折射率调制度^[6-8]. 紧接着, Goldenberg 等^[9]在丙烯酸盐聚合物中加入 Au 纳米粒子, Naydenova 等^[10]在丙烯酰胺基聚合物中加入 Si-MFI 纳米粒子后, 都对各自聚合物的全息性能有了较大的改善.

光致聚合物体系主要分为两大类: 油溶性体系和水溶性体系. 其中水溶性体系使用的单体主要是丙烯酰胺, 该体系由于无毒、易于操作、制备简单、高灵敏度、高衍射效率等优点已成为大多数研究者开发的对象. 在油溶性体系中掺杂无机纳米材料已有许多工作, 而在水溶性体系中掺杂纳米材料的报道至今仍不常见. 本文中制备了以丙烯酰胺(AA)和亚甲基双丙烯酰胺(BAA)作为联合多功能单体、以曙红 Y(EY)染料做光敏剂、三乙醇胺(TEA)做光引发剂、聚乙烯醇(PVA)作为黏结剂, 并掺杂了无机纳米 TiO₂ 颗粒的光致聚合物厚膜, 用实验的方法研究了该光聚物厚膜的全息存储的特性. 实验结果发现, 通过掺杂 TiO₂ 纳米颗粒, 不仅聚合物体系的布拉格偏移有明显的减小, 抑制了体系的缩皱, 而且聚合物的衍射效率也有明显的提高, 增加了材料的折射率调制度. 这项工作表明在 AA/PVA 体系中掺杂亲水性二氧化钛纳米粒子对抑制存储介质缩

* 河南大学省部共建基金(批准号: SGBJ090513)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hmingju@163.com

皱和提高衍射效率等全息性能是一个简单和有效的方法.

2. 理论分析

2.1. 掺杂纳米颗粒的光致聚合物全息存储机理

图 1 表示在相干光的照射下,材料内部的单体和纳米微粒经过聚合和扩散作用重新分布的过程.光致聚合物作为全息存储材料是基于其光致聚合效应.在全息存储时,物光和参考光相干涉使光场中的光强产生了非均匀的分布,强度非均匀分布的光场使光致聚合物材料产生非均匀曝光,即干涉相长的地方光强较强(亮区),单体聚合较多,致使此

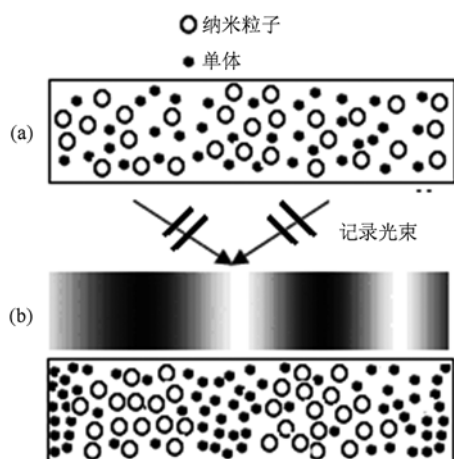


图 1 光致聚合物中单体聚合及纳米粒子扩散的基本情形
(a)曝光前;(b)曝光中的全息记录过程

区域单体浓度减小,导致单体由于干涉相消的地方(暗区)向干涉相长的地方(亮区)进行扩散,形成了单体浓度梯度;另一方面,对光不敏感的无机纳米粒子在此浓度梯度的作用下向相反方向扩散,即由亮区向暗区进行扩散^[11].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-聚合物相间的光栅.随着曝光量的增加或记录的固定过程使单体耗尽,聚合反应终止.这样使得亮区和暗区的折射率受到了调制,因此记录了折射率调制的位相型光栅.

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 Stokes-Einstein 扩散关系 $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta d}$, 其中, k_B 是 Boltzmann 常数, η 是介质的黏

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.在本次实验中,用到的纳米粒子粒径 $d = 10 \text{ nm}$, $\eta = 50 \text{ cp}$ (全息聚合物中介质黏度系数的典型值)^[11],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 $D \approx 1.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,这个值与单体的扩散系数 D_0 ($10^{-9} - 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)^[12]相当,说明纳米粒子的扩散运动是存在的.

3. 实验

3.1. 聚合物膜的制备过程

试剂都直接采用所能得到的最好级别,样品都是在普通实验室条件下制备(20 °C左右,相对湿度为 40%—60%),制备过程如下:

1) 将 2 g 的 PVA ($n = 1750 \pm 50$, 折射率 $n \approx 1.51$) 溶于去离子水中并加热到 100 °C,均匀搅拌使其溶解,最后得到质量分数为 8% 的 PVA 溶液;

2) 将一定量 TEA 溶解于去离子水中,然后加入到 PVA 溶液中;

3) 将一定质量的制备好的亲水性 TiO_2 (折射率 $n \approx 2.55$) 纳米颗粒加入去离子水中,超声并搅拌使其在溶液达到均匀,然后将其加入已经搅拌好的 PVA 溶液中;

4) 将一定量的 AA (折射率 $n \approx 1.47$) 单体和 BAA (折射率 $n \approx 1.47$) 单体加入 PVA 溶液中,均匀搅拌;

5) 将一定量的 EY 溶液加入 PVA 溶液中搅拌均匀,最后得到约 25ml 的溶液;

6) 取出一定体积溶液,涂布到 60 mm × 60 mm × 1 mm 洁净的平板玻璃上,将其放在暗室中静置 36—48 h,样品固化后,膜厚度约为 70—150 μm.

优化配比后^[13],我们制备了以下 6 个掺杂不同 TiO_2 质量的光致聚合物膜,各组分含量如表 1 所示.

3.2. TiO_2 的制备

本实验所用的纳米 TiO_2 材料,是由液相法制备,并用水杨酸进行表面原位修饰.具有粒径小、分散性好、亲水性好的优点.从图 2 的电镜照片,可以看出掺杂的二氧化钛平均粒径在 10 nm 左右.

表 1 光致聚合物各组分浓度

组 分	样 组					
	S1	S2	S3	S4	S5	S6
PVA m/g	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000
TEA $c/mol \cdot L^{-1}$	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270
AA $c/mol \cdot L^{-1}$	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250
BAA $c/mol \cdot L^{-1}$	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034	0.034
EY(10^{-4}) $c/mol \cdot L^{-1}$	2.600	2.600	2.600	2.600	2.600	2.600
TiO ₂ (10^{-3}) $c/mol \cdot L^{-1}$	0	0.563	1.125	2.250	4.500	6.750

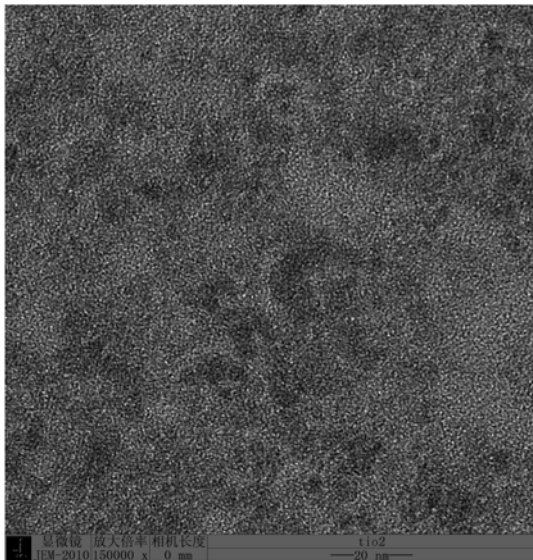


图 2 水杨酸修饰的 TiO₂ 电镜照片

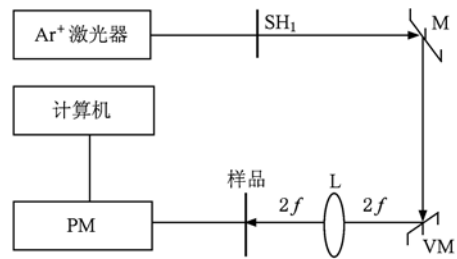


图 3 透过率测试实验图

射光路记录非倾斜光栅,由 Ar⁺ 激光器发出的 514 nm 波长的激光,经过渐变分束镜分束后形成物光和参考光,其光强比可以通过调节渐变分束镜来控制.实验中参、物光强之比为 1:1,光束与样品法线夹角均为 45°.当两束光经过反射镜反射后,以相同的光程照射到样品上,在样品上相互干涉,形成干涉条纹.读出时,关闭 SH₁,打开 SH₂,用 Kr⁺ 激光器发出的 647 nm 波长的激光在样品的布拉格角进行再现.通过测量入射光和衍射光的强度便可以计算出衍射效率.

3.3. 实验光路

3.3.1. 透过率测试实验光路

利用图 3 所示实验装置图,对样品的透过率随时间变化进行测试.图中 M 是反射镜,样品是光致聚合物厚膜,PM 是激光功率计,VM 是由控制器控制的可以改变角度的振镜,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反射的参考光方向而发生变化.让样品对单光束激光曝光,并且要求激光方向与样品表面方向垂直.用功率计分别测量样品的入射光强 I_i

和透射光强 I_t ,则样品的透过率为 $T = \frac{I_t}{I_i}$.

3.3.2. 衍射效率测试实验光路

实验所用衍射效率测试光路如图 4 所示.图中所示光学器件与图 3 一样.这种装置采用了对称入

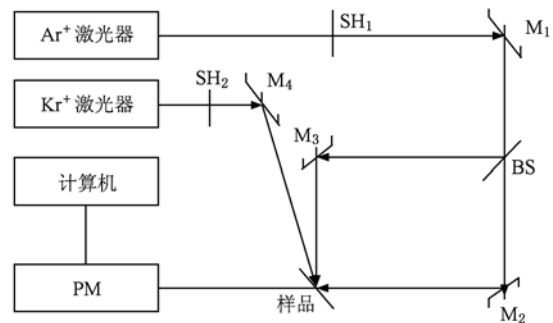


图 4 衍射效率测试实验图

3.3.3. 布拉格偏移测试实验光路

光聚物记录过程中导致布拉格偏移的实验测试光路如图 5 所示.记录时保持参考光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 $\theta_s = 35^\circ$.在样品的不同位置上记录不同

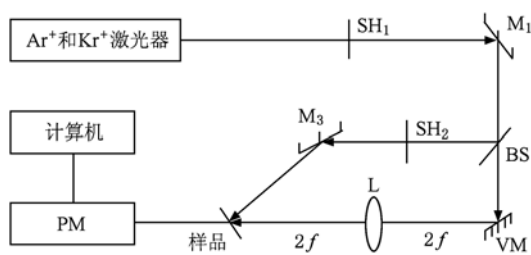


图5 布拉格偏移测试实验图

的全息光栅,每一次记录所用的激光器功率是 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,分光比是 1:1,曝光时间为 30 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.

测量布拉格偏移是每一次记录过后,保持样品位置不变,关闭物光支路 SH_2 ,改变振镜的控制电压来改变参考光的角度,由于控制电压和偏转角度是线性的,则有测试的图中几何关系知道,读出衍射效率最大时振镜的偏转角度就是布拉格偏移量角度.

4. 结果与讨论

4.1. 样品的吸收光谱

用紫外-可见-近红外光度计分别测得没有掺杂 TiO_2 纳米颗粒的聚合物膜 S1 和掺杂 TiO_2 纳米颗粒的聚合物膜 S4,得到的吸收光谱图如图 6 所示. 从图中可以看出:两种聚合物膜的吸收谱很相似,只是样品 S4 的吸收略强于样品 S1 的吸收. 我们推测这是由于样品 S4 内部均匀分散的纳米粒子,由于形貌(球形)和尺寸(10 nm 左右)的影响,在光照射条件下产生了瑞利散射,而这些向各个方向发出的散射光可以进一步入射到存在于各方位的染料分子

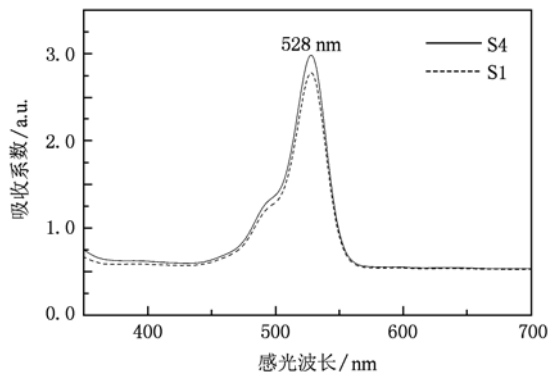


图6 样品 S1 和 S4 的吸收光谱图

上,使染料受激发到高能态的反应更均匀彻底,在宏观上就表现为吸收强度增大了;样品吸收光谱的峰值约为 528 nm,实验中可用 Ar^+ 激光器的 514 nm 的光作为记录光,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;加入 TiO_2 纳米颗粒后,吸收有微弱加强,但没有新的吸收峰出现,这说明加入 TiO_2 纳米颗粒后,在合成光致聚合物材料过程中没有新的物质产生.

4.2. 样品内部均匀性测试分析

在记录衍射光栅时,样品中产生的散射是一个不可忽视的问题^[14],信息读出会产生噪声光栅,导致样品的衍射效率减小和信噪比降低,从而影响存储的全息图的质量. 因此,首先研究材料的透射率随曝光时间的变化关系来确定材料的均匀性是非常有必要的. 让激光光束沿样品法线方向垂直入射到样品表面,入射光强度为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,在样品的正后方用一个功率计来记录透过光强. 由于是单光束曝光,未在聚合物样品中形成衍射光栅,因此透过率仅与染料浓度、样品厚度、纳米颗粒大小及团聚有关. 本实验中的样品厚度约为 $90 \pm 5 \mu\text{m}$. 透过率随曝光时间的变化关系曲线如图 7 所示.

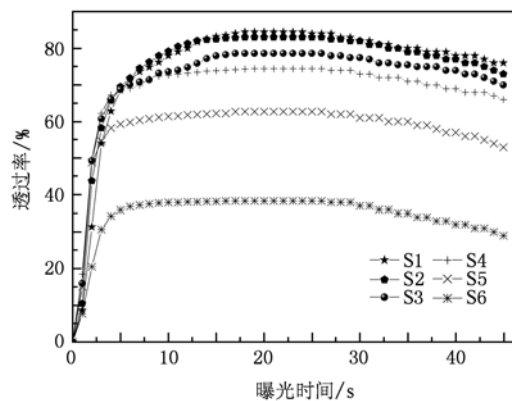


图7 样品透过率随曝光时间的变化曲线

从图 7 可知,每个样品的透过率变化趋势基本一致,都是先随着曝光时间的延长而快速增大,随后缓慢增加,增大到一定值后趋于稳定,继续延长曝光时间,透过率又缓慢降低. 出现这种现象可能的原因是:在初始阶段材料中有大量的染料分子吸收光子被漂白,未被漂白的染料分子快速减少,透过率就快速增加,随着时间的延长,未被漂白的染料分子越来越少,透过率随之增长缓慢. 当染料分子几乎被完全漂白后,单体和染料都消耗殆尽,反

应终止,透过率也趋于饱和,随着曝光量继续增加,由于样品中含有的多功能单体 BAA 是一种溶解度小极易析出的介质,其颗粒会形成散射中心,当光照射到上面时散射光与入射光就会发生相互作用形成噪声光栅,对入射光的散射增大,从而透过率开始缓慢降低.不同掺杂浓度下的样品,随着纳米颗粒掺杂的增加,样品的透过率是一直减少的.这可能是:样品中的纳米颗粒增多,粒子间的团聚效应加强,大的纳米粒子团簇会形成大的散射中心,散射损失增大,因此透过率减小.

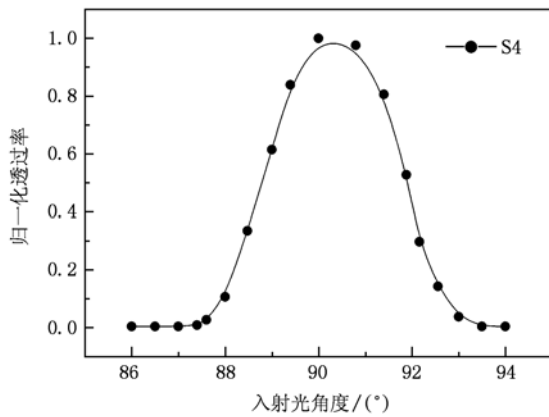


图8 S4 透过率随入射光角度的变化曲线

图8给出了曝光后,样品 S4 的透过率随入射角度的变化曲线,从图中可以看出,噪声光栅的确存在,但随着入射角的偏转,透过率急剧下降,半波宽度很小($\sim 2.88^\circ$),根据相关文献的分析^[15],这说明在曝光过程中光在材料中的散射损失较少,表明聚合物膜的均匀性良好,适合进行光全息存储.

4.3. 样品衍射效率的分析

衍射效率是表征全息存储记录材料性能的主要参数,用图4所示光路图来测试样品的衍射效率,参、物光强均为 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. 衍射效率定义^[8]为全息图衍射的一级衍射有效光通量与照射全息光栅的透过光通量和一级衍射有效光通量之和的比值,用 η 表示,用公式表示为 $\eta = \frac{I_{+1}}{I_{+1} + I_0}$, 其中, I_{+1}

是一级衍射有效光通量, I_0 是照射全息光栅的透过光通量,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. 图9是6种聚合物膜的衍射效率随曝光时间变化的曲线. 从单一曲线可以看出,在曝光最初阶段,光致聚合物膜的衍射效率随着曝

光时间的增加而增加,这是因为光致聚合物中全息光栅的形成过程,即随着曝光量的增加,亮区单体逐渐聚合,浓度减小,单体开始从暗区向亮区扩散,纳米粒子则从亮区向暗区扩散,光栅不断生长,由此折射率调制度增大,衍射效率会随折射率调制度的增大而增大;当曝光时间达某一时刻,衍射效率达到最大,再增加曝光时间,衍射效率趋于稳定,这是因为随着单体转化成聚合物的量增大,自由单体浓度越来越少,样品中存在于亮暗条纹调制区域的折射率调制度相应的达到饱和,故衍射效率基本稳定,此时再增大曝光量,衍射效率也不会出现上升的情况.

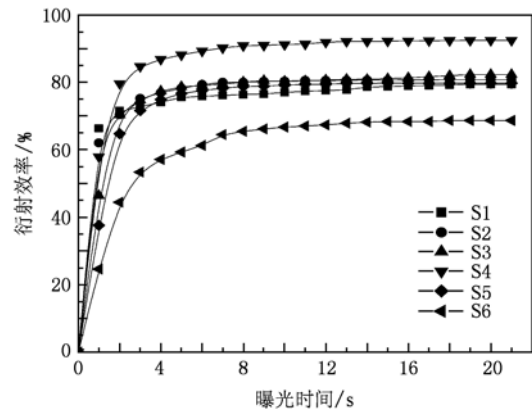


图9 衍射效率随曝光时间变化曲线

从图中还可以看出,随着 TiO_2 纳米颗粒的掺杂浓度的增大,样品的最大衍射效率是先缓慢升高,后有所下降,掺杂浓度在样品 S4 时,最大衍射效率达到最大值.例如,没有掺杂 TiO_2 纳米颗粒的样品 S1 的最大的衍射效率为 78.6%,掺杂了 TiO_2 纳米颗粒样品 S4 的最大的衍射效率达到了 92.3%,衍射效率有了近 18% 的提高.我们推测产生这种现象的原因可能是基于体系的“双扩散”机理^[6-8]. 材料曝光以后,聚合物样品中产生的单体聚合物-纳米粒子相间的折射率调制的位相型光栅.由于纳米粒子的折射率(折射率 $n \approx 2.55$)与单体聚合物的折射率(折射率 ≈ 1.47)之间的差异比单体聚合物的折射率与黏结剂折射率(折射率 ≈ 1.51)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. Naydenova 等已在文献[16]中证明了在丙烯酰胺基聚合物中的“双扩散”模型的切实存在性. 掺杂纳米颗粒浓度过高后,衍射效率下降的原因,我们推测:一方面掺杂纳米颗粒增多,团聚加剧后,大粒径的纳米颗粒

不易于扩散,反而会影响单体的扩散,阻碍单体的聚合反应,另一方面是太多的纳米颗粒加入后,瑞利散射急剧加强,透射光及衍射光减少,使得衍射效率降低.

4.4. 样品最大折射率调制度的分析

最大折射率调制度 Δn 是材料全息存储最原始的参数,与单体、聚合物、黏结剂以及掺杂的纳米材料的折射率之间有很大关系. 根据 Kogelnik^[17] 耦合波理论,对于非倾斜光栅,材料所具有的最大衍射效率和最大折射率调制度有如下关系: $\Delta n = \lambda \cos(\theta) \sin^{-1} \sqrt{\eta_{\max}} / \pi d$, 其中 η_{\max} 为最大衍射效率, λ 为入射光波长, θ 为布拉格角, Δn 为最大折射率调制度, d 为样品厚度. 根据方波粒度分布公式^[18] $\Delta n = \frac{2f_{\text{nano}}}{\pi} (n_{\text{nano}} - n_{\text{host}}) \sin(\alpha\pi)$, 其中, f_{nano} 是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. 可以看出, 纳米粒子的折射率与聚合物基体折射率之差越大, 产生的折射率调制度就越大. 实验中所用氧化钛的折射率为 2.55, 单体 AA 的折射率为 1.46, 黏结剂 PVA 的折射率为 1.51, 很明显, 纳米二氧化钛与单体的折射率之差大于单体与黏结剂的折射率之差, 因此, 掺杂纳米粒子样品的最大折射率调制度相对于未掺杂纳米粒子样品的最大折射率调制度有所提高. 在实验中, 样品 S1 的最大折射率调制度是 1.76×10^{-3} , 而样品 S4 的最大折射率调制度达到 2.09×10^{-3} , 相对于未掺杂样品 S1 的最大折射率调制度提高了近 20%. 说明掺杂 TiO_2 纳米颗粒后, 有利于增大聚合物的最大折射率调制度, 从而改进聚合物的全息性能.

4.5. 样品布拉格偏移的分析

在体全息存储中, 如果记录和再现使用同一波长, 并且记录与处理过程中材料的尺寸不发生变化, 可获得最大的衍射效率. 对于光致聚合物, 由于它在全息记录过程中发生光化学反应易引起体积收缩, 产生布拉格偏移, 因而给信息的读出带来了很大的麻烦. 布拉格偏移的存在, 严重的影响了衍射效率, 增大了再现信息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, Gallo 等人研究了光致聚合物材料的缩

皱效应与布拉格偏移的关系^[19], 黄明举等人较为详细的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收缩率^[20]等.

本文中采用图 5 所示的实验装置, 通过调整振镜来改变参考光的入射方向, 以此确定材料布拉格角的偏移大小. 用 Ar^+ 激光器发出的 514 nm 波长光对材料曝光, 样品厚度为 $90 \pm 5 \mu\text{m}$, 测得归一化衍射效率与布拉格偏移角的变化曲线如图 10 所示.

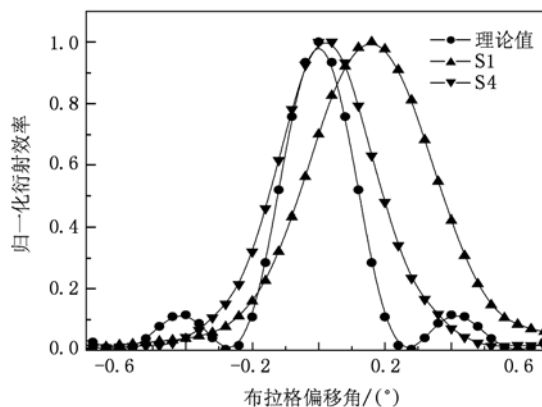


图 10 归一化衍射效率与布拉格偏移角的变化曲线

图 10 中 ● 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, ▲ 线为实验所测得的样品 S1 的角度选择曲线, ▼ 线为实验所测得的样品 S4 的角度选择曲线. 从图 10 中分析知, 布拉格偏移现象确实存在. 一方面, 由衍射理论曲线看出样品 S1 的布拉格水平角度选择性为 0.56° , 实验测得样品 S1 的水平选择角为 0.88° , 样品 S4 的水平选择角为 0.68° . 显然实验测得的水平选择角度变宽. 这是因为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, 然而在实际存储中, 为了提高存储容量, 光束直径一般只有 2—4 mm, 根据衍射理论, 光束的有限大小必然引起一个角度展宽, 从而使得样品 S1 和 S4 的实测曲线变宽. 而样品 S4 的实测曲线的水平选择角度要比样品 S1 的小, 更加接近理论值. 另一方面, 从图中还可看出样品 S1 的布拉格偏移角为 0.16° , 这与文献[21]中所报道的类似, 而样品 S4 的布拉格偏移角仅为 0.04° (此角度小, 说明所制膜较为平整, 收缩率较小). 即样品 S1 在原布拉格角度 (即图中的 0°) 实测的最大衍射效率只是布拉格偏移后布拉格角处测得最大衍射效率的 60%, 而样品 S4 在原布拉格角度 (即图中的 0°) 实测的最大衍射效率可达布拉格偏移后布拉格角处测得最大衍射效率的 95% 左右. 因此, 可以直观

的看出样品 S4 比样品 S1 的布拉格偏移更小,材料的缩皱也更小. 还可以根据文献[19]的方法计算出材料的缩皱率. 经计算,样品 S1 的体积缩皱率为 3.21%,样品 S4 的体积缩皱率降低为 0.80%. 所以,加入 TiO₂ 纳米颗粒后,体系的缩皱有了明显的降低. 我们推测缩皱降低的原因是:在体系中加入无机纳米粒子后,增强、增韧了聚合物膜的性质^[22],增加了材料的稳定性. 这与 Tomita 所报道的结果相类似^[23].

5. 结 论

本文报道了一种以 AA 为单体、PVA 为黏结剂的体系中掺杂亲水性 TiO₂ 纳米颗粒的光致聚合物材料的全息特性. 实验表明在该体系中添加纳米颗粒后,由于曝光过程中单体和纳米颗粒的“双扩散”

作用,使得聚合物样品中产生了单体聚合物-纳米粒子相间的折射率调制的位相型光栅,体系的折射率调制度大大增强,衍射效率也有提高;并得到了最佳掺杂浓度,使得材料的最大衍射效率达到 92.3%,最大折射率调制度达到 2.09×10^{-3} . 同时测试了体系中掺杂纳米颗粒后的布拉格偏移问题. 发现掺杂纳米颗粒后,样品的布拉格偏移减小了,从偏移 0.16° 减少到偏移 0.04°,材料的体积缩皱率大大降低了,从缩皱 3.21% 降低至缩皱 0.80%. 因此,在该体系中添加合适的纳米颗粒,是一种完全可以提高该体系的全息性能的方法. 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.

感谢河南大学特种功能材料重点实验室提供的纳米 TiO₂ 样品.

- [1] Liu Y W, Liu L R, Guo Y C, Zhou C H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 880 (in Chinese) [刘友文、刘立人、郭迎春、周常河 2000 物理学报 **49** 880]
- [2] Fu B, Zhang G Q, Liu X M, Shen Y, Xu Q J, Kong Y F, Chen S L, Xu J J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2946 (in Chinese) [付博、张国权、刘祥明、申岩、徐庆君、孔勇发、陈绍林、许京军 2008 物理学报 **57** 2946]
- [3] Huang M J, Yao H W, Chen Z Y, Hou L S, Gan F X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2536 (in Chinese) [黄明举、姚华文、陈仲裕、余达文、侯立松、干福熹 2002 物理学报 **51** 2536]
- [4] Zhai F X, Wang A R, Yin Q, LIU J H, Huang M J 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 2843
- [5] Shelby R M, Waldman D A, Ingwall R T 2000 *Opt. Lett.* **25** 713
- [6] Suzuki N, Tomita Y 2004 *Appl. Opt.* **43** 2125.
- [7] Suzuki N, Tomita Y, Kojima T 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4121
- [8] Suzuki N, Tomita Y, Ohmori K, Hidaka M, Chikama K 2006 *Opt. Expr.* **14** 12712
- [9] Goldenberg L M, Sakhno O V, Smirnova T N, Helliwell P, Checkik V, Stumpe J 2008 *Chem. Mater.* **20** 4619
- [10] Naydenova I G, Sherif H, Mintova S, Martin S, Toal V 2006 *Proc. SPIE. Varna Bulgaria*, January 1 2005 p6252
- [11] Tomita Y, Suzuki N, Chikama K 2005 *Opt. Letters.* **30** 839
- [12] Naydenova I, Jallapuram R, Howard R, Martin S, Toal V 2004 *Appl. Opt.* **43** 2900
- [13] Wang Y, Wang S L, Li R P, Huang M J 2009 *Photonics and Optoelectronics Meetings Proc. SPIE. Wuhan China August 7—10 2009* p7517
- [14] Ma C, Zhang B M, Zhang L, Ma Y F, Zhao W F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6266 (in Chinese) [马晨、张保民、张立、马玉峰、赵维富 2010 物理学报 **59** 6266]
- [15] Belendez A, Fimia A, Carretero L, Mateos F 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 3856
- [16] Ostrowski A M, Naydenova I, Toal V 2009 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **11** 034004
- [17] Kogelnik H 1969 *Bell Syst. Tech. J.* **48** 2909
- [18] Vaia R, Dennis C, Natarajan L, Tondiglia V, Tomlin D, Bunning T 2001 *Adv. Mat.* **13** 1570
- [19] Gallo J T, Verbe C M 1994 *Appl. Opt.* **33** 6797
- [20] Huang M J, Yao H W, Chen Z Y, Hou L S, Gan F X 2002 *Chinese. J. Lasers.* **29** 975 (in Chinese) [黄明举、姚华文、陈仲裕、余达文、侯立松、干福熹 2002 中国激光 **29** 975]
- [21] Xiao Y, Sun C X, Tang D G, Lu H, Li R P, Huang M J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2278 (in Chinese) [肖勇、孙彩霞、唐道广、路海、李若平、黄明举 2008 物理学报 **57** 2278]
- [22] Zhao Y S, Wang H, Dang Z Q, Sun F E, Wang K Z 2006 *Modern Plastics Processing and Applications* **18** 36 (in Chinese) [赵彦生、王华、党在清、孙凤儿、王克智 2006 现代塑料加工应用 **18** 36]
- [23] Hata E, Tomita Y 2010 *Opt. Lett.* **35** 39

Study of holographic characteristics of TiO₂ nanoparticles dispersed resisting shrinkage photopolymer^{*}

Zhao Lei¹⁾ Wang Long-Ge¹⁾ Hu Bin²⁾ Huang Ming-Ju^{1)†}

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

2) (*Key Lab For Special Functional Materials, Ministry of Education, Henan University, Kaifeng 475004, China*)

(Received 31 March 2010; revised manuscript received 31 May 2010)

Abstract

Holographic recording characteristics of the hydrophilic TiO₂-nanoparticle-dispersed polyvinyl alcohol/acrylamide-based thick photopolymer are studied. The experimental results show that not only the volume shrinkage during the holographic exposure can be suppressed by the inclusion of the nanoparticles, but also the diffraction efficiency and other performance parameters can be improved in the hydrophilic TiO₂-nanoparticles dispersed photopolymer compared with those traditional samples. There exists an optimum concentration of TiO₂-nanoparticles, in which the maximum diffraction efficiency can reach 92.3%, the maximum refractive index modulation arrives at 2.09×10^{-3} , and the volume shrinkage reduces to 0.80%.

Keywords: holography, photopolymer, diffraction efficiency, bragg-mismatch

PACS: 42.70.Ln, 42.40.Lx, 42.40.Pa

^{*} Project supported by the Constriction Found of Henan Province and Department of Education, China (Grant No. SGBJ090513).

[†] Corresponding author; E-mail: hmingju@163.com