

新型掺偶氮苯聚合物的取向增强及全息存储*

谢茹胜¹⁾²⁾ 赵有源^{1)†}

1) (复旦大学信息科学与工程学院, 光科学与工程系, 上海 200433)

2) (福建生物工程职业技术学院, 福州 350002)

(2010年4月25日收到; 2010年7月15日收到修改稿)

研究一种新型的并列式的高密度存储材料 ADPA-PVK-PBA-TNF 聚合物薄膜. 在非吸收区用光抽运测试法研究了薄膜光致双折射, 获得光致双折射变化值 $\Delta n = 1.3 \times 10^{-3}$, 分析了该聚合物薄膜光致取向增强的物理和化学机理. 探讨了抽运光对光致双折射的增强和抑制效应. 在此基础上初步实现了多重角度复用信息存储、获得了较为清晰的全息存储图像. 并讨论了图象存储的增强/抑制效应, 利用这种效应可对存储图像处理或删除.

关键词: 掺杂偶氮苯聚合物薄膜, 光致双折射, 光全息存储, 光致取向增强

PACS: 42.25.Lc, 42.65.-k, 42.81.Gs

1. 引言

当今信息技术的高速发展要求加快研制速度快, 容量大, 体积小, 制备成本低的光子学器件, 以满足未来信息时代的需要. 现在某些有机聚合物以其光性能优良, 制备容易且成本低等特点而受到科学工作者极大关注. 其中偶氮苯聚合物可以通过结构修饰方法使吸收峰移向短波区, 有可能成为一种新型的高密度光盘存储介质^[1], 偶氮苯聚合物作为光信息存储介质首次被 Todorov 等在 1983 年提出^[2]. 他们将偶氮苯染料掺杂在高分子载体 PVA 中, 发现透射率会随着探测光的偏振方向与抽运光偏振方向平行或垂直而相应的增加或减少. Eich 和 Wendorf^[3]用线偏振光激励薄膜, 使其产生光学各向异性, 并利用光谱方法证明了取向有序, 确认起作用的是偶氮苯生色团分子, 在偶氮苯液晶中实现了可擦除光学存储. Gibbons 等人用光照来控制偶氮聚合物分子的取向, 并利用与其相邻分子间的取向传递作用, 实现了对液晶分子的排列状态的光学控制. 聂海等^[4]通过在聚合物中掺入有机发光材料可通过改变聚合物的聚合度来改变能带结构, 来提高有机发光强度. 其他类似有 Rochon 小组^[5]和

Lessard 小组^[6]以及 Todorov 小组^[2]. 其中 Todorov 小组主要从事各种偶氮苯体系的光信息存储机理和过程研究, Lessard 小组主要从事将偶氮苯体系作为存储介质用于光电子器件原型如波导、全息等研究. 肖勇等^[7]用番红花红 T 作光敏剂制备了一种衍射效率、曝光灵敏度、折射率调制度较高的适合用作数字全息存储记录的光致聚合材料. 张亚妮^[8]在微结构聚合物光纤中发现高双折射可调效应, 并通过调节光纤结构参数, 模拟得到了该光纤具有高双折射和零偏振模色散的最佳设计参数. 证明了以聚合物为基材设计和制备偏振保持光纤的可能性, 并使得选取不同波长实现高双折射偏振光通信成为可能.

本文根据有机分子电子结构与非线性性质的关系, 合成了一种偶氮聚合物: 偶氮二苯胺, 通过掺入几种不同性能的试剂, 获得一种光敏感度高、易极化取向、具有图像存储能力的新材料. 通过研究该材料在非吸收区的光致双折射增强和形成折射率光栅, 获得了多重角度复用体全息存储, 并探讨了抽运光对光致双折射的增强和抑制效应, 结果表明所研制的样品具有较高非线性光学性质, 是一种具有潜力的光学记录材料, 这些结果也为进一步研究光全息存储图像处理或删除提供了参考.

* 国家自然科学基金(批准号:50533010)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yzhaoy@fudan.edu.cn

2. 实验部分

2.1. 光致双折射实验

2.1.1. 偶氮二苯胺的合成及样品薄膜的制作

在 0—4℃ 条件下,把对硝基苯胺、浓盐酸、亚硝酸钠的水溶液搅拌,反应完成后滴加二苯胺的丙酮溶液,产物经抽滤分离、重结晶,得蓝色固体沉淀偶氮二苯胺(ADPA),我们把制备的 ADPA,聚乙烯咪唑(Poly N-Vinylcarbazole, PVK)和聚丙烯丁酯(Polybutylacrylate, PBA)的聚合物(PVK-PBA)及三硝基茚酮 TNF(2,4,7-trinitro-9-fluorenone)按质量比 50:49:1 溶解于氯仿中配成溶液,经搅拌—静置—过滤后,将溶液滴于清洁的玻璃上,滴的过程注意让氯仿充分挥发,直至玻璃上的残留物积累一定量为止.放入真空干燥箱加温至 60℃ 干燥 24 h 后取出加热至材料即将融化时用另一块玻璃覆盖其上压制成膜,然后放置在真空系统 110℃ 内热压 20 h,制成的样品薄膜均匀透明呈现鲜红色.用 WGD-8 型组合式多功能光栅光谱仪测其吸收光谱:在 500 nm 到 580 nm,光密度为 2.7,长于 580 nm 后,吸收迅速下降,633 nm 处约为 0.2,吸收很小.

2.1.2. 非吸收区的光致双折射效应

实验光路如图 1(实线)所示.我们采用了传统的抽运-探测的方法^[9,10].聚合物薄膜放置探测光路的两个正交的偏振片(P 和 A)并用抽运光束 2 激励.当被抽运光照射时,偶氮苯分子产生光致异构化,最终倾向于垂直于抽运光的偏振方向偏转,结果导致了聚合物的分子光致取向.当用线偏振光探测时,发现偶氮苯聚合物薄膜将显示折射率的变化,即引起经过检偏器 A 后的信号光的双折射增大.

2.1.3. 光致双折射的增强和抑制效应实验

实验 2.1.2 表明,通过改变入射光抽运偏振光的偏振方向就可以改变分子的取向从而改变双折射的大小.于是我们设想增加另一束抽运光,通过改变其偏振方向用以实现增强/抑制已被抽运光所定向的分子的取向.我们用束径为 3 mm、功率为 0.3 mW 的 He-Ne 激光作为探测,用 13 mW 的 He-Ne 激光(与探测光偏振方向的夹角为 45°)作为其中一束抽运光,讨论光致双折射的增强和抑制效应.

2.1.4. 结果与讨论

在实验 2.1.2 中,为了获得最大的透射变化,抽

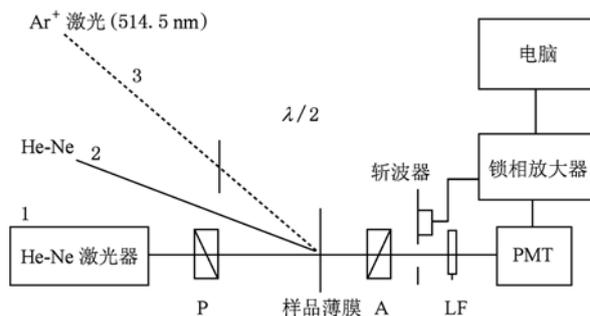


图 1 光致双折射实验装置图 (P 是起偏器, A 是检偏器, LF 是滤光片, PMT 是光电倍增管)

运光 2 的偏振方向与起偏器 P 的取向成 45°。实验所采用的抽运光和探测光都是 632.8 nm 的 He-Ne 激光.光致双折射通过光电倍增管,锁相放大器测量.我们知道,样品对 632.8 nm 探测光 1 的吸收很弱,透过的信号的增加完全是由光致双折射产生的.光致双折射的产生是由于高强度的线偏振光使偶氮分子相对于原来的取向作了转动而重新取向的结果^[11],双折射信号与折射率改变量的关系^[12]如下:

$$I_{\perp} = I_0 \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda), \quad (1)$$

其中 I_0 为入射的探测光光强, I_{\perp} 信号光强, d 为样品厚度, Δn 为折射率改变量,样品厚度为 50 μm ,当探测光为 0.17 mW,抽运光为 7.15 mW 时,光束的束径均为 3 mm.则得到较强的双折射值为 1.3×10^{-3} .我们还考察了在不同的光强度抽运光下,光致双折射的变化.实验结果表明光致双折射随着抽运光的增强而增大如图 2 所示.我们认为 ADPA-PVK-PBA-TNF 聚合物薄膜在非共振吸收区情况下光致双折射大,而且双折射变化存在快慢两个过程.其原因是 ADPA 分子为顺(cis)-反(trans)异构体,在光激励下会发生光致异构化过程^[13-15],在光照下,它的可逆的顺-反异构化将导致分子不断的改变取向,并沿着垂直于抽运光偏振方向排列,产生了光致双折射^[16].ADPA 具有大的偶极距,对光有高的敏感度,还会使分子极性增强,更易在光场或电场极化下,产生非线性光学现象.另外 PVK, TNF 的掺入对增强光致双折射也起着重要的作用,使样品具有较强的内电场.这是一个与光通量相关的累积过程(可通过这个累积效应用微弱的光而获得较强的光学非线性),正是这个内电场一方面增强了 ADPA 分子的取向效应^[17].ADPA 分子产生的非线性的折

射率不会由于激发光的消失而轻易消失,可以保持很长时间,另外 PBA 还能有效地降低材料的玻璃化转变温度,使样品更具有柔性,使得偶氮功能团易于重新取向. 由于我们的样品具有特殊光致双折射功能机理,在非共振吸收区中,用不太强的抽运光作用就可获得较强的双折射效应.

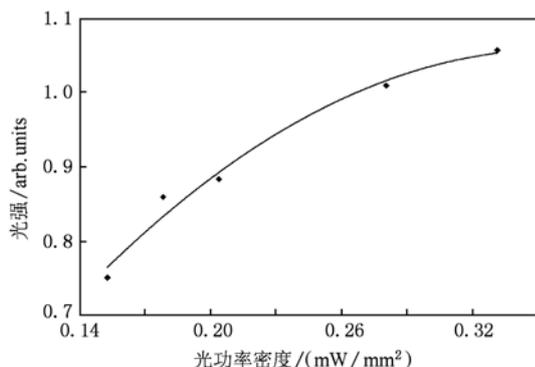


图2 光致双折射与抽运光功率密度的关系

2.1.3 实验结果如图3所示,打开 He-Ne 抽运光,样品立即产生光致双折射,而且不断上升. 如果我们在 180 s 处打开与 He-Ne 抽运光偏振方向平行的束径基本相同的 Ar⁺ 激光(25 mW),发现双折射信号迅速上升并很快呈现稳定的趋势. 之后在 280s 时关闭 Ar⁺ 激光,发现信号又下降. 这说明互相平行的两束抽运光的作用都是使分子向同一取向偏转. 从而对样品的双折射起到了增强作用. 同时由于光强的增强,大大缩短了到达饱和稳态的累积时间,对应的上升响应时间变快. 相反如果打开与 He-Ne 抽运光偏振方向垂直的 Ar⁺ 激光,发现双折射信号迅速下降到最低点,其最低点

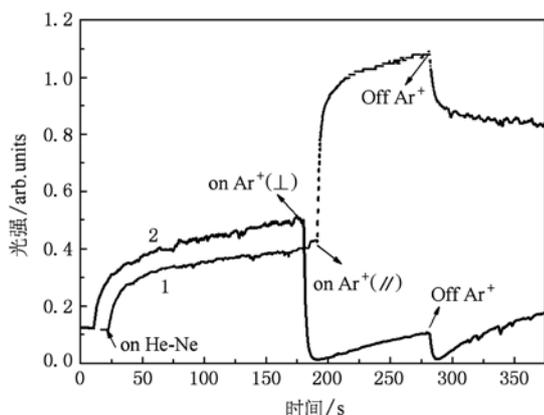


图3 光致双折射的变化(曲线1为 Ar⁺ 与 He-Ne 激光偏振方向平行;曲线2为 Ar⁺ 与 He-Ne 激光偏振方向垂直)

比未加 He-Ne 光时的起始值还要低然后又呈现上升的趋势,在 280 s 处我们关闭 Ar⁺ 激光,发现信号先下降后再上升. 这说明了与 He-Ne 抽运光偏振方向垂直的 Ar⁺ 激光把原先在 He-Ne 抽运光作用下的一部分分子“拉回”原来的位置,同时还存在由于 Ar⁺ 激光本身对一些未被取向的分子的新的取向作用,抵消了原 He-Ne 光取向的分子数. 然后再与 He-Ne 抽运光竞争,由于 Ar⁺ 激光强度比 He-Ne 抽运光强,使得向另一方向偏转更厉害,使信号降至起始值继续降到零点,进而再逐步有上升趋势. 实验结果分析表明通过改变另一抽运光与原抽运光的偏振方向,可以使得双折射有增强/抑制作用. 实验结果还表明被光致取向的分子在光被撤取后,大部分分子还保持在被光取向的方向上,可以达到很长时间. 这种现象在信息处理方面有一定的应用.

我们还用单一的 Ar⁺ 激光(514 nm)作为抽运光, He-Ne 光作为探测光,测量波长在吸收的 Ar⁺ 光照射下的光致双折射效应所引起的折射率变化值. Ar⁺ 激光光强在 0.13 mW/mm² 时,实验测量和理论拟合的结果都得到为 $\Delta n = 1.4 \times 10^{-3}$. 这与用 He-Ne 激光在非吸收区获得的结果差不多. 但在吸收区的光照引起强吸收会导致热效应对光信号的干扰等,这在信息存储应用中是需避免的.

2.2. 信息存储实验

2.2.1. 折射率光栅形成

实验装置如图4所示, Ex 为扩束系统, Mark 是图像模板, M 为反射镜.

我们测量了衍射效率与两束入射光功率密度的关系. 根据衍射效率 $\eta = I'_1 / I_2$ 可得到光栅的衍射效率. 在 $I_1 (= I_2)$ 为 0.6 mW/mm² 时,衍射效率达到 27%, 并且随着输入光强提高还会提高(由于我们使用的激光器功率限制,衍射效率还未达到最大值). 我们知道衍射效率随折射率的变化值 Δn 的增大而增大^[18].

我们观察了样品倾斜度对衍射效率的影响. 把夹角为 15° 两束光照射到样品的同一个光点位置上,然后改变样品倾斜度从 0°—40°,发现在 0°—25° 范围内衍射效率几乎一致,如图5所示. 并且显示,在这单一位置点上,在各个角度可同时记录所形成的衍射光栅,表明了它多重复用的功能.

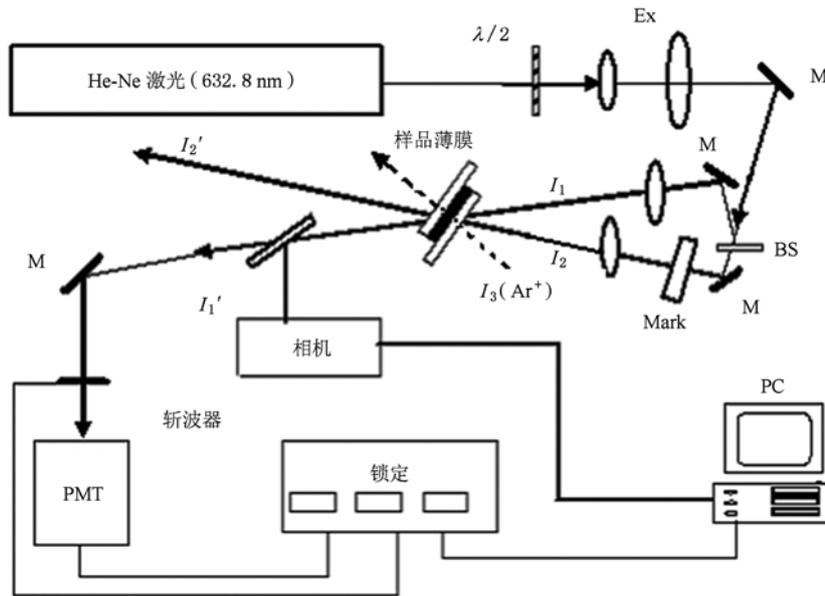


图4 多重角度图像存储及增强/抑制图像存储的实验装置图

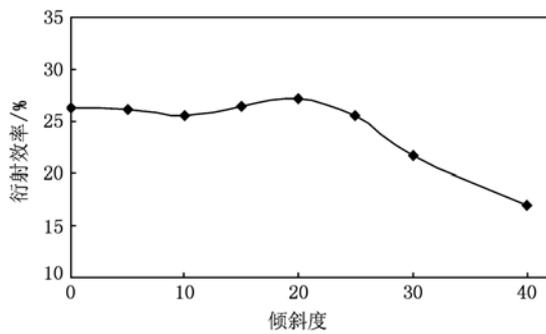


图5 衍射效率随样品倾斜度的改变

2.2.2. 多重角度复用全息存储

实验装置如图4所示,在上面光栅衍射效率测定的实验已表明该样品薄膜在较大的角度(-25°—25°)范围内,其衍射效率基本一致. 我们对样品初步进行图像的多重角度复用存储. 如图6所示,在样品的同一个光照点位置不变的情况下,仅仅将样品分别于倾斜20°,15°,10°,5°四个角度,每两个角度之间相隔5 min 进行图像存储,存储的图像分别为(a),(b),(c),(d). 过了一段时间后,转回到各个角度后仅用一束探测光把这四个角度的存储

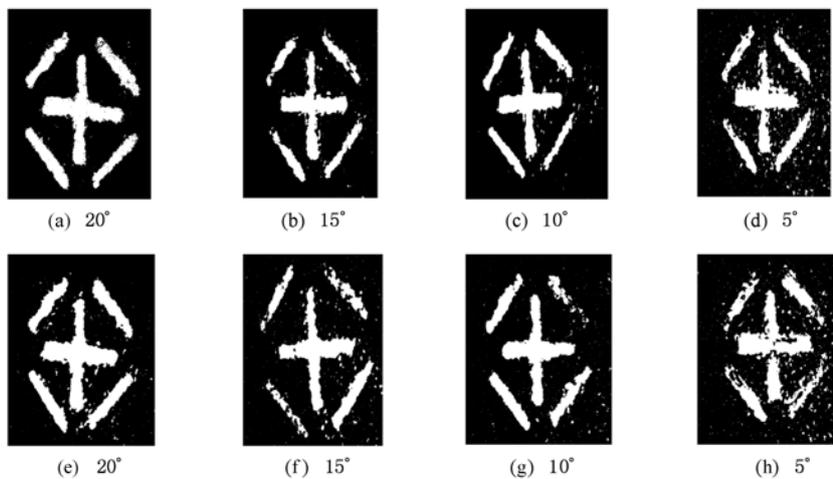


图6 多重角度的全息图像存储

图像分别再现,发现这四个角度处的存储图像(分别为(e),(f),(g),(h))依然清晰存在.

2. 2. 3. 存储的增强/抑制效应及图像擦除

在 2. 1. 4 结果与讨论中,我们知道通过另一束抽运光与原抽运光的偏振方向可以对双折射起到增强/抑制作用,同样在存储实验中我们先让两相干 He-Ne 激光光束(分别为 0.2 mW/mm^2)在样品中形成折射光栅. 测定其衍射效率接近 15% (图 7 中 a 点),打开与 He-Ne 激光垂直的一束 Ar⁺ 激光 (0.1 mW/mm^2),实验装置如图 2. 其衍射效率(η)迅速下降(图中 7 中 b 点),然后把 Ar⁺ 激光的偏振方向调到与 He-Ne 激光的偏振方向平行,发现衍射效率很快上升(图 7 中 c 点). 这与前面测量到的双折射与外加不同偏振的 Ar⁺ 抽运光作用下的结果是一致的.

我们进行了同时用两种波长的图像存储实验以观察实际的存储增强和抑制效应. 实验装置如图 4 所示. 在选择合适的 Ar⁺ 激光强度后,当 Ar⁺ 激光与 He-Ne 激光的偏振角度平行时,存储将得到增

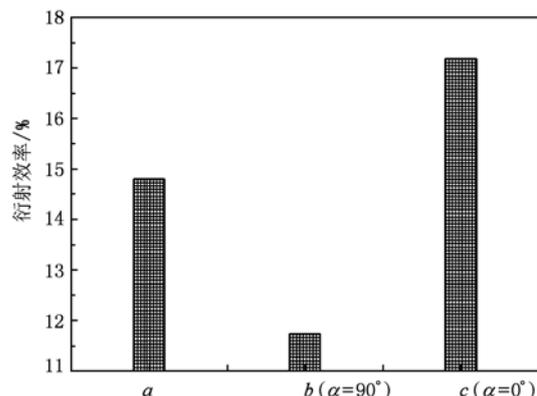


图 7 衍射效率的增强/抑制

强,垂直时则受到抑制作用. 图 8 (a) 是由单一的 He-Ne 激光作为探测/抽运的图像存储结果,图 8 (b)是当外加的 Ar⁺ 激光的偏振方向与抽运的 He-Ne 光垂直时的存储图像,存储图像减弱,图 8 (c)是当外加的 Ar⁺ 激光的偏振方向与抽运的 He-Ne 光平行时的存储图像,存储图像增强.



图 8 增强/抑制效应的图像存储结果((b)减弱,(c)增强)

2. 2. 4. 结果与讨论

从上面实验结果与分析中所知,此聚合物膜会因光致异构化和光致内电场两种效应结合引起较大的折射率变化,由此如果用两相干光束照射样品,在此样品膜的内部可能产生具有持久性的折射率光栅. 通过实验样品倾斜度对衍射效率的影响,可以得出该样品具有多重复用功能,其全息存储在 2. 2. 2 实验中体现.

在 2. 2. 3 实验中我们注意到使用的 Ar⁺ 激光强度要适当,一般讲,高的 Ar⁺ 激光强度对图像存储的质量没有改善. 我们认为其原因是:当只有两相干 He-Ne 激光光束时,因为 He-Ne 激光的波长几乎在样品的吸收带外,不存在吸收. 在样品内部形成的只有折射调制光栅,而当 Ar⁺ 激光的介入,由于 532. 8 nm 的 Ar⁺ 激光是在样品的吸收区,所以 Ar⁺

激光在样品中可建立折射调制和吸收调制两种光栅,它的折射光栅要根据它们平行或垂直 He-Ne 的折射光栅条纹情况而对原光栅有增强或抑制作用,但它的吸收光栅由于相位不同,仅会对原光栅起破坏干扰作用,另外吸收引起的热效应也会引起干扰,因而总的表现出抑制效应. 所以一般来说,使用 Ar⁺ 激光将会使原来存储的图像的折射光栅受到抑制或干扰破坏作用是主要的,只有确当地使用它的强度和偏振方向才能起到一定的增强效应. 当然图像存储中,确当地应用抑制效应,可使图像从正效应变成负效应,即出现暗于背景的图像. 这也与光致双折射实验中测出的现象相一致. 另外由于存在抑制效应,我们用一附加的垂直偏振的 Ar⁺ 激光,可对已经存储的图像进行擦除.

3. 结 论

本文在非吸收区光抽运测试了和研究了偶氮苯聚合物 ADPA-PVK-PBA-TNF 薄膜器件的光致双折射, 获得光致双折射变化值 $\Delta n = 1.3 \times 10^{-3}$. 还探讨抽运光对光致双折射的增强和抑制效应. 在此基

础上初步实现了多重角度复用信息存储、获得了较为清晰的全息图像存储. 讨论了图像存储的增强/抑制效应, 利用这种效应可使存储图像删除. 实验结果表明该样品薄膜有较好的非线性光学性质, 是一种有开发潜力的高容量光学记录材料, 可望其在高密度、平行式信息存储和图像处理等多方面得到应用.

- [1] Suzuki Y, Ookijima Y, Takeshima H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* B **40** 1588
- [2] Todorov T, Tomova N, Nikolova 1983 *Opt. Comm.* **47** 123
- [3] Eich M, Wendorff J 1990 *Opt. Soc. Am.* B **7** 1428
- [4] Nie H, Zhang B, Tang X Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 263 (in Chinese) [聂海、张波、唐先忠 2007 物理学报 **56** 263]
- [5] Rochon P, Batalla E, Natansohn A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 136
- [6] Manivannan G, Lemelin G, Changkakoti R 1994 *Appl. Opt.* **33** 3478
- [7] Xiao Y, Sun C X, Tang D G, Liu 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]
- [8] Zhang Y N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5279 (in Chinese) [张亚妮 2008 物理学报 **57** 5279]
- [9] Delaire J A, Nakatani K 2000 *Chem. Rev* (Washington, D. C.) **100** 1817
- [10] Wang H, Huang Y P, Liu G L, Zhao F L, Wei Z L, Wang J, Liang Z X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3394
- [11] Tian Y, Pan X, Wang C S, Zhang X Q, Zeng Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6979 (in Chinese) [田勇、潘煦、王长顺、张小强、曾艺 2009 物理学报 **58** 6979]
- [12] Yang Q, Wei Z, Zhang Y, Sun G, Li F 2001 *Appl. Phys.* B **72** 855
- [13] Qi S W, Yang X Q, Chen K, Zhang C P, Zhang L S, Wang X Y, Xu T, Liu Y L, Zhang G Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3189 (in Chinese) [祁胜文、杨秀芹、陈宽、张春平、张连顺、王新宇、许棠、柳永亮、张光寅 2005 物理学报 **54** 3189]
- [14] Deng L G, Luo L Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1480 (in Chinese) [邓罗根、罗丽媛 2007 物理学报 **56** 1480]
- [15] Liang J C, Wang X S, Luo D B, She W L, Wu S Z, Zeng F, Tang T, Yao S L 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3596 (in Chinese) [梁检初、王晓生、罗锻斌、余卫龙、吴水珠、曾钊、唐天、姚胜兰 2004 物理学报 **53** 3596]
- [16] Nobuhiro Kawatsuki, Emi Uchida 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1560
- [17] Li L Y, Zhao Y Y, Li F M, Yang J, Chen G R, Wang C C 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1535
- [18] Xie R S, Fan W B, Li L M, Zhao Y Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 2725

Orientation-enhanced and holographic storage of a novel azobenzene doped polymer*

Xie Ru-Sheng¹⁾²⁾ Zhao You-Yuan^{1)†}

1) (Department of Optical Science and Engineering, School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

2) (Fujian Bioengineering Vocational and Technical College, Fuzhou 350002, China)

(Received 25 April 2010; revised manuscript received 15 July 2010)

Abstract

A novel optical high-density storage material ADPA-PVK-PBA-TNF polymer film was reported. In the nonresonant absorption of sample, we tested and investigated its photo-induced birefringence and obtained the value $\Delta n = 1.3 \times 10^{-3}$. We analyzed the physico-chemical mechanism of orientation-enhancement and discussed the enhancing/restraining effects of photo-induced birefringence in the film. On this basis, multiple angles storage were achieved and clear holographic storage images were gained. The enhancing/restraining effect of image storage was also discussed. And with the help of this effect one can process and remove storage images.

Keywords: azobenzene doped polymer films, photo-induced birefringence, optical holographic storage, enhanced photo-induced orientation

PACS: 42.25.Lc, 42.65.-k, 42.81.Gs

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50533010).

† Corresponding author. Email: yyzhao@fudan.edu.cn