

Improvement of Holographic Properties in Nanoparticles Dispersed Photopolymer

Qingkai Ni, Dan Yu*, Yaohui Geng, Yuanyuan Zhao, Chunpeng Li

College of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin

Email: [*yudanhit@126.com](mailto:yudanhit@126.com)

Received: Jul. 8th, 2014; revised: Jul. 15th, 2014; accepted: Jul. 24th, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The grating formation process in SiO₂ nanoparticles dispersed PQ-PMMA photopolymer is investigated. It is demonstrated that the nanoparticles are a significant factor for improvement of holographic properties. In diffusion process, the dark enhancement of grating is measured. In consecutive polymerization, the temporal evolution of diffraction efficiency is measured for reflecting the grating formation process under consecutive exposure. The mutual diffusion rate between PQ molecule and nanoparticle is estimated by nonlinear fitting method. The corresponding extracted results are important for improving holographic characteristics of the materials.

Keywords

Photopolymer, Holographic Grating, Nanoparticles, Diffraction Efficiency

纳米粒子掺杂的光致聚合物全息性能改善研究

倪庆凯, 于丹*, 耿耀辉, 赵元元, 李春鹏

天津理工大学理学院, 天津

Email: [*yudanhit@126.com](mailto:yudanhit@126.com)

收稿日期: 2014年7月8日; 修回日期: 2014年7月15日; 录用日期: 2014年7月24日

*通讯作者。

摘要

本文研究了二氧化硅纳米粒子掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯光致聚合物材料的光栅形成过程。证明了纳米粒子对材料全息性能的改善作用。针对小分子扩散行为,实验上测试了材料在短曝光后的光栅暗增强过程。针对光致聚合过程,实验上测试了材料在连续光照射下的实时光栅形成过程。并采用非线性拟合方式,估算了材料中小分子与纳米粒子间的互扩散速率。所获得的结果对于改善材料的全息性能有着重要应用价值。

关键词

光致聚合物, 全息光栅, 纳米粒子, 衍射效率

1. 引言

近年来, 菲醌掺杂的聚甲基丙烯酸甲酯光致聚合物材料(英文简称 PQ-PMMA)由于杰出的全息性能, 目前其已经成为具有潜在优势的下一代信息存储介质的首选材料[1]-[3]。较高的衍射效率、可忽略的收缩、较高的厚度与较低的制备成本使其备受关注。在多种全息光学领域的应用均被报道, 如全息光学装置、波导、图像滤波、数据存储等[4]-[8]。然而较低的感光度与折射率调制度是该材料最为显著的缺点。通过增加光敏剂与入射光强度的改善方式存在着很大的限制, 因此寻找新的掺杂成分便成为该材料的发展方向[9]-[12]。

纳米粒子作为一种有效的掺杂成分, 近年来受到人们广泛重视。通过纳米粒子掺杂能够显著增加光栅的调制深度。这是由于纳米粒子与光产物分子间的较高折射率差导致光栅对比度增强。已经有报道称, 具有高折射率调制度的永久全息存储在二氧化硅(SiO_2)或二氧化钛(TiO_2)纳米粒子掺杂的丙烯酸酯类聚合物系统中实现[13]-[15]。然而通过将纳米粒子作为掺杂成分来改善 PQ-PMMA 光致聚合物材料则报道较少。相应的材料性能改善程度与相关分析很少见诸报端。本文研究并测试了在短曝光与连续曝光两种条件下, 二氧化硅纳米粒子掺杂的 PQ-PMMA 光致聚合物全息性能改善, 并分析了内部的光化学反应机制。

2. 材料与实验

文中所用光致聚合物材料为 PQ-PMMA 光致聚合物。该材料采用热致聚合方式制备。首先将热引发剂偶氮二异丁腈(英文简称 AIBN)与菲醌粉末溶于甲基丙烯酸甲酯液体中, 相应的质量百分比为 1:0.5:100。然后将该混合溶液在 55°C 下静置三小时, 排除其中的氮气。将二氧化硅纳米粒子(平均直径 $5\sim 15\text{ nm}$)混入该混合液中。该混合后的液体在超声中持续振荡, 避免纳米粒子团簇。并将温度升至 80°C 通过热引发聚合方式制备材料。最后将温度降至 60°C , 并持续放置 72 小时。经过抛光后能够得到厚度均匀的聚合物样品。通过改变纳米粒子掺杂浓度, 可以实现不同质量百分比掺杂的光致聚合物样品, 如表 1 所示。

图 1 展示的是聚合物材料的实物图与相应的吸收谱。掺杂了 SiO_2 纳米粒子的聚合物样品吸收能力略有增强, 并且吸收峰发生了少许红移。这可能是由于纳米粒子具有较高的比表面积, 导致了更多的光散射与吸收, 而高吸收能够提高材料的光化学响应能力, 对于全息存储是一个有利的方面。从图中可以看出 532 nm 的 DPSS 激光器对于记录全息光栅是较为合适的波长。

全息性能测试采用二波耦合实验光路。采用对称入射的记录方式, 角度为 60° , 并采用波长为 632 nm 的 He-Ne 激光作为读出光, 在相应的 Bragg 角度进行读取光栅衍射效率。根据吸收谱, 该波长的光对材料不敏感。由于 PQ 分子较低的扩散系数, 该材料中光致聚合过程与扩散过程是独立的。因此这两个过

Table 1. Photopolymer sample with various nanoparticle concentrations
表 1. 不同纳米粒子掺杂浓度的聚合物样品

成分(wt%)	SiO ₂	PQ	AIBN	MMA
样品1	0.0	1.0	0.5	98.5
样品2	0.1	1.0	0.5	98.4
样品3	0.2	1.0	0.5	98.3

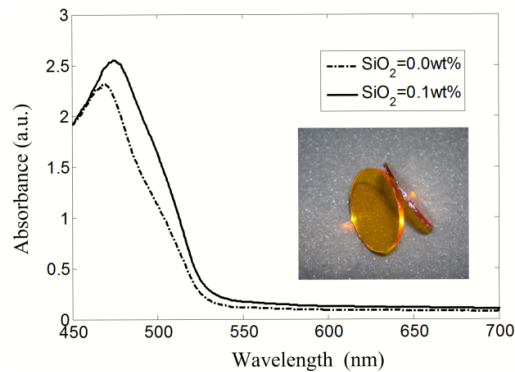


Figure 1. Absorbance spectrum of sample
图 1. 样品的吸收谱

程需要单独研究。为了研究光栅由于扩散导致的增强行为，我们使用 50 s 短曝光过程，而后在较长的时间内探测光栅的暗增强过程。在连续曝光过程中，一直保持材料被相干光照明，同时实时探测材料中光栅的形成过程。

3. 实验结果与讨论

针对材料全息性能的改善研究，本文设计了两个实验过程，分别为短时间曝光与连续曝光过程。短时间曝光主要研究材料内部小分子与纳米粒子的互扩散过程，而连续曝光主要研究材料内部全息光栅建立过程中的性能改善程度。

3.1. 短曝光与暗增强

图 2 描绘的是短时间曝光过程中，衍射效率的时间变化曲线。所对应的三种材料的 SiO₂ 纳米粒子掺杂浓度分别为 0.0 wt%、0.1 wt%、0.2 wt%。从图中可以明显看出，掺杂 SiO₂ 纳米粒子的光致聚合物材料光响应性能显著提升。能够以较快的速度发生光化学反应，从而初步建立相位光栅。当到达 50 s 曝光时间时，掺杂纳米粒子浓度为 0.1 wt% 的材料衍射效率达到 35%，而未掺杂材料仅仅为 15%，二者相差很大。这说明 SiO₂ 纳米粒子通过自身特性显著提高了材料的光敏性能，其原因可能是纳米粒子提供了更多的电子转移通道，从而为光化学响应中自由激子形成过程提供了更多的自由电子，从而显著提升光敏剂形成自由基的能力，宏观上表现为光响应速度的提高。然而在样品中掺杂更高浓度的纳米粒子并不能使衍射效率继续增大，掺杂浓度为 0.2 wt% 的材料衍射效率明显低于掺杂浓度为 0.1 wt% 的材料。这源于高浓度纳米粒子在增大吸收的同时也增加了散射源，导致大量入射光被散射从而使衍射效率下降，也就意味着存在一个最优化的掺杂浓度 0.1 wt%。

图 3 描绘的是经短时间曝光后材料光栅的暗增强过程。实线是使用指数函数的非线性拟合曲线。图中的初始时刻对应于短时间曝光终止时刻。经过短暂曝光后，材料中的相位光栅已经形成了一定强度。从图中可以看出，经过 3000 s 时间，光栅有着明显的增强过程，而且增强的幅度接近原来衍射效率的一

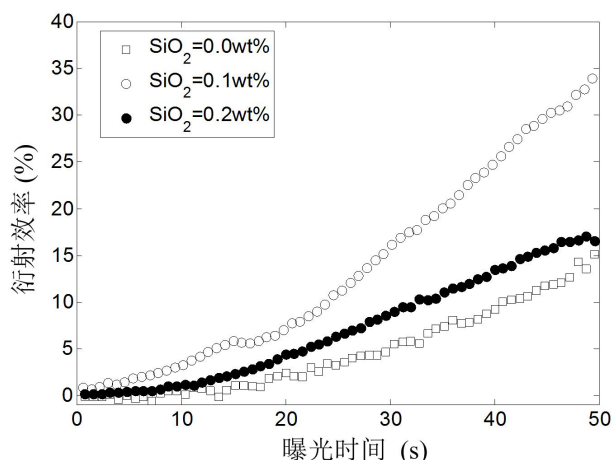


Figure 2. Temporal evolution of diffraction efficiency at short exposure

图 2. 短时间曝光过程中衍射效率的时间变化规律

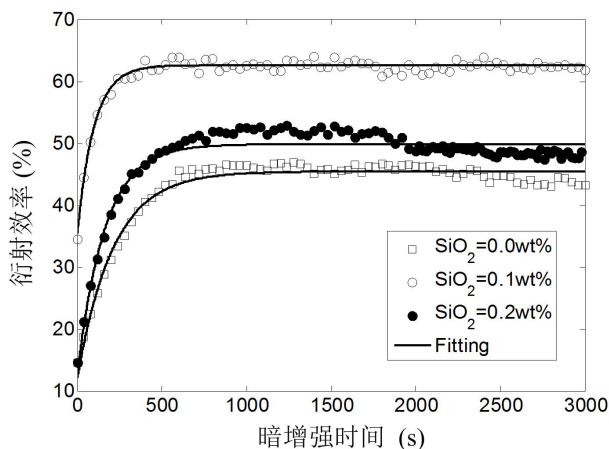


Figure 3. Dark enhancement of diffraction efficiency after short exposure, and $t = 0$ is corresponding to the exposure turned off. The symbols are experimental data and the solid lines are nonlinear fitting curves using exponential function

图 3. 短时间曝光后材料的暗增强过程, $t = 0$ 时刻对应于短时曝光停止。符号是实验数据, 实线是使用指数函数的非线性拟合曲线

倍。而掺杂纳米粒子的材料增强效果更为明显, 最大衍射效率超过 60%。这说明暗增强过程也是一种提升材料全息性能的重要手段。

曝光之后材料内部包括两个过程, 分别为: 暗反应与暗扩散过程。暗反应过程是非常短暂的, 一般情况下由自由基寿命决定, 自由基经过短暂的链接后便终止了暗反应过程, 我们也估算过暗反应过程的时间, 这个过程一般仅仅存在几十秒[11]。这之后的暗增强应该归结于材料内部小分子与纳米粒子的扩散过程。材料内部存在着 PQ 分子与纳米粒子, 同时还包括热致聚合后 MMA 单体小分子。曝光结束后, 富基于光暗区的 PQ 分子由于浓度梯度从暗区扩散至亮区, 增大了亮区光产物的折射率, 同时具有低折射率的 SiO₂ 纳米粒子经历一个从亮区至暗区的反扩散过程。纳米粒子的扩散过程更进一步增大了亮区与暗区间的折射率调制度, 从而使暗增强能够进一步提高光栅的调制深度。这说明掺杂 SiO₂ 纳米粒子的光致聚合物材料相对于未掺杂材料而言具有更高的全息性能。而 MMA 单体小分子由于与基底成分具有非

常相似的折射率，因此其扩散过程并不能对材料性能改善起到多少作用。

采用指数函数拟合衍射效率暗增强过程曲线，可以获得上升时间常数，该时间常数能够反映材料内部分子的扩散速率。三种纳米粒子掺杂浓度 0.0 wt%、0.1 wt% 与 0.2 wt% 相应的时间常数分别为：273 s，94 s 与 196 s。根据扩散速率与时间常数间的关系， $D = \Lambda^2/4\pi^2\tau$ ，可以估算相应材料的互扩散系数分别为： $2.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ ， $7.6 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 与 $3.7 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ 。通过数值可以看出，掺杂纳米粒子的样品扩散时间较短，相应的扩散系数更大，这也说明了掺杂后成分间的互扩散能够更好的促进光栅的形成，从而提高材料的全息性能。

3.2. 连续曝光光栅的时间变化规律

为了进一步证明纳米粒子对光致聚合物材料全息性能的改善，实验研究了材料在连续曝光下的光栅形成过程。通过探测实时的衍射效率时间变化，能够直观反映光栅的建立过程。图 4 所示是三种材料在 $67.9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 光强下衍射效率的时间变化规律。图中可以看出掺杂 SiO_2 纳米粒子的材料具有更快的上升速率与更高的衍射效率，这同样说明了材料经纳米粒子的掺杂后，全息衍射性能有了质的飞跃。

纳米粒子对光致聚合物材料性能的改善来自于纳米粒子自身与材料的曝光特性。纳米粒子较高的比表面积与光催化能力为光敏剂分子提供了更多的光吸收和电子通道，从而导致较高的光响应速率。同时曝光过程中纳米粒子与 PQ 分子间的互扩散过程将使得相位光栅的调制深度增高，从而提高了光栅的衍射效率[12]。互扩散过程与参与的纳米粒子和小分子有关，互扩散过程与相应的理论描述也将是我们进一步的研究工作重点。

4. 结论

本文测试了 SiO_2 纳米粒子掺杂的 PQ-PMMA 光致聚合物材料光栅形成过程。通过短曝光及其之后的暗增强过程可以看出，材料的光敏能力得到了较大提高，同时相同曝光时间，材料相位光栅折射率调制度也显著增强。这说明纳米粒子为材料内部的光化学反应过程提供了更多的促进，其起到了类似于催化剂的作用。估算的扩散时间常数与扩散速率也同样说明具有小尺寸的纳米粒子更能够很好的促进材料内部分子的扩散过程，从而进一步提高材料的光栅形成速率。在连续曝光过程中，衍射效率的快速上升并获得较高的衍射效率稳态值也说明纳米粒子掺杂是提高材料全息性能的重要手段。为了能够获得最优化的材料性能，提高分子间的扩散速率，降低全息散射仍然需要更深入的研究，也将作为我们今后研究的

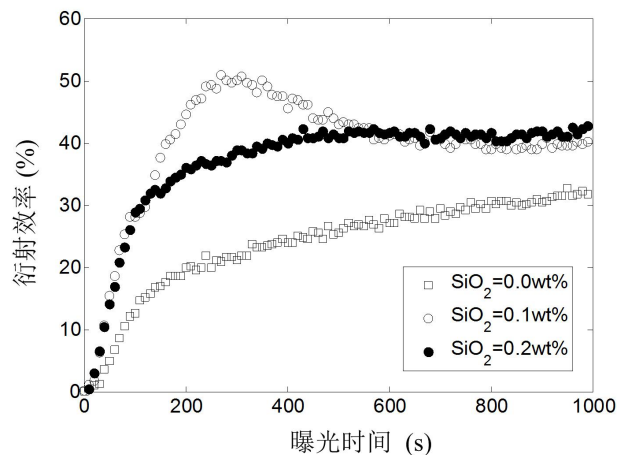


Figure 4. Temporal evolution of diffraction efficiency under consecutive exposure

图 4. 连续曝光过程衍射效率的时间变化规律

重点。本文所获得的结果对于认识纳米粒子对材料内部的光化学过程的影响，以及提高材料的全息性能有着重要影响。

基金项目

国家自然科学基金项目(项目编号: 61307007), 国家级大学生创新创业训练计划项目(项目编号: 201310060041)。

参考文献 (References)

- [1] Veniaminov, A.V. and Sedunov, Yu.N. (1996) Diffusion of phenanthrenequinone in poly(methyl methacrylate): Holographic measurements. *Polymer Science Series A*, **38**, 56-63.
- [2] Steckman, G.J., Solomatine, I., Zhou, G. and Psaltis, D. (1998) Characterization of phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) for holographic memory. *Optics Letters*, **23**, 1310-1312.
- [3] Lin, S.H., Hsu, K.Y., Chen, W.Z. and Whang, W.T. (2000) Phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) photopolymer bulk for volume holographic data storage. *Optics Letters*, **25**, 451-453.
- [4] Mahilny, U.V., Marmysh, D.N., Stankevich, A.I., Tolstik, A.L., Matusевич, V. and Kowarschik, R. (2006) Holographic volume gratings in a glass-like polymer material. *Applied Physics B*, **82**, 299-302.
- [5] Sato, A. and Kostuk, R.K. (2003) Holographic grating for dense wavelength division optical filters at 1550 nm using phenanthrenequinone doped poly(methyl methacrylate). *Proceedings of SPIE*, **5216**, 44-52.
- [6] Kostuk, R.K., Maeda, W. and Chen, C.H. (2005) Cascaded edge illuminated holograms in phenanthrenequinone-doped poly(methyl methacrylate) polymers for optical code division multiplexing applications. *Proceedings of SPIE*, **5939**, Article ID: 593904-1-6.
- [7] Luo, Y., Gelsinger, P.J., Barton, J.K., Barbastathis, G. and Kostuk, R.K. (2008) Optimization of multiplexed holographic gratings in PQ-PMMA for spectral-spatial imaging filters. *Optics Letters*, **33**, 566-568.
- [8] Luo, Y., Russo, J.M., Kostuk, R.K. and Barbastathis, G. (2010) Silicon oxide nanoparticles doped PQ-PMMA for volume holographic imaging filters. *Optics Letters*, **35**, 1269-1271.
- [9] Liu, H., Yu, D., Jiang, Y. and Sun, X. (2009) Characteristics of holographic scattering and its application in determining kinetic parameters in PQ-PMMA photopolymer. *Applied Physics B*, **95**, 513-518.
- [10] Liu, H., Yu, D., Li, X., Luo, S., Jiang, Y. and Sun, X. (2010) Diffusional enhancement of volume gratings as an optimized strategy for holographic memory in PQ-PMMA photopolymer. *Optics Express*, **18**, 6447-6454.
- [11] Yu, D., Liu, H., Jiang, Y. and Sun, X. (2010) Holographic storage stability in PQ-PMMA bulk photopolymer. *Optics Communications*, **283**, 4219-4223.
- [12] Yu, D., Liu, H., Jiang, Y. and Sun, X. (2011) Mutual diffusion dynamics with nonlocal response in SiO₂ nanoparticles dispersed PQ-PMMA bulk photopolymer. *Optics Express*, **19**, 13787-13792.
- [13] Suzuki, N., Tomita, Y. and Kojima, T. (2002) Holographic recording in TiO₂ nanoparticle-dispersed methacrylate photopolymer films. *Applied Physics Letters*, **81**, 4121-4123.
- [14] Suzuki, N. and Tomita, Y. (2006) Real-time phase-shift measurement during formation of a volume holographic grating in nanoparticle-dispersed photopolymers. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 011105.
- [15] Tomita, Y., Furushima, K., Ochi, K., Ishizu, K., Tanaka, A., Ozawa, M., Hidaka, M. and Chikama, K. (2006) Organic nanoparticle (hyperbranched polymer)-dispersed photopolymers for volume holographic storage. *Applied Physics Letters*, **88**, Article ID: 071103.