

doi:10.3788/gzxb20154402.0209003

双光子辐照下的螺吡喃聚合物薄膜偏振 全息光栅记录研究

郑美玲¹, 谢鑫¹, 苏伶俐¹, 李本天¹, 付申成¹, 石峰², 王秀莉³

(1 长春理工大学 理学院, 长春 130022)

(2 微光夜视技术重点实验室, 西安 710065)

(3 东北师范大学 生命科学学院, 长春 130024)

摘 要:螺吡喃聚合物薄膜在短波辐照后的曝光灵敏度和偏振敏感性均得到显著提升. 基于这一特性, 在线偏振的蓝紫光(405 nm)伴随下, 用两束耦合的绿光(532 nm)以 s-p 的记录模式在螺吡喃掺杂的 PMMA 聚合物薄膜上构建全息光栅, 并通过低功率红光(632.8 nm)进行探测. 在 405 nm 和 532 nm 双光子共同作用下, 衍射效率动力学特性强烈依赖于辅助光功率. 研究发现, 405 nm 激光辐照产生了两种作用: 一方面为记录光提供了可取向的部花青分子; 另一方面, 扰乱了 532 nm 激光形成的折射率光栅并降低了部花青分子的转化活性. 考虑到光栅随机光场区的部花青分子聚集体的存在, 本文建立了包含衍射效率与各分子光响应速率关系的理论模型. 实验数据与拟合结果精准吻合, 有效地解释了偏振全息记录中螺吡喃与部花青分子相互转化的微观机制.

关键词:全息光栅; 偏振; 动力学; 螺吡喃; 部花青; 光化学反应; 光致变色

中图分类号: O438.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2015)02-0209003-5

Polarization Holographic Grating Recording in Spiropyran Doped Polymers Under Bi-photonic Irradiations

ZHENG Mei-ling¹, XIE Xin¹, SU Ling-li¹, LI Ben-tian¹, FU Shen-cheng¹, SHI Feng², WANG Xiu-li³

(1 School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

(2 Science and Technology on Low-Light-Level Night Vision Laboratory, Xi'an 710065, China)

(3 School of Life Sciences, Northeast Normal University, Changchun, 130024, China)

Abstract: The exposure sensitivity and polarization sensitivity of spiropyran doped polymers after the irradiation in short-wavelength range were significantly improved. Based on such properties, holographic grating recordings accompanying with a linearly polarized blue-violet beam (405 nm) in the photochromic film were performed by two coherent green beams (532 nm) for s-p formation. Under the bi-photonic action of 405 nm and 532 nm, temporal evolution of diffraction efficiency was strongly dependent on auxiliary light intensity. It was found the blue-violet irradiation plays double roles in holographic recordings; on one hand, providing the molecular orientationable merocyanine for the recording beams; on the other, disrupting the formation of refractive index gratings and reducing the conversion activity of merocyanine molecule. Taking the existence of merocyanine aggregation in the random light field of interference fringes into account, an theoretical model was established which reveals the relationship between diffraction efficiency and light-rate-constant of each molecular. The experimental results are precisely fitted with this model, the microscopic reaction mechanism of spiropyran and merocyanine molecules in polarization holographic recording was effectively explained.

Key words: Holographic gratings; Polarization; Kinetics; Spiropyran; Merocyanine; Photochemical reactions; Photochromism

OCIS Codes: 090.2900; 050.1950; 210.4810; 260.5430

基金项目: 国家自然科学基金(Nos. 61007006, 31271442)资助

第一作者: 郑美玲(1991-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为偏振全息光存储. Email: 595648156@qq.com

导师(通讯作者): 付申成(1979-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电成像器件与光致变色光存储材料. Email: fusc515@163.com

收稿日期: 2014-07-23; 录用日期: 2014-09-12

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

0 引言

偏振全息技术以其众多优点,如全光逻辑操作、高密度光存储、制备分布反馈式激光谐振腔等而成为人们的研究热点^[1-2]. 偏振全息干涉是指光强均匀分布,但光场偏振态周期性调制的干涉模式,偏振全息光栅一般可以在具有光致双折射特性的薄膜材料中构建. 近年来,有关于光折变晶体,液晶材料,光致聚合物,贵金属纳米颗粒/半导体复合薄膜和光致变色染料掺杂的聚合物材料的全息记录动力学过程研究结果被陆续报道^[3-7],然而螺吡喃(Spiropyran, SPY)作为其中一员,其光栅生长动力学始终没有得到系统的研究. 由于螺吡喃光照前后发生键的裂解与复合,产生包括吸收光谱在内的许多瞬间性质的变化,且开环体的热稳定性较好,便于研究其变色后的许多性质,近年来螺吡喃的光栅形成机制一直备受关注. 螺吡喃在紫外或近紫外光的作用下,螺环裂解,由无色的螺环结构转变为有色开放的部花青(Merocyanine, MC)两性离子结构,同时部花青分子可以通过光化学或热弛豫的作用转换回螺吡喃分子^[8-9]. 本文通过探测螺吡喃聚合物薄膜全息光栅在线偏振的蓝紫光(405nm)的辅助下, Nd:YAG 激光(532 nm)记录的光栅生长过程,分析了双光子作用下的 SPY-MC 分子转换规律,提出聚集体对光栅生长的影响,并在此基础上,建立了全息光栅生长的动力学方程,为将来螺吡喃在光密度光存储领域的应用提供了更为深入、全面的理论支撑.

1 理论分析

1.1 光致变色动力学研究

光致变色螺吡喃的光化学和热转换过程可以表示为^[8-9]



SPY 和 MC 分别为无色螺吡喃和有色部花青的稳态结构, R_{SPY} 和 R_{MC} 分别为给定光强下的螺吡喃分子和部花青分子的光反应速率(s^{-1}), λ_{I} 和 λ_{R} 分别为激励光(405 nm)和记录光(532 nm)的波长, R_{T} 是部花青分子的热弛豫速率(s^{-1}). 光反应速率可以表示为

$$R_i = \ln 10 I_i \epsilon_i \varphi_i \lambda_i / N_{\text{A}} h c \quad (2)$$

式中, I_i 为在波长 λ_i 下的光强(单位: $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ϵ_i 为摩尔消光系数($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$), φ_i 为 i 态的光跃迁量子效率, N_{A} 为阿伏伽德罗常量, h 为普朗克常量, c 为光速. 分别用 D_{SPY} 、 D_{MC} 来表示螺吡喃和部花青分子的浓度,则它们的实时演化过程可以表示为

$$\frac{dD_{\text{SPY}}}{dt} = -R_{\text{SPY}} D_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} D_{\text{MC}} + R_{\text{T}} D_{\text{MC}} = (R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}) D_0 - (R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}) D_{\text{SPY}} \quad (3)$$

$$\frac{dD_{\text{MC}}}{dt} = R_{\text{SPY}} D_{\text{SPY}} - R_{\text{MC}} D_{\text{MC}} - R_{\text{T}} D_{\text{MC}} =$$

$$R_{\text{SPY}} D_0 - (R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}) D_{\text{MC}} \quad (4)$$

式中 D_0 表示染料分子的总浓度,满足

$$D_0 = D_{\text{SPY}}(t) + D_{\text{MC}}(t) \quad (5)$$

当激励光和可见光的功率均比较低时,光致变色的非线性效应可以忽略,认为只存在一阶线性过程,即认为这里的 R_{SPY} 、 R_{MC} 、 R_{T} 均为一定功率下不随时间变化的参量. 对式(3)积分,得到螺吡喃分子浓度为

$$D_{\text{SPY}}(t) = \frac{R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}}{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}} D_0 + \left[D_{\text{SPY}}(0) - \frac{R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}}{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}} D_0 \right] \times \exp[-(R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}})t] \quad (6)$$

通过式(5)和式(6)得到部花青的分子浓度为

$$D_{\text{MC}}(t) = \frac{R_{\text{SPY}} D_0}{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}} \times \left\{ 1 - \exp[-(R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}})t] \right\} \times \left[1 - \frac{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}}{R_{\text{SPY}} D_0} D_{\text{MC}}(0) \right] \quad (7)$$

从式(6)和式(7)可以看出,在光致变色过程中,螺吡喃的分子浓度以速率 $R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}$ 呈指数衰减,相反,部花青分子浓度随时间逐渐增大.

1.2 全息光栅衍射效率的动力学模型

部花青对线偏振光有较高的偏振敏感性而对椭圆偏振光以及圆偏振光偏振敏感性较低或者几乎不敏感^[10],因此当 s-p 偏振组合在样品表面形成空间调制光场时,会形成取向光场与随机光场周期分布,“复制”为光致变色分子各向异性与各向同性周期分布的折射率光栅.

在全息光栅形成的取向光场区中,存在 R_{SPY} 和 R_{MC} 的共同作用,用 $D_{\text{MC}}(t)_{\text{L}}$ 表示取向光场区中部花青分子的浓度,其表达式和式(7)一致,即

$$D_{\text{MC}}(t)_{\text{L}} = \frac{R_{\text{SPY}} D_0}{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}} \times \left\{ 1 - \exp[-(R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}})t] \right\} \times \left[1 - \frac{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}}{R_{\text{SPY}} D_0} D_{\text{MC}}(0) \right] \quad (8)$$

记录开始时,只存在螺吡喃分子,即 $t=0$, $D_{\text{MC}}(t)=0$,此时,式(8)变为

$$D_{\text{MC}}(t)_{\text{L}} = \frac{R_{\text{SPY}} D_0}{R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}}} \times \left\{ 1 - \exp[-(R_{\text{SPY}} + R_{\text{MC}} + R_{\text{T}})t] \right\} \quad (9)$$

随机光场区中只存在 R_{SPY} 的作用,用 $D_{\text{MC}}(t)_{\text{D}}$ 表示相应的部花青分子的浓度,同理可以得到

$$D_{\text{MC}}(t)_{\text{D}} = \frac{R_{\text{SPY}} D_0}{R_{\text{SPY}} + R_{\text{T}}} \times \left\{ 1 - \exp[-(R_{\text{SPY}} + R_{\text{T}})t] \right\} \quad (10)$$

则随机光场与取向光场区中部花青分子的浓度差可以表示为

$$\Delta D_{MC}(t) = D_{MC}(t)_D - D_{MC}(t)_L \quad (11)$$

对于低功率光诱导的光致变色系统,全息光栅的衍射效率 $\eta(t)$ 与干涉光场区中部花青分子浓度差的平方满足以下关系^[11-12]

$$\eta(t) = \sinh^2(k \cdot \Delta D_{MC}(t)) \quad (12)$$

式中 k 为与时间无关的比例因子,满足

$$k = \epsilon_R \Lambda / 2 \cos \theta \quad (13)$$

此处, ϵ_R 为材料对探测光的吸收系数, Λ 为光栅周期, θ 为探测光角度. 鉴于式(12)中衍射效率的值 $\eta(t)$ 较低,衍射效率的计算方法可简化为

$$\eta(t) = \sinh^2(k \cdot \Delta D_{MC}(t)) \approx (k \cdot \Delta D_{MC}(t))^2 \quad (14)$$

综合式(9)、(10)、(11)和(14),可将衍射效率表示为

$$\eta(t) = k^2 \left\{ \frac{R_{SPY} D_0}{R_{SPY} + R_T} \{1 - \exp[-(R_{SPY} + R_T)t]\} - \frac{R_{SPY} D_0}{R_{SPY} + R_{MC} + R_T} \times \{1 - \exp[-(R_{SPY} + R_{MC} + R_T)t]\} \right\}^2 \quad (15)$$

2 实验

2.1 样品的制备

实验所用的螺吡喃(SPY)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)从 Aldrich 公司购买. SPY 和 MC 的化学结构与其相互转化关系如图 1. 将 SPY 和 PMMA 以 15.0 wt% 的配比溶解在适量的三氯甲烷中,待溶液混合均匀后将其旋涂于洁净的玻璃显微载物片表面,在室温条件下干燥 12 h,最终得到表面厚度均匀的薄膜样品,样品厚度通过光学台阶仪(XP-1)测得为 $d = 2 \pm 0.1 \mu\text{m}$. 整个过程在黑暗条件下进行.

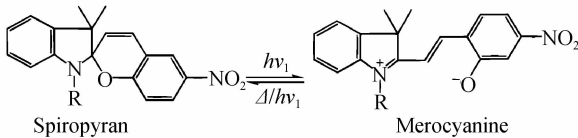


图 1 螺吡喃与部花青分子间的可逆异构过程

Fig. 1 Schematic of the reversible isomerization between spiropyran (SPY) and merocyanine (MC)

2.2 吸收光谱

图 2 为浓度为 15.0wt% 的 SPY/PMMA 聚合物薄膜在蓝紫激光(405 nm, 40 mW)辐照前、5 min 后在紫外-可见范围内的吸收光谱图,吸收光谱通过 Perkin-Elmer 系列的 Lambda 900 分光光度计测得,所测波长范围为 300~700 nm. 由图 2 可以看出,纯的螺吡喃对可见光基本是不吸收的,但经过 405 nm 激光辐照后,由于产生部分部花青,样品在 589 nm 的可见光波段附近出现了一个较高的吸收峰. 图中箭头所示分别为实验中所用激励光(405 nm)、记录光(532 nm)和探测光(632.8 nm).

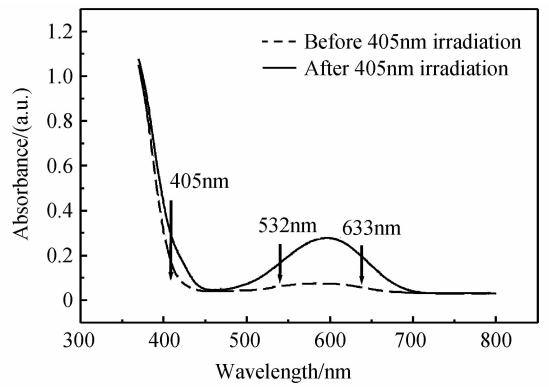


图 2 聚合物薄膜在激励光照前后的吸收光谱
Fig. 2 Absorption spectrum of polymer film before and after irradiation

3 结果与分析

3.1 双光子记录特性曲线

实验中所用偏振全息装置如图 3. 光栅通过由 Nd : YAG 激光器产生并由分光镜(BS)分束的两束耦合的二倍频激光线偏振光(532 nm)记录,曝光时间约为 2 000 s. 物光的偏振态保持 s 偏振态不变,参考光经过二分之一相位延迟片转换为 p 偏振态,得到 s-p 的偏振组合. 每束光的功率设为 5 mW,两束光夹角设定为 10° .

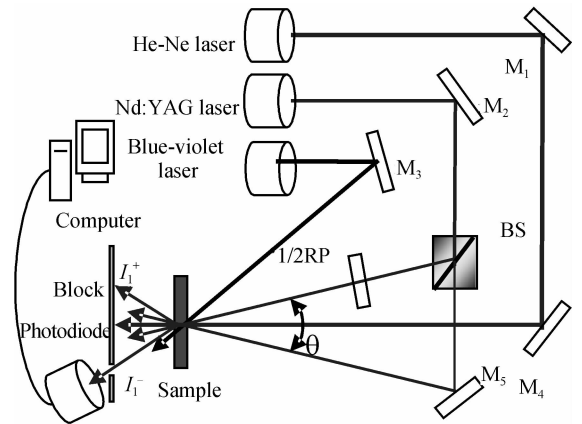


图 3 螺吡喃掺杂聚合物薄膜偏振全息记录实验装置
(BS 表示分光镜; M_1 - M_5 为反射镜; 1/2RP 为 1/2 相位延迟片)

Fig. 3 Polarization holographic grating recording in spiropyran-doped polymer films(BS: beam splitter; M_i : mirror; 1/2RP: 1/2 retardatio plate)

依据 $\Lambda = \lambda / 2 \sin(\theta/2)$ 得到光栅周期 $\Lambda = 2.63 \mu\text{m}$, 其中 λ 为记录光波长. 分别用功率可调的线偏振的蓝紫激光(405 nm)和低功率线偏振 He-Ne 激光(632.8 nm, 0.5 mW)作为辅助光与探测光. 记录光、辅助光和探测光的光斑精准地汇聚于样品表面一点. 通过连接到电脑的硅光电二极管测量 He-Ne 激光的一级衍射光,得到衍射效率与时间的函数. 由判别公式 $Q = 2\lambda d / n \Lambda^2$ (λ 为记录光波长, d 为样品厚度, Λ 为光栅周期, n 为样品折射率)可以判定,实验中记录的光栅

属于 Ranman-Nath 衍射范畴^[13]. 并且由于 Ranman-Nath 衍射具有多级对称衍射信号, 当衍射效率提高时可以观测到更高级的衍射信号.

衍射效率 η 通常定义为一级衍射光光强 $I_{1,diff}$ 与入射光强 I_{inc} 之比, 它是全息记录的一个重要参量, 表示为

$$\eta = I_{1,diff} / I_{inc} \quad (16)$$

衍射效率不仅决定了同一体积内可以存储的页面数, 而且直接影响探测的准确性.

图 4 为激光功率一定时, s-p 光栅衍射效率随探测光的椭圆率变化特性曲线. 图中 0° 表示探测光与物光偏振态平行, 而 90° 表示两者相互垂直的状态, 实线为拟合函数. 由于薄膜样品的光致各向异性是由螺吡喃分子结构的异构化引起的. 即螺吡喃分子在辅助光激发下转化为极化方向随机分布的部花青分子, 这些部花青分子在可见光(532 nm)的作用下, 以“分子角度烧孔”^[14] 机制回到稳定的螺吡喃状态. 显然, 理论拟合与试验数据实现了完美的一致. 并且无论是在偏振态平行还是垂直的状态下, 衍射效率都处于中间值, 而在 45° 和 135° 时分别达到了最小值(接近于 0)与最大值(二倍于中间值). 由此可以认定由 s-p 偏振态记录光引起的光致各向异性形成了纯的折射率光栅.

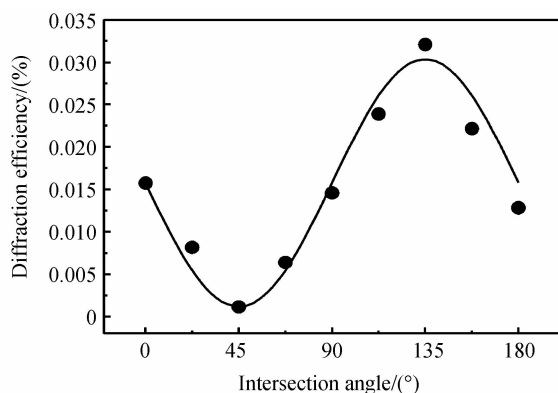


图 4 衍射效率对探测光的偏振依赖特性

Fig. 4 Polarization dependence of the diffraction efficiency on the reading beam

伴随不同功率线偏振的辅助光(405 nm)激励的衍射效率特性曲线如图 5, 其中图 5(a)为 4 种不同功率(10 mW、30 mW、50 mW、70 mW)辅助光全过程伴随下的衍射曲线, 图 5(b)为在激光功率一定时, 在不同阶段关闭辅助光的衍射特性曲线. 由图 5(a)可以明显地看出, 在不同功率辅助光激励下衍射效率涨幅与响应时间均不同, 最终达到的衍射效率稳定值也不同, 如在 30 mW 下达到了最高的衍射效率 $\eta = 0.04\%$, 而 10 mW 下与 70 mW 下衍射效率明显较低. 原因可能就是不同功率的蓝紫光激发 SPY \rightarrow MC 的效率不同, 导致薄膜中 MC 分子浓度区别, 进而影响光致各向异性效率与衍射效率.

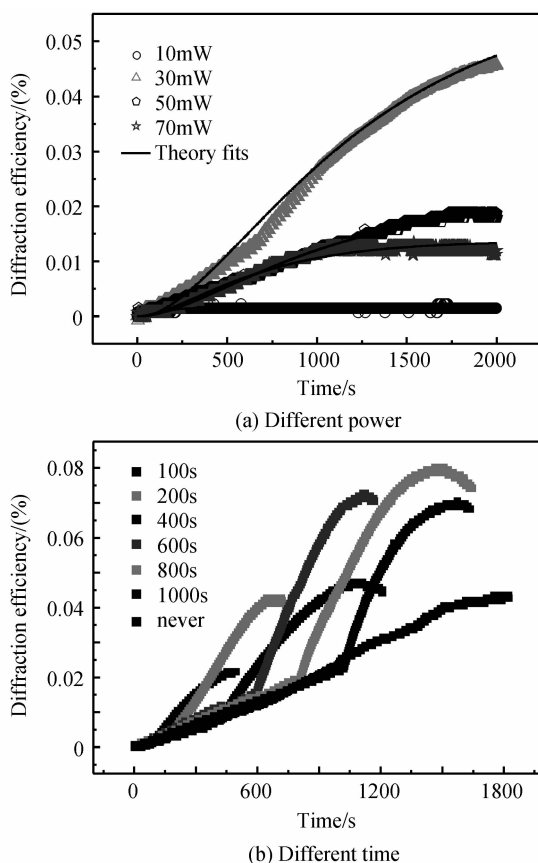


图 5 衍射效率随时间变化曲线

Fig. 5 Relationship of diffraction efficiency and time under different power of irradiation beam

显然辅助光与激励光在分子转换层面上存在竞争, 当激励光功率过低时, 如 10 mW, 由 405 nm 激光激发的部花青分子很快地被 532 nm 激光转换回螺吡喃状态. 由于足量的部花青分子是产生光致各向异性的关键, 部花青分子的遗失, 直接导致了衍射效率偏低. 然而当激励光功率过高时, 螺吡喃分子会源源不断地被转化为部花青分子, 原本由 532 nm 激光形成的折射率光栅不断地被 405 nm 激光干扰. 尤其是在光栅的随机光场区会产生过盛的部花青分子. 前面提到, 部花青分子为开放的两性离子, 有相对较大的电偶极矩, 在单位面积内过剩的部花青分子极易偶联成为首尾相连的聚集体形式^[15]. 然而这种聚集体是不可逆转的. 因此, 只有在功率适当的情况下(~ 30 mW)才会得到相对较高的衍射效率. 另一方面, 如图 5(b), 在光栅生长一段时间后关闭辅助光会在不同程度上提高光栅的衍射效率. 如前所述, 部花青分子浓度影响着光栅的衍射效率. 由于供可见光取向的足量部花青分子是需要一定时间的激发的, 在光栅形成早期关闭辅助光源, 会导致薄膜中部花青分子不足, 可见光的光致各向异性无法达到最佳效果, 因此衍射效率提高较低. 然而在最佳时间后关闭激励光源, 在材料中便会形成过饱和的部花青分子, 而形成无法还原成 SPY 分子的聚集体. 可见,

在辅助光(405 nm)伴随的过程中,近紫外光起到了两部分的作用,一方面提供足量的部花青分子供泵浦光(532 nm)取向,另一方面,扰乱 532 nm 激光形成的折射率光栅并降低部花青转换活性. 选择合适的时间关闭 405 nm 激光可以显著地提高光栅的衍射效率.

3.2 拟合参量与分析

为了更加精确地描述螺吡喃的光致各向异性过程,在前人的研究结果基础上,考虑到在光栅随机光场区形成的部花青聚集体对光栅生长的影响,将其动力学微观方程进行完善. $D_{MC}(t)_D$ 可以表示为

$$\frac{dD_{MC}(t)_D}{dt} = -R_{reg} D_{MC} \quad (17)$$

此处 R_{reg} 部花青聚集体反应速率常量. 因此,式(10)可以被修改为

$$D_{MC}(t)_D = \frac{R_{SPY} D_0}{R_{SPY} + R_T} \exp(-R_{reg} t) \times \{1 - \exp[-(R_{SPY} + R_T)t]\} \quad (18)$$

将其带入式(15),衍射效率的表达式更新为

$$\eta(t) = (kD_0)^2 \left\{ \frac{R_{SPY}}{R_{SPY} + R_T} \exp(-R_{reg} t) \times \left[1 - \exp[-(R_{SPY} + R_T)t] \right] - \frac{R_{SPY}}{R_{SPY} + R_{MC} + R_T} \times \left[1 - \exp[-(R_{SPY} + R_{MC} + R_T)t] \right] \right\}^2 \quad (19)$$

式(15)更新为基于以上简单的理论模型,光栅衍射效率的动力学实验数据得到很好的拟合结果,如图 5(a). 其中 $\times(kD_0)^2 = \times 0.115$ 为常量,相关动力学参量列于表 1. 比较表中的各参量可以发现,随着伴随光功率的增加,螺吡喃的光响应速率逐渐提高. 部花青分子的光响应速率保持在某一数量级,并没有明显的变化. 而部花青聚集体的反应速率随着激励光功率的显著提高. 这与前面的分析结果一致.

表 1 不同紫外光激励下光栅动力学拟合参量

Table 1 The fitting parameters of the experimental diffraction dynamics curves obtained for different power of irradiation beam

Power/mW	10	30	50	70
R_{SPY}	2.15×10^{-3}	1.50×10^{-2}	1.80×10^{-2}	1.90×10^{-2}
R_{MC}	0.1×10^{-4}	0.2×10^{-4}	0.2×10^{-4}	0.2×10^{-4}
R_T	1.65×10^{-2}	0.60×10^{-2}	2.39×10^{-2}	3.60×10^{-2}
R_{reg}	1.13×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.4×10^{-3}	2.1×10^{-3}

4 结论

本文利用分子动力学方法模拟计算,得到螺吡喃光致变色薄膜在偏振全息记录过程中衍射效率随辅助光功率的变化规律. 详细地阐述了光化学反应下螺吡喃与部花青分子相互转化的微观机制,提出螺吡喃与部花青分子的光响应速率随激励光功率变化的理论,并通过对螺吡喃掺杂的 PMMA 聚合物薄膜进行偏振

全息记录实验研究验证了这种关系的存在和正确性,为其他学者研究螺吡喃衍生物的偏振全息记录过程提供了可靠的依据,同时,也为后期研究如何将螺吡喃材料的高衍射效率光栅应用于高密度光存储领域指明了途径.

参考文献

- [1] OCHIAI T, BARADA D, FUKUDA T, *et al.* Angular multiplex recording of data pages by dual-channel polarization holography[J]. *Optics Letters*, 2013, **38**(5): 748-750.
- [2] YANG Jian-jun, ZHOU Jing-li, KE Yan, *et al.* Fabrication of rewritable phase grating with polarization holography on azobenzene polyester[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(11): 1988-1992.
杨建军,周京利,柯燕,等. 利用偏振全息记录可重复擦写的偶氮相位光栅[J]. *光子学报*, 2007, **36**(11): 1988-1992.
- [3] FENG Zong-cai, SONG Xiu-mei, JIANG Shu-yi, *et al.* Synthesis and photochromic performance of a hyperbranched azo polyurethane[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(2): 191-195.
冯宗财,宋秀美,蒋淑仪,等. 一种超支化偶氮聚氨酯的合成及其光致变色性能[J]. *光子学报*, 2013, **42**(2): 191-195.
- [4] CHEN F S, LAMACCHIA J T, FRASER D B. Holographic storage in lithium niobate[J]. *Applied Physics Letters*, 1968, **13**(7): 223-225.
- [5] NODA K, KAWAI K, SASAKI T, *et al.* Multilevel anisotropic diffractive optical elements fabricated by means of stepping photo-alignment technique using photo-cross-linkable polymer liquid crystals[J]. *Applied Optics*, 2014, **53**(12): 2556-2561.
- [6] CLOSE D H, JACOBSON A D, MARGERUM J D, *et al.* Hologram recording on photopolymer materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, **14**(5): 159-160.
- [7] KAWAMURA G, SATO S, MUTO H, *et al.* AgBr nanocrystal-dispersed silsesquioxane-titania hybrid films for holographic materials [J]. *Materials Letters*, 2010, **64**(23): 2648-2651.
- [8] FU Shen-cheng, LIU Yi-chun, LU Zi-feng, *et al.* Real-time holographic gratings recorded by He-Ne laser in polymer films containing spirooxazine compounds pre-irradiated by UV light [J]. *Optical Materials*, 2005, **27**(10): 1567-1570.
- [9] BERKOVIC G, KRONGAUZ V, WEISS V. Spiropyran and spirooxazines for memories and switches [J]. *Chemical Reviews*, 2000, **100**(5): 1741-1753.
- [10] ZHENG Mei-ling, XIE Xin, ZHANG Zhi-ying, *et al.* Biphotonic holographic grating recordings for different polarization configurations in spirooxazine-doped polymers [J]. *Applied Optics*, 2014, **53**(25): 5815-5823.
- [11] SOBOLEWSKA A, JOANNA Z, BARTKIEWICZ S. Biphotonic photochromic reaction results in an increase in the efficiency of the holographic recording process in an azo polymer[J]. *American Chemical Society Langmuir*, 2014, **30**(1): 17-21.
- [12] YANG Xiu-qin, ZHANG Chun-ping, QI Sheng-wen. Theoretical analysis for the diffraction optical field in polarized holograph [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(11): 2761-2766.
杨秀芹,张春平,齐胜文. 偏振全息光栅衍射光程的理论分析 [J]. *光子学报*, 2009, **38**(11): 2761-2766.
- [13] KULISHOV M, KRESS B. Free space diffraction on active gratings with balanced phase and gain/loss modulations[J]. *Optics Express*, 2012, **20**(28): 29319-29328.
- [14] SEKKAT Z, DUMONT M. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature [J]. *Applied Physics B*, 1992, **54**: 486-489.
- [15] WEISS V, KRONGAUZ V A. Photokinetics in photochromic polymers studies by holographic recording[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**(31): 7562-7565.