

低玻璃化转变温度掺杂有机聚合物体系的光折变效应*

崔一平 程宁钟 嫒

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

提要 报道了一种低玻璃化转变温度掺杂有机聚合物体系中的光折变效应。研究了 PVK-C₆₀ 薄膜的光电导特性, 测量了 PVK-硝基偶氮苯的电光系数。在 PVK-C₆₀-硝基偶氮苯-邻苯二甲酸二丁脂 (DBP) 厚膜中实现了光学简并四波混频和两束耦合, 在较低的场强下 (16.4V/μm), 获得高达 1.5% 的四波混频衍射效率。实验表明了 DBP 增塑剂的引入有效地增加了取向对光折变效应的贡献, 提高了材料的光折变性能。

关键词 光折变, 聚合物, 玻璃化转变温度

1 引 言

光折变效应在光学信息处理和相位共轭等方面具有极为广泛的应用前景^[1]。在过去的二、三十年中, 有关光折变效应的理论和实验工作主要集中在无机晶体上。无机晶体制备复杂, 成本较高, 而且掺杂改性极其困难, 这些不利因素大大限制了无机晶体的实际应用。有机聚合物与无机晶体相比, 有一些显著的优点: 首先, 光折变有机聚合物的介电常数 ϵ 很小, 非线性基团的有效电光系数较大, 因而材料的衍射品质因数 $n^3 r_{eff}/\epsilon$ 很大。而无机晶体材料的电光效应通常是由于离子极化率的贡献, 因而材料的衍射品质因数 $n^3 r_{eff}/\epsilon$ 很难提高; 其次, 有机聚合物材料制备工艺简单, 采用甩胶法 (spin-coating) 很容易制成大面积的薄膜光波导器件。而且有机聚合物掺杂方便, 通过添加适当的光敏基团、电荷输运基质和电荷俘获中心可以改善材料的光折变特性。并且利用分子工程技术还可以对有机聚合物进行分子设计和剪裁, 使材料的结构性能达到最佳。另外, 有机聚合物还具有比无机晶体更高的光学破坏阈值。基于上述原因, 有机聚合物已经成为一种新型的极具潜力的光折变材料。国内外对于有机聚合物光折变效应的研究正在逐步展开^[2~4]。

目前所研究的聚合物光折变材料一般分为两类, 一类是掺杂型的, 它是由几种具有不同功能的聚合物及有机分子混合在一起制备成的样品^[2,3]。另一类为化学键合型的, 它将具有不同功能的基团通过化学手段键接到聚合物主链上去^[5]。这两类材料各有优缺点, 前者易于选取不同功能的分子, 但其掺杂浓度受到限制, 材料均匀性亦较难控制。而后者的材料均匀性及稳定

* 国家自然科学基金及江苏省自然科学基金资助项目。

性较好,但是其功能基团的选取则受到其化学性能的限制,且在化学合成上难度较大。另外这两类材料在进行电场极化时均对材料的电特性要求很高。为了使其电光活性基团充分取向排列,则在加足够高的电场的同时,还要对材料加热至玻璃化转变温度 T_g 以上的温度,而在这时材料更易于击穿。如降低极化电场,则其中的电光基团难以充分取向排列,从而难以提高光折变材料的衍射效率。一种有效的解决办法是在材料中加入增塑剂^[6]以降低其玻璃化转变温度。本文以聚乙烯基吡啶(PVK)为基质, C_{60} 为光生电荷敏化剂,4'-[2-羟乙基苯甲氨基]-4-硝基偶氮苯(NAB)为电光材料,实验研究了PVK/ C_{60} 的光电导特性及PVK/NAB的电光特性。并用邻苯二甲酸二丁脂(DBP)为增塑剂,运用光学四波混频及两波耦合实验研究了PVK/ C_{60} /NAB/DBP材料体系的光折变特性。

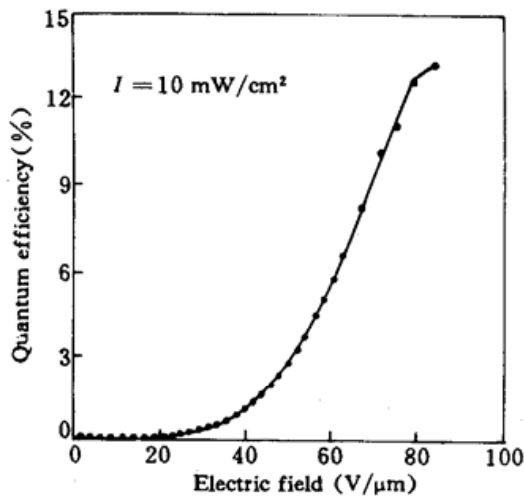


Fig. 1 Electric field dependence of quantum efficiency of the photo-charge carrier generation for PVK- C_{60} film

2 PVK- C_{60} 薄膜的光电导

为研究PVK- C_{60} 体系的光电导特性,先将3.0 mg的 C_{60} 溶解于2.0 mg一氯化苯中,然后加入97 mg PVK,待充分溶解后,用甩胶法将胶状溶液在ITO玻璃上制成均匀薄膜,然后将试样置于烘箱中,100 °C条件下恒温20 h,使溶剂完全挥发,得到2.56 μm的PVK- C_{60} 薄膜。最后利用真空蒸发,在有机薄膜上蒸镀一层圆形银电极。我们用He-Ne激光器的632.8 nm的激光来研究PVK- C_{60} 薄膜的光生电荷量子效率随外加电场的关系。其实验结果如图1所示。薄膜的量子效率随外加电场的变化可以用Onsager的成对复合理论解释^[7]。

3 PVK-硝基偶氮苯的电光效应

薄膜试样仍然采用甩胶法制成Sandwich结构,薄膜的厚度为2~3 μm。采用甩胶法制备的薄膜,其试样中偶氮苯分子的排列是杂乱无章的。要想在宏观上表现出二阶非线性效应,必须将小分子定向排列,这称为极化(Poling)过程。

在样品两电极间施加约80 V/μm的电场,同时将试样加热至玻璃化温度 T_g 以上,极性极强的偶氮苯分子将在电场作用下定向排列,冷却后极性分子很难再转向,由此形成了极性分子定向排列的极化膜。

实验采用4'-[2-羟乙基苯甲氨基]-4-硝基偶氮苯作为电光活性分子。电光系数的测量采用反射型电光调制法^[8]。在实验中两电极间施加180 V的直流电压,并将试样加热至120 °C保持10 min,以使小分子定向排列。试样冷却至室温后退去直流电压,施加峰值 $\delta V = 65$ V、频率为1000 Hz的交流电压,测量光探测器输出的直流电压 V_0 和1000 Hz的交流电压 ΔV 。聚合物薄膜的电光系数可由下式算得:

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda}{4\pi n^3 \delta V \text{tg} \varphi \sin \varphi} \cdot \frac{\Delta V}{V_0}$$

我们测得PVK-硝基偶氮苯(重量比90:10)薄膜的电光系数为:

$$\gamma_{33} = 9.8 \text{ pm/V}$$

$$\gamma_{13} = 3.3 \text{ pm/V}$$

这证明硝基偶氮苯是一种具有较高电光系数的材料,可以用于光折变材料中作为电光活性分子。

4 光折变特性

为了研究该材料的光折变特性,我们将 PVK/C₆₀/NAB/DBP 以 189 : 1 : 10 : 40 的重量比溶于氯苯中。然后在两片 ITO 导电玻璃中间制成该掺杂体系膜,膜厚为 156 μm。由于有增塑剂 DBP 存在,所以材料的 T_g 低于室温,故无需加热进行电场极化。用于光学简并四波混频 (DFWM) 实验的几何配置如图 2 所示。其光源为 Ar⁺ 离子激光器 (INNOVA20, COHERENT) 泵浦的染料激光器 (CR-599, COHERENT), 采用 DCM 染料, 光波波长为 633.0 nm。写光束 $I_1 = 8 \text{ mW}$, $I_2 = 7.6 \text{ mW}$, 其入射角分别为 53.6° 和 60.6°, 所形成的折射率光栅周期为 $\Lambda = 8.26 \mu\text{m}$ 。读光束光功率为 0.56 mW。写光束的偏振方向为 S 偏振, 而读光束为 P 偏振方向。

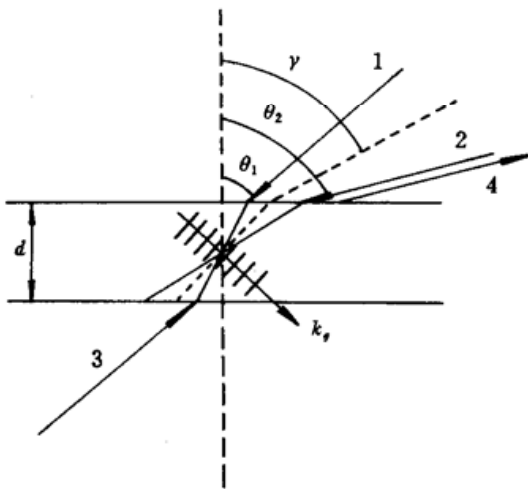


Fig. 2 Experimental arrangement for the degenerate four-wave mixing

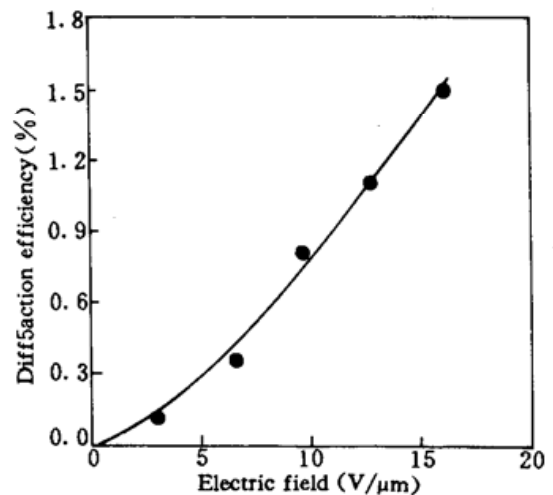


Fig. 3 Electric field dependence of DFWM diffraction efficiency for the PVK/C₆₀/NAB/DBP polymeric composite

通过测量光学四波混频衍射效率随外加电场的变化来研究该种材料的光折变特性随电场依赖关系,测量结果如图 3 所示。实验结果表明,其四波混频衍射效率强烈地依赖于外加电场。当外加电场为 16.4 V/μm 时,其衍射效率高达 1.5%。这比无增塑剂的聚合物材料的衍射效率(一般为 10⁻⁵~10⁻⁴,见参考文献[2],[3],[9])相比要高出几个量级。而这个衍射效率又比文献[6]所报道的相同场强下的衍射效率要高。

增塑剂 DBP 的加入之所以能大幅度提高光折变材料的衍射效率,是因为它有效地降低了材料的玻璃化转变温度 T_g , 使之低于室温。这样在室温下,电场就能使其中的极性偶氮分子取向排列,从而产生强烈的双折射效应^[10]。在光学四波混频实验中,空间电荷光栅场显然可以在这种材料中通过取向过程形成一个双折射光栅,在有足够的直流外电场存在时,该双折射光栅将对一级衍射信号产生贡献;另一方面,由于直流外电场的存在使介质中的电光基团高度定向

排列,从而大大提高了介质的宏观电光系数。上述两个因素也就有效地增强了材料的光折变效应^[11]。

由光折变效应所引起的折射率光栅与写光束的强度光栅之间有一个空间相位差。这就为区分来自于光折变光栅的贡献和与光强度光栅同相的吸收光栅、热光栅、光化学光栅等所产生的贡献提供了方便。光学两束耦合是区分同相光栅与相移光栅的较理想的方法。对于同相光栅而言,两束等强度、相同偏振态的光束通过耦合后其增益(衰减)行为完全对称。而对于光折变相移光栅而言,两束耦合的能量转换行为是不对称的^[12],其中一束的能量将向另一束转移。而其能量传输方向取决于光折变介质的取向或施加电场的方向。在我们的实验中两束光均为S偏振,其入射角分别为53.6°和60.6°,光强均为15.5 mW。当施加的电压为25.6 V/ μm 时,其能量指数耦合系数 Γ 为3.18 cm^{-1} 。其中一束光被放大,另一束则衰减近似相等的幅度。当电场反向时,双束能量耦合方向亦发生反向。上述的四波混频衍射效率的电场依赖性及两束耦合能量转移的非对称性证实了光折变光栅的存在。

5 结 论

光学四波混频及两束耦合实验结果表明,掺杂聚合物体系 PVK/C₆₀/NAB/DBP 具有明显的光折变效应。其中增塑剂 DBP 的引入有效地降低了材料的玻璃化转变温度 T_g , 从而使得材料中的电光基团更有效地取向,进而大大提高了四波混频衍射效率。然而这种材料仍有较大的潜力,因为本文实验中所施加的电场还较低。可以通过纯化材料、提高材料的击穿电场、增加施加的外电场强度来进一步提高其衍射效率。

参 考 文 献

- 1 P. Gunter, J. P. Huignard. Photorefractive Materials and Their Applications I & II. Topics in Applied Physics, Vol. 61, Springer, Beilin, 1988. 1~165
- 2 S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg *et al.*. Observation of the Photorefractive Effect in a Polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(14): 1846~1849
- 3 Y. P. Cui, Y. Zhang, P. N. Prasad *et al.*. Photorefractive effect in a new organic system of doped nonlinear polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(18): 2132~2134
- 4 崔一平, 杨正名, 韦 钰. 聚合物光折变的研究进展. *中国激光*, 1994, **A21**(5): 403~408
- 5 L. Yu, W. Chan, Z. Bao. Photorefractive polymers. z. structure design and property characterization. *Macromolecules*, 1993, **26**(9): 2216~2221
- 6 M. E. Orczyk, J. Zieba, P. N. Prasad. Fast photorefractive effect in PVK-C₆₀-DEANST polymer composite. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(35): 8699~8704
- 7 L. Onsager. Initial recombination of ions. *Phys. Rev.*, 1938, **54**: 554~557
- 8 J. S. Schildkraut. Determination of the electrooptic coefficient of a poled polymer film. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(19): 2839~2841
- 9 Y. Zhang, Y. P. Cui, P. N. Prasad. Observation of photorefractivity in a fullerene-doped polymer composite. *Phys. Rev. B*, 1992, **46**(15): 9900~9902
- 10 J. W. Wu. Birefringent and electro-optic effects in poled polymer films; steady-state and transient properties. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1991, **8**(1): 142~152
- 11 W. E. Moerner, S. M. Silence, F. Hache *et al.*. Orientationally enhanced photorefractive effect in polymers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1994, **11**(2): 320~330
- 12 P. Yeh. Introduction to photorefractive Nonlinear Optics, New York; John Wiley & Sons, Inc., 1993. 118~182

Photorefractive Effect in a Doped Polymer System with a Low Glass Transition Temperature

Cui Yiping Cheng Ning Zhong Yuan

(Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

Abstract In this paper, photorefractive effect in a doped polymer system with a low glass transition temperature (T_g) is reported. Photoconductivity of a PVK-C₆₀ thin film has been investigated and electro-optic coefficient of a PVK-nitroazobenzene thin film has been measured. Optical degenerate four-wave mixing and two-beam coupling experiments have been done in the thick film of PVK-C₆₀-nitroazobenzene-dibutyl phthalate (DBP). The diffraction efficiency of 1.5% for the four-wave mixing was obtained under a relatively low field of 16.4V/ μm . The experimental results reveal that the plasticizer, DBP, effectively enhanced the photorefractive effect by an orientational mechanism, and the property of the photorefractivity of the material has been improved.

Key words photorefracton, polymer, glass transition temperature

一种新型可调谐 Stark 反常色散光学滤波器

Stark 反常色散光学滤波器是由夹在一对相互正交的偏振片之间的原子蒸气池组成,而原子蒸气池置于纵向均匀磁场和横向均匀电场之中,电场方向与偏振光偏振化方向呈 45°角。当线偏振光穿过色散原子蒸气池时,产生偏振旋转。如果入射光频率接近原子蒸气的共振频率时,产生的旋转偏振最大,透射率峰值对应于那些旋转角是 $(2k+1)\pi/2$, $k=1,2,3,\dots$ 及原子蒸气的低吸收的频率。透射谱依赖于磁场、电场和滤波器的低能级粒子数密度。

实验采用双光路检测的方案。实验所用激光器为 Lampda Physik 公司生产的 EMG 201 准分子激光器泵浦同一公司生产的 FL2002E 染料激光器。输出分别用 Boxcar 平均,数据采集系统记录。实验条件是激光线宽 0.2 cm^{-1} ,重复次数 6 次/秒,激光能量在 nJ 量级。Cs 原子蒸气池长 43 mm,水银温度计监测温度,温度控制在 $140\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,恒定磁场强度为 0.047 特斯拉。

在恒定温度、恒定磁场强度条件下,改变电场强度,得到 Stark 反常色散光学滤波器的透射谱,随着电场强度的不断增加,透射谱的调谐量也在增加。在电压达到 10500 V 时,我们得到的透射谱调谐量 10.6 HGz。从实验上发现,电场的作用主要是频移作用。我们还把磁场频移作用和电场频移作用做了实验上的比较。当磁场增加,透射谱的峰值增加,线宽变化不大,但增加到一定值时,透射率会逐渐下降,线宽明显增加。而电场 Stark 效应和磁场 Faraday 效应复合机制效应则不同,线宽基本不变,调谐量改变。

(掌蕴东 毕勇 姜心 于俊华 马祖光)

哈尔滨工业大学光电子技术研究所, 哈尔滨 150001 1996 年 8 月 4 日收稿)