

共轭有机高聚物 PPQ 薄膜非线性吸收的 Z-扫描测量*

黄金荣 刘建华** 朱鹤元 胡谊梅 孙迭麓 李富铭

(三束材料改性国家重点实验室 复旦大学分部, 复旦大学物理系 上海 200433)

孙 猛

(复旦大学高分子科学系 上海 200433)

提要 用 Z-扫描方法在 532 nm 波长测量了共轭高聚物 PPQ (polyphenylquinoxalines) 薄膜的三阶光学非线性参数, 发现其较强的非线性(双光子)吸收系数 $\beta \approx 0.59 \text{ cm/MW}$ 。同时得到 Kerr 系数 $n_2 \approx 9.5 \times 10^{-10} \text{ esu}$, 与用其他方法的测量结果较好地吻合。

关键词 Z-扫描, 共轭高聚物, 超快光学非线性

1 引 言

聚苯基喹恶啉 PPQ (polyphenylquinoxalines) 是一种长链梯型 (ladder type) 共轭有机高聚物, 具有良好的物理及化学稳定性, 玻璃化转变温度 $T_g = 337^\circ\text{C}$ ^[1]。彦军等对 PPQ 的有机溶液用皮秒时间分辨简并四波混频方法测得了 PPQ 的三阶非线性极化率为 $\chi^{(3)} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ esu}$, 时间响应快于 35 ps (受激光脉冲宽度的限制)^[2]。并发现非线性的激发态增强达到 2 倍^[3]。在 600 nm 附近 PPQ 具有负的群速色散, 因而具有潜在的光孤子传输能力。另外对飞秒激光脉冲在 PPQ 平面光波导中的传输特性的理论和实验进行了系统研究。

然而, 对于 PPQ 的非线性吸收性质却不甚了解。这种非线性双光子或三光子吸收具有超快光学响应, 并且对材料的光学非线性也具有一定的增强作用。但一般而言, 非线性吸收对材料作为器件应用具有不利的影响。为此, 我们用 Z-扫描方法对其进行了测量, 发现在 532 nm 波长具有较强的双光子吸收。

2 实验及结果

2.1 样品制备

实验所用样品, 是用 1~ 5% 的 PPQ 四氯乙烷溶液注入水平校正的模具内, 置于 40~ 50°C

* 国家自然科学基金(批准号: 19804003)、国家博士后基金及复旦大学青年基金资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-11-29; 收到修改稿日期: 2000-06-12

的烘箱中,待溶剂挥发后,再在 80°C 温度下烘 4 ~ 5 h, 冷却揭下。膜厚的测量用 $2.5\times$ 显微物镜的读数显微镜, 读取 PPQ 膜的横切端面, 经多次平均测得约 $L = 40\ \mu\text{m}$ 。其 $532\ \text{nm}$ 处的线性吸收 $\alpha_0 \approx 40\ \text{cm}^{-1}$ 。

2.2 实验装置

Z-扫描测量装置如图 1 所示, 所用 Nd:YAG 锁模激光器重复频率为 $10\ \text{Hz}$, 脉冲宽度为 $35\ \text{ps}$, 波长为 $532\ \text{nm}$ 。光电探测用硅光二极管, 加反偏压, 以确保其工作于线性区。小孔光阑的线性透过率 $S \approx 0.01$ 。数据采集用 EG&G 公司的 Boxcar4100, 并与计算机相连。样品扫描由步进马达驱动。

2.3 实验

在进行 PPQ 薄膜测量之前, 用厚度为 $2\ \text{mm}$ (内径) 的比色皿装入 CS_2 对系统进行校准, 然后分别用开孔和闭孔对 PPQ 薄膜进行了扫描, 所得归一化透过率曲线如图 2, 3 所示。每一个实验数据由 10 个采样点平均得到。

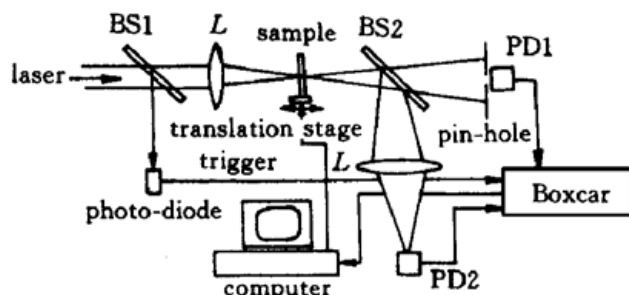


图 1 Z-扫描测量装置示意图

BS: 分束镜; L: 聚焦透镜; PD: 光电二极管

Fig. 1 Experimental setup for the Z-scan measurements

BS: beam splitter; L: lens; PD: photodiode

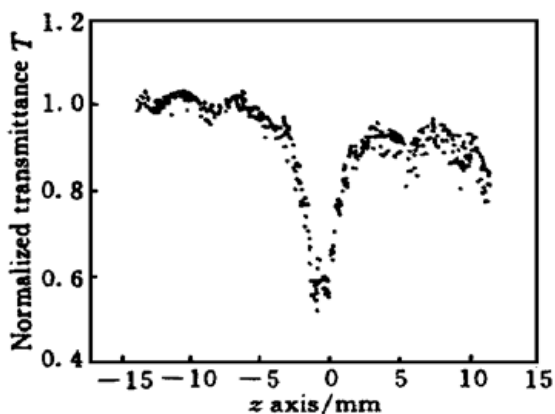


图 2 PPQ 薄膜 Z-扫描的小孔归一化透射曲线, 小孔线性透过率 $S \approx 0.01$

Fig. 2 Normalized transmittance verses sample position z for Z-scan measurement on PPQ cast film using a closed aperture with the linear transmittance $S \approx 0.01$

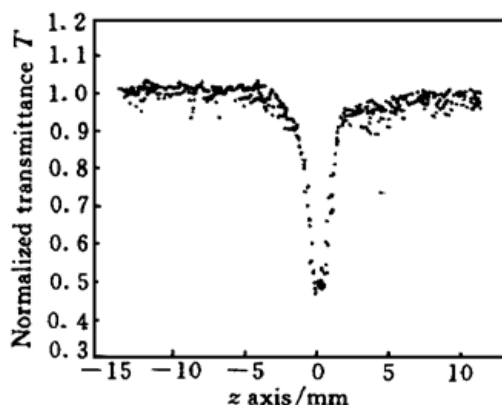


图 3 PPQ 薄膜 Z-扫描的开孔归一化透射曲线

Fig. 3 Normalized transmittance verses sample position z for Z-scan measurement on PPQ cast film using an opened aperture

3 分 析

M. S. Bahae 给出了归一化数据处理的基本关系

$$\Delta T_{n-v} = \frac{T_{\max}(z) - T_{\min}(z)}{T_0} = 0.406(1 - S)^{0.25} \Delta \Phi_0 \quad (1)$$

式中 $S, \Delta \Phi_0$ 分别表示小孔光阑的线性透过率和轴上非线性相移, 有

$$S = 1 - \exp\left[-2 \frac{r_a^2}{w_a^2}\right], \quad \Delta \Phi_0 = \gamma I_0 k L_{\text{eff}} \quad (2)$$

式中 r_a, w_a 分别表示小孔光阑半径和光阑处的光斑半径, k 为波矢, I_0 为轴上焦点处的峰值光强, γ 为非线性折射率系数, L_{eff} 为样品的有效厚度。

对具有非线性损耗的介质, 其吸收由线性和非线性部分组成

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{nl} = \alpha_0 + \beta \cdot I \quad (3)$$

式中 β 表示双光子吸收系数。Z-扫描方法可以通过探测归一化的总光强的变化, 来得到 β 值。

本实验用 CS_2 对系统进行校准, 所得归一化透过率变化 $\Delta T_{p-v} = 0.38$ 。所用激光峰值 $I_0 = 1.82 \text{ GW/cm}^2$ 。本装置中采用的聚焦透镜的焦距由平行光管法测量, $f = 110.2 \text{ mm}$, 通光光阑半径 $w = 2.0 \text{ mm}$, 由高斯光束近似, 可计算出该透镜的共焦参数 $z_0 = 0.52 \text{ mm}$ 。

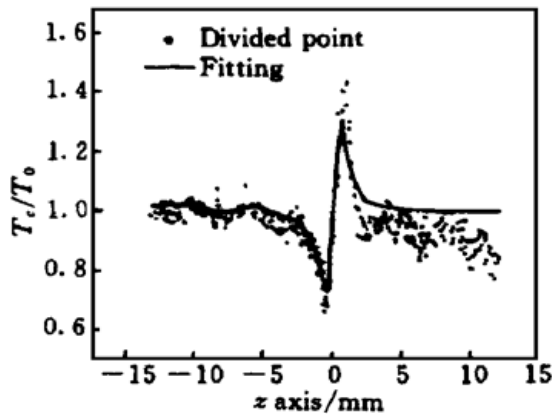
由图3的开孔扫描, 可以不经详细的数值拟合, 仅根据原点处的归一化透过率值 $T(z = 0)$, 得到非线性吸收系数 $\beta^{[4,5]}$

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi q(0, 0, z)}} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q(0, 0, z) \exp(-\tau^2)] d\tau \quad (4)$$

式中 $q(0, 0, 0) = \beta I_0 L_{\text{eff}}$, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$ 。

代入 α_0 及 L 的数据, 得出 $L_{\text{eff}} \approx 37 \mu\text{m}$ 。平滑图3的开孔曲线, 可得 $T(z = 0) = 0.5$, 故而可由 $T(z = 0) \sim q(0, 0, 0)$ 关系^[5] 得出 $q(0, 0, 0) = 4.0$ 。故而有

$$\beta = \frac{q(0, 0, 0)}{I_0 L_{\text{eff}}} \approx 0.59 \text{ cm/MW} \quad (5)$$



于是得到了 PPQ 的非线性吸收系数值。

将图2的闭孔扫描曲线与图3的开孔曲线相除, 即可得到非线性折射的归一化透过率关系, 如图4中的数据点所示。用最小二乘法, 并直接以光轴上非线性相移 $\Delta\Phi_0$ 和聚焦透镜的共焦参数 z_0 为拟合参数, 以下式

$$T(\Delta\Phi_0, z_0, z) = 1 + \frac{4 \cdot \frac{z}{z_0} \cdot \Delta\Phi_0}{\left[\left(\frac{z}{z_0} \right)^2 + 9 \right] \left[\left(\frac{z}{z_0} \right)^2 + 1 \right]} \quad (6)$$

图4 Z-扫描闭孔与开孔归一化透射率曲线对应点之比。实线表示由轴上非线性相移和透镜共焦长度为参数的拟合曲线

Fig. 4 Division plot for the normalized transmittance verses sample position z for the closed scanning by the opened one. Data points represent the divided values from the corresponding points of Fig. 1 by Fig. 2, and the solid line shows the function fitting for the data points with the on-axis nonlinear phase shift and the confocal length as the two eigen-parameters

对图4的数据点进行拟合, 结果得出 $\Delta\Phi_0 = 1.35 \pm 0.07$, $z_0 = 0.56 \pm 0.03$ 。拟合过程的收敛性非常稳定。拟合曲线如图4中的实线所示。实验数据和拟合结果都表明 PPQ 具有正的光学三阶非线性。对比测量的和拟合的共焦参数 z_0 的值非常接近, 可见上述拟合结果具有相当的可靠性。

从而可以得到 PPQ 薄膜的非线性折射率系数 γ (或 n_2)

$$\gamma = \frac{\sqrt{2} \lambda \Delta\Phi_0}{2\pi I_0 L_{\text{eff}}} \quad (7)$$

代入有关数据得出 $\gamma = 2.40 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$, 再由 n_2 与 γ 的关系

$$n_2 = \frac{c \cdot n_0}{40 \cdot \pi} \chi \approx 9.46 \times 10^{-10} \text{ esu} \quad (8)$$

以 $n_0 = 1.65$ 代入, 得出 $\text{Re}(\chi^{(3)}) = 1.65 \times 10^{-10} \text{ esu}^{[6]}$ 。

与用 DFWM 方法所得到的结果较好地吻合^[3]。至此, 我们已用了至少 DFWM, 波导传输及 Z-扫描等三种不同的方法对 PPQ 的非线性折射率系数进行了测量, 结果吻合得较好。

在实验中采用低重复的 ps 光脉冲激发, 避开了聚合物体系的热响应的建立及弛豫过程^[7], 因而所得到的非线性透过率完全是由于共轭链电子的超快响应的结果。

本实验表明, PPQ 薄膜在 532 nm 存在较强的非线性(双光子)吸收, Agrawal^[8]认为描述有机高聚物光学非线性的理论, 与一维半导体的非线性理论是一致的, 因此, 随着聚合度的增加, 电子运动的自定域(self-localization), 以及激子、双激子等电荷相关态也将增加, 从而导致体系的非共振吸收或多光子吸收。

考查 PPQ 作为实际应用(如光开关及非线性定向耦合器等)的可能性, 我们引用 T 和 W 两个品质因素^[9] 分别衡量有无非线性吸收时的材料性能。 $W = n_2 l / 2\alpha_0 \lambda$, $T = 2\beta\lambda / n_2$ 作为定向耦合器的条件是 $W > 1$, 及 $T < 1$ 。将有关参数代入, 得出在 532 nm, $W \approx 1.05$, 可见即使在 532 nm 波长, PPQ 的 W 品质也是有希望的。对于 T 品质, 结果不理想。但如果工作波长移向长波, 双光子吸收将显著下降, 从而 PPQ 的品质因素将显著提高。事实上, 以 He-Ne(632.8 nm) 激光为信号光的基于 PPQ 的平面光波导的抽运-探针(pump-probe)全光开关作用已经实现了^[10]。

4 结 论

用低重复率超短光脉冲激发, 采用灵敏的 Z-扫描方法, 直接测量了共轭高聚物 PPQ 薄膜的非线性折射率系数和非线性吸收系数, 认为这是一种纯电子的超快响应。所得 PPQ 的非线性吸收反映出这种高聚物链内离域电子的强相互关联作用, 这种作用将增强材料的光学非线性, 但同时也限制了其有效的工作波段, 因此, 研究材料的非线性光吸收, 对材料的实际应用是十分重要的。

参 考 文 献

- 1 P. M. Hergenrother. Polyphenylquinoxalines-high performance thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, 1976, **16**(5): 303~ 307
- 2 Yan Jun, Wu Jianyao, Zhu Heyuan *et al.*. The third-order nonlinear optical property and its time response of non-ether PPQ. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1995, **15**(6): 658~ 661 (in Chinese)
- 3 Jun Yan, Jianyao Wu, Heyuan Zhu *et al.*. Excited-state enhancement of the third-order nonlinear optical susceptibility of nonether polyphenylquinoxaline. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(3): 255~ 257
- 4 X. Wu, R. Wang, B. Zou *et al.*. The effects of different interfacial environments on the optical nonlinearity of nanometer-sized CdO organosol. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(15): 2097~ 2099
- 5 A. A. Said, M. S. Bahae, D. J. Hagan *et al.*. Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, CaAs, CdTe, and ZnTe. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, **9**(3): 405~ 414
- 6 S. Molyneux, A. K. Kar, B. S. Wherrett. Near-resonant refractive nonlinearity in polydiacetylene 9-BCMU thin films. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(24): 2093~ 2095
- 7 R. G. Caro, M. C. Gower. Phase conjugation by degenerate four-wave mixing in absorbing media. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1982, **QE-18**(9): 1376~ 1380
- 8 G. P. Agrawal, C. Cojan, C. Flytzanis. Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors

- and conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, 1978, **17**(2): 776~ 789
- 9 J. L. Sredas, C. Adant, P. Tackx *et al.*. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chem. Rev.*, 1994, **94**: 243~ 278
- 10 Jun Zhou, Zhuangqi Cao, Yingli Chen *et al.*. Observation of switching phenomena in a nonether polyphenylquinoxaline planar waveguide with two-wavelength nonlinear prism coupling. *Opt. Lett.*, 1997, **22**(19): 1449~ 1520

Z-scan Measurement on the Third-order Nonlinear Optical Absorption of Conjugated PPQ Polymer Film

Huang Jinrong Liu Jianhua Zhu Heyuan Hu Yimei Sun Diechi Li Fuming
(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Fudan University Branch, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Sun Meng

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Measurements on the third order optical nonlinearities of the conjugated polymeric cast film of PPQ (polyphenylquinoxalines) were performed based on the so called Z-scan method using a frequency doubled mode-locked Nd:YAG laser with low repetition rate. The nonlinear absorptive coefficient $\beta = 0.59 \text{ cm/MW}$, was obtained for PPQ, in addition, the measured nonlinear refractive index coefficient $\gamma = 2.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ was in a good agreement with the previously reported value.

Key words Z-scan, conjugated polymer, ultrafast optical nonlinearity