

文章编号: 0258-7025(2002)09-0845-05

掺杂偶氮苯聚合物薄膜光致双折射特性

陆 伟¹, 余卫龙¹, 张灵志²

(中山大学¹ 超快速激光光谱学国家重点实验室和物理系; ² 高分子研究所, 广东广州 510275)

提要 通过改变激励光光强以及激励光偏振方向与探测光偏振方向的夹角 θ , 研究一种新的掺杂偶氮苯聚合物薄膜光致双折射的特性。实验结果表明该掺杂偶氮苯聚合物薄膜在低激励光强下具有良好的光信息储存性能, 是一种很有潜力的光储存材料。对有关实验结果作出了定性的解释。

关键词 掺杂偶氮苯聚合物薄膜, 光致双折射, 光储存

中图分类号 O 436.3 ; O 436.4 ; O 437 **文献标识码** A

Characterization of Photoinduced Birefringence in the Azobenzene Doped Polymer Films

LU Wei¹, SHE Wei-long¹, ZHANG Ling-zhi²

(¹ State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy and The Department of Physics,

² Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 501275)

Abstract The characterization of photoinduced birefringence in a new kind of the azobenzene doped polymer film was studied by varying the intensity of the exciting beam and the angle θ between the direction of polarization of exciting beam and probe beam. The experimental results showed that the new polymer film has a good characterization for optical storage with the conditions of low exciting beam intensity. The qualitative explanation to the experimental phenomena was also given.

Key words azobenzene doped polymer films, photoinduced birefringence, optical storage

1 引 言

近年, 有机材料特别是一些高分子聚合物由于具有较高的非线性光学(NLO)系数和较快的响应以及易于制造而引人注目。目前, 含偶氮苯的材料由于其所含偶氮苯生色团分子具有顺(cis)-反(trans)异构体, 在光激励下会发生光致异构过程, 且在偏振光作用下发生光致分子取向重组, 因而具有光致二向色性^[1]、光致各向异性^[2]和光折变^[3,4]等优良NLO特性, 在光学控制、全息、光信息储存及转换等光电子信息领域的应用备受重视。

偶氮苯聚合物作为光信息储存介质的可能性第一次被 Todorov 等在 1983 年提出^[1,5]。他们将偶氮苯染料掺杂在高分子载体 PVA 中, 用波长为 488 nm 的线偏振光激励时, 发现聚合物系统的透射率与偏

振方向有关。探测光偏振方向与激励光偏振方向平行/正交, 透射率增加/减小。这种现象被称为光致二向色性。但有关实验结果表明这种光致双折射只能保持很短时间, 并且介质必须放置在黑暗中。因此从某种意义上讲这提出了实现光信息储存的一种可能。2000 年, 杨庆鑫^[6]等就是根据这一特性提出利用偏振光控制的光学转换新方法, 并通过改变激励光的偏振方向在偶氮苯掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的氟仿薄膜中得到了入射非相干图像的正负片。此研究领域的又一个里程碑是 Wendorff 在偶氮苯液晶聚合物薄膜中实现了可逆光储存。Wendorff 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, 确认真正起作用的是偶氮苯生色团分子。两年后, K. Anderle 等首次定性解释了偶氮苯聚合物的光致各向异性过

收稿日期 2001-06-20; 收到修改稿日期 2001-09-29

基金项目 广东省自然科学基金(批准号 980359)资助课题。

作者简介 陆伟(1979—), 男, 硕士生, 主要从事有机聚合物非线性光学性质的研究。E-mail: stils2@zsu.edu.cn

程,说明偶氮苯聚合物的光诱导各向异性与激励光偏振状态的关系。目前对光信息储存进行研究比较有特色的是加拿大的 Rochon 小组^[7~12]和 Lessard 小组^[13~16]以及保加利亚的 Todorov 小组^[1,5]。其中 Rochon 小组和 Todorov 小组主要从事各种偶氮苯体系的光信息储存机制和过程研究, Lessard 小组主要从事将偶氮苯体系作为储存介质用于光电子器件原型如波导、全息等研究。

就我们所知,以往的工作基本上都是通过改变激励光强来研究偶氮苯聚合物特性的。本文则研究了激励光(使掺杂偶氮苯聚合物产生光致分子取向重组的入射光)偏振方向与探测光(探测分子取向重组改变的入射光)偏振方向所成夹角 θ 对掺杂偶氮苯聚合物系统光致分子取向重组的影响,其中包括相同 θ 值取不同激励光入射光强时对取向的影响和一定激励光光强不同 θ 值对取向的影响。最后作了光擦除和保留时间的实验研究。

2 实验及理论分析

实验所用介质为一种新型的掺杂偶氮苯聚合物薄膜。利用旋转涂敷法将聚合物溶液在盖玻片上成膜,膜厚约为 $10\ \mu\text{m}$,橙黄色,有良好的均匀性。实验室温度为 24°C 。实验光路如图 1 所示。由于偶氮苯聚合物具有蓝-绿的共振吸收带^[3],因此用远离共

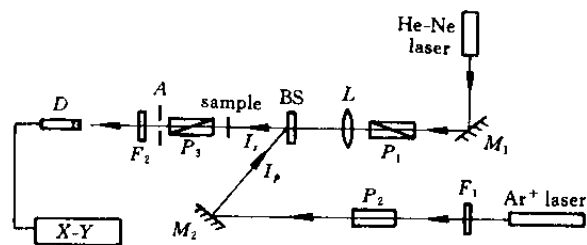


图 1 实验光路图

Fig. 1 Experimental set-up

振区的 He-Ne 光($632.8\ \text{nm}$)作探测光。探测光依次通过反射镜 M_1 、起偏器 P_1 、透镜 L 、分束镜 BS 、样品薄膜、检偏器 P_3 、光阑 A 、窄带滤光片 F_2 到达探测器 D 。其中起偏器和检偏器是格兰-汤普逊棱镜,消光比为 10^{-5} ; He-Ne 激光器为单横模,输出功率为 $4\ \text{mW}$,透镜 L 焦距为 $2.5\ \text{cm}$,光电探测器 D 为有输出接口的激光功率计,响应速度 $0.1\ \text{s}$,可探测最低光强为 $1\ \mu\text{W}$ 。 P_1 的透偏方向平行于实验台面, P_1 、 P_3 的透偏方向相互正交,照射到样品薄膜上的 He-Ne

光强为 $1.64\ \text{W}/\text{cm}^2$ 。以 Ar^+ 激光($514.5\ \text{nm}$)作为激励光,经过窄带滤光片 F_1 、起偏器 P_2 、反射镜 M_2 、分束镜 BS 以小角度照射在样品同一区域,通过改变 P_2 的透偏方向得到不同的 θ 值。光电探测器前的光阑 A 和窄带滤光片 F_2 作用是滤去 Ar^+ 光和散射光。光电探测器连接 X-Y 记录仪作数据记录。在薄膜未被光致分子取向重组前,由于 $P_1 \perp P_3$,透射光强为 $I = 0$ 。当 P_2 不垂直于 P_1 ,薄膜被光致分子取向重组,由于光致双折射效应,透过 He-Ne 的光强为^[6]

$$I = I_0 \sin^2(\pi \delta d / \lambda) \sin^2(2\theta) \quad (1)$$

其中, I 为薄膜被光致分子取向重组后的透射光强, I_0 为 $P_1 // P_3$ 时的探测光透射光强, d 为样品厚度, λ 为探测光波长($632.8\ \text{nm}$), θ 为激励光也就是 P_2 相对于 P_1 偏振方向之间的夹角, δ 为光致双折射值。通过光电探测器和 X-Y 记录仪记录透射光的光强得知薄膜被光致分子取向的状态。为了避免薄膜厚度稍微变化对实验数据的影响,我们选用薄膜上同一个点作为实验对象。在实验过程中,先开探测光, $10\ \text{s}$ 后开激励光,再过 $90\ \text{s}$ 关激励光,继续记录信号,最后擦除记录。在以往的研究工作中,都是采用圆偏振光来擦除记录,其效果是使被极化分子返回到无序状态,从而达到擦除目的。实验结果表明,同一点的写入速度与写入次数有关^[17],即第一次写入过程较慢,再次写入过程较快,这是因为一部分生色团分子会被“冻结”在新的取向,造成积累。所以我们采用偏振方向与探测光偏振方向正交(垂直)的激励光擦除前次的记录,即把所有偶氮苯分子光致取向到平行于 P_3 的透偏方向上,从而达到擦除效果。每次用相同的擦除照射功率(约 $15\ \text{W}/\text{cm}^2$)及时间(约 $20\ \text{s}$)。擦除完后撤去擦除光到下次记录之间有相同的时间(约 $30\ \text{s}$),力求保证每次这点的起始状态保持一致。

图 2 分别为 $\theta = 81^\circ, 72^\circ, 54^\circ, 45^\circ$ 时不同激励光入射光强对应的探测光透射功率。我们观察到以下现象:

1) 各个 θ 值中 $23.3\ \text{W}/\text{cm}^2, 15.6\ \text{W}/\text{cm}^2, 7.8\ \text{W}/\text{cm}^2$ 的曲线除了上升阶段有差别外其他部分基本重叠在一起,表明各个 θ 值在 $7.8\ \text{W}/\text{cm}^2$ 时已达到饱和状态,激励光强再升高只使上升时间加快,而且 $23.3\ \text{W}/\text{cm}^2$ 和 $15.6\ \text{W}/\text{cm}^2$ 的上升曲线几乎重叠表明上升时间也接近极限。这是因为在一般情况下,有机生色团分子吸收光子后激励起光化学过程。光化学过程有两种,其一是光物理化学过程,如荧光、

磷光的产生等,其二是使生色团分子的状态、结构发生变化,产生新的生成物或不稳定中间态,也就是光化学反应过程或光致异构过程^[18]。任一种光化学过程都会引起吸收系数和折射率等光学参数的变化。在光化学过程中,激励光的波长起着重要作用,当波长位于介质的吸收带中,会引起共振响应^[19],使得激励效果增强,同时会导致光化学过程的饱和效应,也就是说当光强达到某一值(饱和光强)时,光化学过程会饱和^[20,21]。514.5 nm的光波正是处于样品的共振吸收区,所以有此现象。从图中明显地看出各个 θ 值具有相同的饱和光强。

2) 撤去激励光后,透射率下降,分子取向重组程度下降。这是因为在光诱导下,生色团分子吸收光子由 trans 态变化到另一异构态 cis, cis 态再返回到 trans 态。当用线偏振光激励时,偶氮苯生色团分子进行光致异构过程,且在 cis-trans 热弛豫过程中生色团分子会落到 trans 态任一取向。落到取向与激励光偏振方向正交位置的生色团分子不再参与光致异构过程,而没有落在这个取向的生色团分子继续参与光致异构过程,且逐渐位于与激励光偏振方向正交的取向。达到平衡时,所有可参与此过程的生色团分子均位于新的取向,即实现了分子取向重组。当激励光撤去后,位于新的分子取向的一部分不稳定分子迅速弛豫到无序状态,但仍有大部分保留下来^[7~11]。由于没有了激励场维持,保留下来的部分会由于热运动慢慢弛豫到无序,但这种衰减不能在很短时间内完成,而且存在一个衰减极限平衡^[22]。

3) 各个 θ 值曲线上升过程有两个阶段,刚开激励光时曲线快速上升,到达一定高度后上升变得缓慢。这是光致双折射过程存在快慢两个阶段,为双指数上升过程^[17,22]。同样撤去激励光后,曲线开始较快地下降一段后缓慢衰减到比较稳定的状态,衰减情况也是满足双指数衰减规律^[17,22]。这快慢两个过程反映出样品薄膜产生分子取向重组过程内部发生的两种响应机制^[22]。激励阶段快过程对应于聚合物中偶氮苯生色团分子光致异构化所产生的取向重组,而慢过程对应于由生色团分子取向而诱导的大分子链段重取向。衰减阶段快过程是由于撤去激励光后部分生色团分子迅速热弛豫到无序状态造成的,而慢过程是大分子链段的热弛豫。

4) 当激励光光强较低,撤去激励光时,曲线下降量变小。这是因为在偏振光作用下偶氮苯生色团分子将同时发生光致异构过程和分子取向重组过

程^[17]。光强较弱时,光致异构过程占优势,且无明显饱和效应,撤光时重新取向弛豫到无序状态的分子少。随着光强的增大饱和效应开始体现出来,并在光强增大到一定程度时分子取向重组效应明显,撤光时重新取向弛豫到无序状态的分子多。

5) $\theta = 81^\circ, 72^\circ$ 达到饱和状态时,曲线依然比较光滑,透射功率稳定,但到了 54° 以下饱和状态的透射功率变得不稳定,曲线波动较大。原因是在激励过程中,偶氮苯生色团分子进行光致异构,其光化学过程几率可用 $I^* \cos^2 \varphi$ 来描述^[17]。 I^* 是激励光强, φ 是偶氮苯生色团分子原来取向与激励光偏振方向之间的夹角。在极限情况下,当 $\varphi = 0^\circ$ 时, $I^* \cos^2 \varphi$ 有最大值,这部分的偶氮苯生色团分子参与 trans-cis-trans 光致异构过程;当 $\varphi = 90^\circ$ 时, $I^* \cos^2 \varphi$ 有最小值,这部分的偶氮苯生色团分子不再参与光致异构过程而被取向。由于我们每次擦除记录都是采用与探测光偏振方向正交的偏振光,擦除后,分子取向方向与探测光偏振方向平行(注意,透偏方向与偏振方向互相垂直)。因此每次开始记录时, θ 与 φ 是相等的($\theta = \varphi$)。当 θ 减小时, φ 也减小, $I^* \cos^2 \varphi$ 相应变大,分子参与光致异构过程而不被稳定取向的几率增大。同时由于激励光光强高,光化学过程激烈,处于高能态的偶氮苯生色团分子不稳定,部分分子由取向状态弛豫到无序状态。在这两种机制下,取向和弛豫两个过程相互竞争,在达到平衡状态前会造成分子取向重组不稳定,导致透射功率波动。

6) 当 θ 值较大时,撤去激励光时曲线的下降量小也可用上面的分析来解释。 θ 大则 φ 大, $I^* \cos^2 \varphi$ 相应变小,所以多数生色团分子不参与光致异构过程而被稳定取向的几率增大,撤去激励光弛豫下来的分子数也少,所以下降不明显。

7) 在 θ 为 45° 时, C 与 A, B 二条曲线的饱和区并不重合,这种趋势越接近 45° 越大,这是因为 C 线的激励功率为 7.8 W/cm^2 ,非常接近饱和和阈值但又不足以使样品迅速达到饱和状态。由于 $I^* \cos^2 \varphi$ 中, θ 小则 φ 小,分子不被稳定取向的几率增大,所以可以从图中看出透射探测光功率在越接近 45° 时与饱和区不重合的趋势越大。

8) 当 θ 从 $90^\circ \rightarrow 45^\circ$ 时,随着 θ 值的减小,采用较低光强的激励光激励,撤光后还可以保留一个稳定的高度表明这种聚合物在低光强的激励下仍可以产生光致分子取向重组,但有很长的上升时间。

图3是激励光光强为 3.9 W/cm^2 时改变 θ 角的探测光透射功率变化关系。根据(1)式的关系 I/I_0 ,

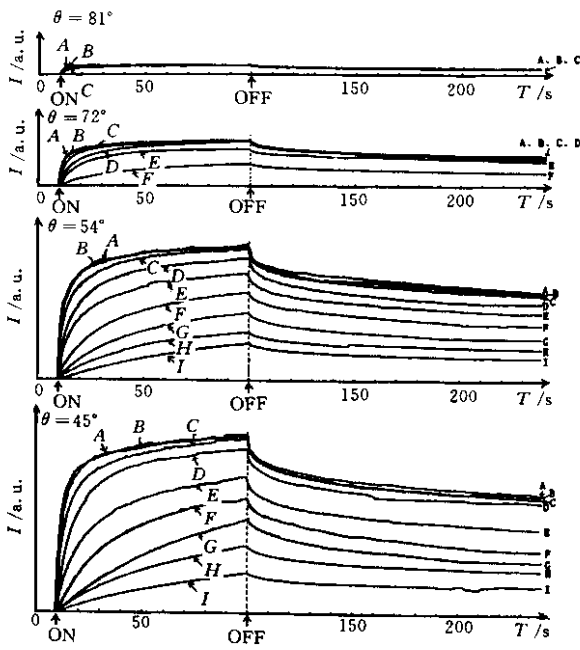


图 2 $\theta = 81^\circ, 72^\circ, 54^\circ, 45^\circ$ 时不同激励光入射光强对应的探测光透射功率

Fig.2 Transmission intensity of probe beam vs the intensity of exciting beam for $\theta = 81^\circ, 72^\circ, 54^\circ, 45^\circ$ respectively

A : 23.3 W/cm² ; B : 15.6 W/cm² ; C : 7.8 W/cm² ;
 D : 3.9 W/cm² ; E : 2.3 W/cm² ; F : 0.8 W/cm² ;
 G : 0.4 W/cm² ; H : 0.2 W/cm² ; I : 0.1 W/cm²

$\propto \sin^2(2\theta)$ 图中的数据与理论值在远离 45° 时比较符合,但接近 45° 时偏差较大,这个问题有待进一步研究。但从图中仍可观察到探测光透射功率与 θ 角的关系。 $0^\circ \rightarrow 45^\circ$ 及 $90^\circ \rightarrow 45^\circ$ 时,透射光功率不断上升,以 45° 为限。由于没有到达饱和激励光强,曲线

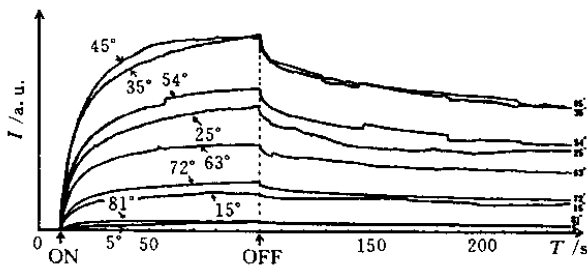


图 3 激励光光强为 3.9 W/cm² 时改变 θ 角的探测光透射功率变化关系

Fig.3 Transmission intensity of probe beam vs the angel θ between the direction of polarization of exciting beam and probe beam for the exciting intensity of 3.9 W/cm²

斜率随着 $\theta \rightarrow 45^\circ$ 而变大即上升时间加快,但达到稳定的时间相应变长。当 θ 变小时,透射稳定性下降,曲线波动变大。其原因已在分析图 2 时解析过。

最后,我们换了一个点,在其他条件同前的情况下进行擦除和保留时间的实验。方法如前,用 7.8 W/cm², $\theta = 72^\circ$ 的光激励,撤去激励稳定后,分别用不同的偏振光进行擦除。见图 4, A 为用圆偏振光, B 为用 $\theta = 0^\circ$ 的线偏振光, C 为用 $\theta = 90^\circ$ 的线偏振光。实验结果显示 A, C 的效果差不多,而 B 只有在照射时有轻微影响,基本上没有擦除记录。以同样的程序在样品上照一个点,几小时后观察到探测光透射功率衰减到原来的 40% 左右,而之后数天透射率基本上没有衰减,分子取向重组被保存下来。如果采用更高的激励光强会有更好的效果。张灵芝^[22]等曾用平均光强 300 W/cm² 的激励光激发样品 P (MMA-co-GA) 一种甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和一含偶氮苯生色团分子的功能化甲基丙烯酸脂共聚物,发现其各向异性有超过 50% 的强度被保留,经过近一个月的时间没有明显的衰减。

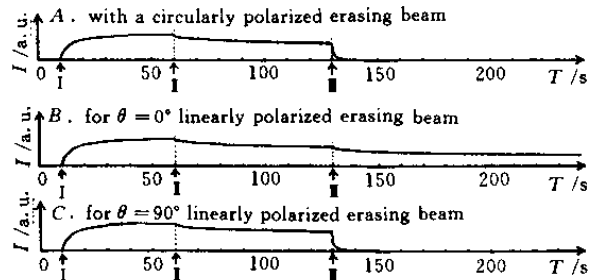


图 4 用不同偏振光对记录进行擦除

Fig.4 Record erased by three different polarized beam

3 结 语

本文对激励光偏振方向与探测光偏振方向所成夹角 θ 对掺杂偶氮苯聚合物薄膜系统光致分子取向重组的影响进行了实验研究,并解释了实验中观察到的现象。发现 θ 值大的区域在饱和状态下光致分子取向重组比较稳定,而且有较快的时间响应,适合用于光学储存。而当 θ 值小时,饱和状态下要较长时间取向重组状态才能达到稳定,未达到饱和状态时间响应慢,都不适合作为储存区域。实验过程中,证实了这种新的掺杂偶氮苯聚合物薄膜具有相当好的光信息储存性能,经过多次反复擦写仍能保持无衰减无损耗,在低光强激励下也可产生光致分子取向重组,具有较长的保留时间,是良好的光储存材料。

参 考 文 献

- 1 T. Todorov , L. Nikolova , N. Tomova. Polarization holography. I : a new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence [J]. *Appl. Opt.* , 1984 , **23** (23) : 4309 ~ 4312
- 2 C. Wang , H. Fei , J. Xia *et al.* . Optically controlled image storage in azobenzene liquid-crystalline polymer films [J]. *Appl. Phys. B* , 1999 , **68** (6) : 1117 ~ 1120
- 3 Z. Sekkat , M. Dumont. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature [J]. *Appl. Phys. B* , 1992 , **54** (5) : 486 ~ 489
- 4 S. M. Ho , C. Barrett , J. Paterson *et al.* . Synthesis and optical properties of poly [4-nitrophenyl] [3- N [2-(methacryloyloxy) ethyl] carbazoyl] diazene } [J]. *Macromolecules* , 1996 , **29** : 4613 ~ 4618
- 5 T. Todorov , N. Tomova , L. Nikolova. High-sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy [J]. *Opt. Comm.* , 1983 , **47** (2) : 123 ~ 126
- 6 Yang Qingxin , Zhang Yana , Wei Zhenqian *et al.* . Polarization dependent enhancement/restraint optical conversion in azobenzene doped polymer film [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报) , 2000 , **29** (12) : 1073 ~ 1076 (in Chinese)
- 7 A. Natansohn , P. Rochon , J. Gosselin *et al.* . Azo polymers for reversible optical storage [J]. *Macromolecules* , 1992 , **25** : 2268 ~ 2273
- 8 A. Natansohn , S. Xie , P. Rochon. Azo polymers for reversible optical storage [J]. *Macromolecules* , 1992 , **25** : 5531 ~ 5532
- 9 P. Rochon , P. Bissonnette , A. Natansohn *et al.* . Azo polymers for reversible optical storage. III . Effect of film thickness on net phase retardation and writing speed [J]. *Appl. Opt.* , 1993 , **32** (35) : 7277 ~ 7280
- 10 A. Natansohn , P. Rochon , M. Pezolet *et al.* . Azo polymers for reversible optical storage [J]. *Macromolecules* , 1994 , **27** : 2580 ~ 2585
- 11 P. Rochon , J. Gosselin , A. Natansohn *et al.* . Optically induced and erased birefringence and dichroism in azoaromatic polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1992 , **60** (1) : 4 ~ 5
- 12 P. Rochon , E. Batalla , A. Natansohn. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1995 , **66** (2) : 136 ~ 138
- 13 F. Trepanier , G. Manivannan , R. Changkakoti *et al.* . Polymer waveguides : characterization through prism-film coupler method [J]. *Can. J. Phys.* , 1993 , **71** (9 ~ 10) : 423 ~ 428
- 14 G. Manivannan , G. Lemelin , R. Changkakoti *et al.* . Computer-generated holograms on a metal ion-doped polymer system : contact copying [J]. *Appl. Opt.* , 1994 , **33** (16) : 3478 ~ 3481
- 15 S. S. Xue , G. Manivannan , R. A. Lessard. Holographic and spectroscopic characterization of spiroxan doped poly (methacrylate) films [J]. *Thin Solid Films* , 1994 , **253** (1 ~ 2) : 228 ~ 232
- 16 R. A. Lessard , C. Malouin , R. Changkakoti *et al.* . Dye-doped polyvinyl alcohol recording materials for holography and nonlinear optics [J]. *Opt. Eng.* , 1993 , **32** (4) : 665 ~ 670
- 17 Wei Xiong. The studies of the nonlinear optical effects and optical storage in functionalized side-chain azobenzene polymer films [D]. Doctoral Thesis of Zhongshan University , 1996 (in Chinese)
- 18 P. F. Gordon , P. Gegory. Organic Chemistry in Colour [M]. Berlin , Heidelberg , New York : Springer-Verlag , 1983. Chapt. 3 , 10 ~ 12 , 28 ~ 34 , 38 ~ 49
- 19 P. M. Blanchard , G. R. Mitchell. A comparison of photoinduced poling and thermal poling of azo-dye-doped polymer films for second order nonlinear optical applications [J]. *Appl. Phys. Lett.* , 1993 , **63** (15) : 2038 ~ 2040
- 20 W. Du , S. Liu. Saturated optical nonlinearity of bacteriorhodopsin Langmuir-Blodgett films derived from degenerate multiwave mixing [J]. *Thin Solid Films* , 1993 , **229** (1) : 122 ~ 127
- 21 O. Werner , B. Fischer , A. Lewis *et al.* . Saturable absorption , wave mixing , and phase conjugation with bacteriorhodopsin [J]. *Opt. Lett.* , 1990 , **15** (20) : 1117 ~ 1119
- 22 Zhang Lingzhi. The characterization of the nonlinear optical effects and the optical storage in the new polymer network and azobenzene doped polymer [D]. Doctoral Thesis of Zhongshan University , 1997. 107 ~ 111 (in Chinese)