

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0430-03

一种光信息存贮的有机光折变聚合物研究*

郑锐之¹ 赵有源¹ 汪长春²

(复旦大学¹ 光科学与工程系三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)
² 高分子科学系, 上海 200433

摘要 报道了一种含有分散红(DR1)、聚乙烯吡唑(PVK)加聚丙烯酸丁脂(PBA)、三硝基苄酮(TNF)等成份所制备的有机光折变聚合材料。用改进的二波耦合(2BC)实验检测它们在外加低电场下的光折变效应样品中形成折射率光栅的动力学过程。实验表明,在低功率激光和低外加电场下,此聚合物体系已经获得较高的 2BC 增益系数(137 cm^{-1} ,外加电场 $E_0 = 28\text{ V}/\mu\text{m}$)。

关键词 光折变效应, 折射率光栅, 双波耦合增益系数

中图分类号: TQ594 文献标识码: A

Research on a PVK-Based Photorefractive Polymer Composite

ZHENG Rui-zhi¹ ZHAO You-yuan¹ WANG Chang-chun²

(¹ State Key Lab. For Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Department of Optics Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433
² Department of Macromolecule Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract In this paper, a PVK-based polymer composite doped with DR1, PBA & TNF is described. By the ameliorated two-beam coupling experiment, its photorefractive properties have been investigated and the dynamic process of the index grating in the sample has been watched. The two-beam coupling gain coefficient as higher as 137 cm^{-1} was measured at poling DC electric field of $28\text{ V}/\mu\text{m}$.

Key words photorefractive properties, index grating, two beam coupling gain coefficient

1 引 言

光折变效应是由于非线性光学材料中光致电荷的产生和迁移而引起折射率变化的现象。自 1990 年在 COANP 掺杂到 TCNQ 这一有机晶体中观察到光折变效应以来,有机光折变材料以其非线性效应明显(非线性极化率比无机晶体高出 1~3 个数量级)、响应时间超短(亚皮秒)、电介常数较低、物质结构合理(易于制备成薄膜)以及物美价廉等优点吸引了众多学者在这一方面进行研究^[1],特别是 1994 年美国的 IBM 和亚利桑那大学在有机光折变材料研究工作上的合作取得了重大的突破,有机光折变材料的某些参数如衍射效率、二波耦合增益、净增益等超过了无机晶体^[3],这无疑为如何得到高性能的有机光折变材料打下了坚实的理论与实验基础。此

后,随着各种高性能的有机光折变材料的不断被聚合出来和各种理论模型的提出,人们对这个领域的研究也日益深入。

然而在这些报道中,二波耦合现象的出现一般都在外电场加到 $15\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上,而耦合系数要想达到 100 cm^{-1} 或 200 cm^{-1} ,前者外电场一般要加到 $60\text{ V}/\mu\text{m}$,后者则要加到 $80\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上,在一般的厚度 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上器件,就需要几千伏的高电压。如此高的附加电场,将给实用化带来不便,这限制了光折变材料的进一步发展和产业化。

本文介绍了以 DR1 作为二阶非线性生色团, PVK-PBA 共聚物作为电荷传输体系(其中 PBA 起增塑作用), TNF 作为光敏剂的有机光折变聚合物体系。它不仅在不外加电场时已能观测到光折变效应的存在,而且在外加低电场下已获得了较高的 2BC 耦合系数。

* 国家自然科学基金(69888001、19834030)资助课题。

2 实 验

2.1 样品的制备

将 DR1、PVK-PBA(2:1) 与 TNF 以 40:59:1 的质量比溶解于过量的氯仿中,充分搅拌并过滤后,蒸发去溶剂,在 140 °C 的真空系统中将残余物压成透明均匀的薄膜样品。材料的 T_g 为 47 °C,厚度为 40 μm 左右。

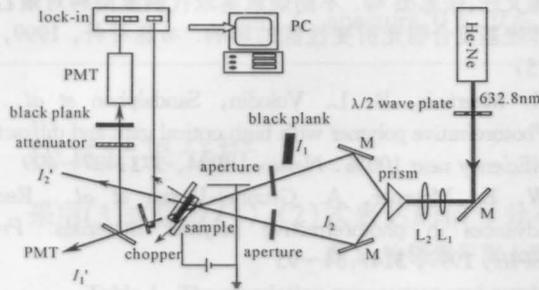


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

2.2 二波耦合实验

实验中,我们采用 632.8 nm 连续波长 He-Ne 激光(p 偏振光)来检测样品的光折变效应,在分束后 I_1 光强为 0.27 mW/mm^2 , I_2 光强为 0.20 mW/mm^2 。

在两束光照射样品一段时间后, I_1, I_2 光在样品中已形成了折射率光栅。若我们这时遮去 I_1 光束,在原先对应 I'_1 的光路上依然会观察到一束较弱的光,这束较弱的光就是 I_2 在 I'_1 方向上的衍射光(定义为 I'_{21}),不加外电场时 I'_{21} 的衰减情况见图 2。我们先用一黑屏遮住探测器,让 I_1, I_2 照射样品约 3~5 min,然后挡住 I_1 ,同时撤去黑屏,这时探测器开始记录下 I'_{21} 的光强,图中信号最大值对应 I_1 光束被遮住的时刻。由图中不难看出,在 I_1 被挡去以后呈现出较快的下滑趋势,在 6 min 以后趋于稳

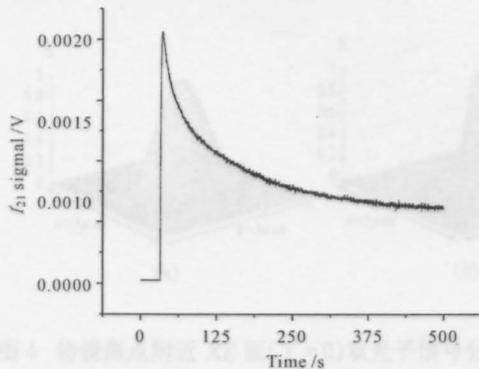


图 2 不加外电场时 I'_{21} 随时间的变化

Fig. 2 I'_{21} as a function of time ($E_0 = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)

定,稳定值约为最大值的 30%,这实际上反映的是材料中的折射率光栅的稳定情况,表明样品中已经形成了具有一定持久性的稳定的折射率光栅。

图 3 是 I'_{21} 对外加电场的响应情况。实验方法同上。

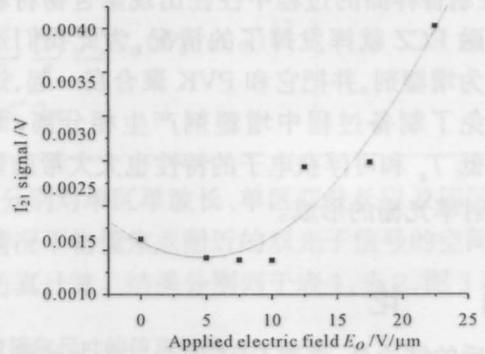


图 3 I'_{21} 随外加电场的变化

Fig. 3 Electric field dependence of I'_{21}

光折变材料的光折变光栅衍射效率一般通过共轭四波混频方法测量,我们在还未用此方法测量前,用二波法建立光栅,利用其中一束光来估计光栅衍射效率的大约值。

定义光栅衍射效率

$$\eta = I'_{21}/I_2$$

则在外加电场 20 $\text{V}/\mu\text{m}$ 时,参看图 3,由上式可得 $\eta = 10\%$ 。

样品的二波耦合系数随外加电场的变化见于图 4。它显示这一体系在外加电场为 28 $\text{V}/\mu\text{m}$ 已得到高达 137 cm^{-1} 的二波耦合增益系数^[2],远高于现在文献报道中外加电场 30 $\text{V}/\mu\text{m}$ 时 20 cm^{-1} 左右的二波耦合增益系数^[2-4]。这是由于我们较好地选择了二阶非线性生色团与增塑剂的原因。

我们知道选取作为二阶非线性生色团的材料最好能同时具有低熔点、较大的二阶非线性系数这两

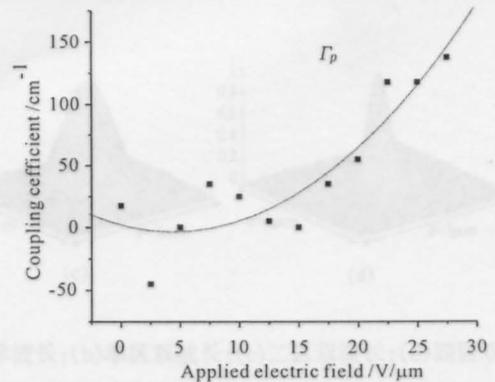


图 4 2BC 增益系数随外加电场的变化

Fig. 4 Electric field dependence of 2BC gain

个优点。DR1 的熔点较低(160~162 ℃),在没有外加电场的情况下用二次谐波法测量此样品的二阶非线性光学系数。得到数值为 4.0×10^{-3} pm/V。

在很多报道中,人们都选取了 ECZ 作为增塑剂并大幅降低聚合物材料的 T_g ,但是由于 ECZ 容易挥发,在制备样品的过程中往往出现聚合物材料还没有熔融 ECZ 就挥发掉了的情况,为此我们选取 PBA 作为增塑剂,并把它和 PVK 聚合在一起,这样不仅避免了制备过程中增塑剂产生相分离,而且 PBA 的低 T_g 和可俘获电子的特性也大大帮助聚合物中折射率光栅的形成。

3 结 论

最后的结论是:选取 DR1 作为二阶非线性生色团及链接在 PVK 上的 PBA 作为增塑剂,使得此有

机光折变聚合物体系在低功率激光及低外加电场下获得良好的光折变效应,在外加电场为 $28 \text{ V}/\mu\text{m}$ 获得高达 137 cm^{-1} 的二波耦合增益系数及 10% 的光栅衍射效率,前者大大高于现有文献报道的水平。

参 考 文 献

- 1 W. E. Moerner, S. M. Silence. Polymeric photorefractive materials. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1):127~155
- 2 陈义旺,张志杰 等. 不同烷氧基取代偶氮染料对聚乙烯吡唑基复合物光折变性能的影响. *功能材料*, 1999, **30**(5)
- 3 K. Meerhoiz, B. L. Volodin, Sandalphon *et al.*. A Photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. *Nature*, 1994, **371**:497~499
- 4 W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen *et al.*. Recent advances in photorefractive polymer materials. *Proc. SPIE*, 1997, **3147**:84~93



图 4 χ^2 随外加电场的变化
Fig. 4. Electric field dependence of χ^2 gain

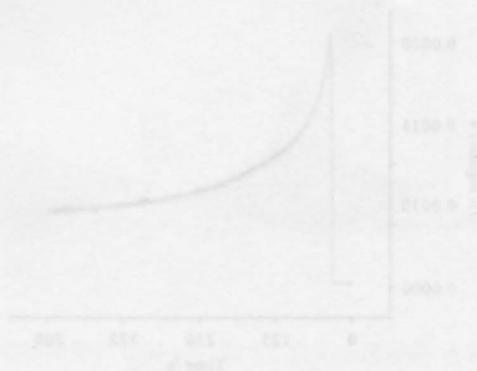


图 5 不加外电场时耦合系数的变化
Fig. 5. κ as a function of time ($E_a = 0 \text{ V}/\mu\text{m}$)