

文章编号: 0258-7025(2005)02-0269-05

掺偶氮苯聚合物的光致折射率改变特性

郑国梁, 黎扬钢, 罗洋城, 陆 伟, 余卫龙

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室和中山大学物理系, 广东 广州 510275)

摘要 采用表面反射方法研究块状掺偶氮苯聚合物的光致折射率改变特性及其与光强的依赖关系。实验中, 使用 514 nm 的圆偏振 Ar⁺ 激光作为抽运光, 632.8 nm 的 He-Ne 激光 (*s* 偏振) 作为探测光。通过改变探测光入射角, 测量样品在固定光强 (0.570 W/cm²) 的前向抽运光激励下表面反射率的改变量, 研究样品的折射率改变特性, 发现样品的光致折射率改变约为 -0.0035; 研究了这种效应对抽运光强度的依赖关系, 发现光致折射率改变随抽运光强度增大而增大, 当抽运光强为 0.800 W/cm² 时, 折射率改变量可达 10⁻² 量级。

关键词 非线性光学; 光致折射率改变; 表面反射方法; 菲涅耳公式; 偶氮苯聚合物

中图分类号 O 437 **文献标识码** A

Characterization of Photoinduced Refractive Index Change in the Azobenzene Doped Polymer

ZHENG Guo-liang, LI Yang-gang, LUO Yang-cheng, LU Wei, SHE Wei-long

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, and The Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou, Guangdong 501275, China)

Abstract The characterization of photoinduced refractive index change (Δn) and the relation between Δn and the intensity of pumping beam in the azobenzene doped polymer are investigated using surface-reflection configuration in which a circularly polarized pumping beam at 514 nm and a probing beam (*s*-ray) at 632.8 nm are used. For a given pumping intensity (0.570 W/cm²), the surface reflectivity of the sample is measured at a series of incident angles of the probing beam, and the Δn is about -0.0035. Furthermore, the investigation shows that Δn increases with increasing the intensity of pumping beam, and Δn reaches a value of 10⁻² when the intensity of pumping beam is 0.800 W/cm².

Key words nonlinear optics; photoinduced refractive index change; surface-reflection configuration; Fresnel formula; azobenzene doped polymer

1 引 言

近年来, 一些高分子聚合物由于具有较高的非线性光学系数和较快的响应速度以及易于制造而格外引人注目, 偶氮苯聚合物就是其中极其重要的一类^[1]。偶氮苯聚合物所含的偶氮苯生色团具有顺(cis 态)反(trans 态)异构体, 反态比顺态要稳定, 光致或热致可以实现二者之间的转化。这种现象在 1989 年被 Kumar 等^[1]研究之后就引起人们的广泛

关注。偶氮苯聚合物在适当波长光的激励下会发生光致异构过程, 而且在线偏振光的激励下, 还会出现光致分子取向重组, 从而产生光致二色性^[2]、光致各向异性^[3~5]和光致折射率改变^[6]等物理效应。这些效应可望在全光开关^[7]、光学滤波器、全息存储及其光诱导波导等方面得到应用。

许多研究小组对测量聚合物折射率及其光致折射率改变进行了研究^[8~26], 本文使用表面反射方法研究光致折射率变化。采用圆偏振 Ar⁺ 激光作抽

收稿日期: 2003-10-27; 收到修改稿日期: 2004-07-12

基金项目: 广东省科技计划(A1060201)和广州市科技计划(2002J1-C0111)资助项目。

作者简介: 郑国梁(1980—), 男, 广东普宁人, 中山大学硕士研究生, 主要从事有机物的非线性光学性质方面的研究。E-mail: stils02@zsu.edu.cn

运光, He-Ne 激光的 s 偏振光作为探测光。在保证抽运光的强度和入射角度不变的情况下, 通过改变探测光的入射角度, 测量块状偶氮苯聚合物在使用前向抽运光激励时, 样品的表面反射率的改变量, 从而研究样品的折射率改变大小; 在保证探测光入射角不变的情况下, 改变抽运光的强度, 测量在不同抽运光强度激励下, 样品的光致折射率改变的大小, 研究这种效应对光强的依赖关系。

2 实验样品及装置

偶氮苯聚合物一般存在蓝-绿共振吸收带^[3], 本实验中所采用的样品是一种块状的掺有 C_{60} 纳米小球的偶氮苯聚合物, 它是一种半透明、暗红色的新型材料, 有良好的光学均匀性。样品是自行制备的, 是在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中掺 2.5% (质量分数) 的 DR1 染料制成的, 其中生色团 DR1 和基底聚甲基丙烯酸甲酯都是从 Aldrich 公司购得的, 它们的化学结构式如图 1^[27]。样品的透射谱用紫外可见近红外分光光度计测得, 如图 2 所示。样品的工作面通过精磨抛光, 具有很好的平整性。

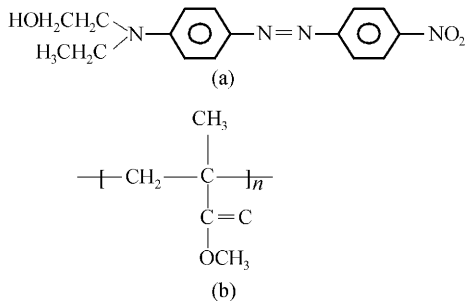


图 1 DR1(a)和聚甲基丙烯酸甲酯(b)的化学结构式
Fig. 1 Structural formulas of DR1(a) and PMMA (b)

实验装置如图 3 所示。使用的抽运光是 Ar^+ 激光, 波长为 514 nm, 从图 2 可以看到, 这一波长正好落在偶氮苯聚合物的蓝-绿共振吸收带, 它能够有效地使生色团发生异构。抽运光先后经过全反射镜 M_1 , $\lambda/4$ 片, 全反射镜 M_2 和 M_3 , 最后垂直入射样品表面, 让抽运光经过 $\lambda/4$ 片的目的是使 Ar^+ 激光器出射的线偏振光转换成圆偏振光, 便于观察单纯由光致异构引起的折射率改变(避免由分子取向引起的折射率改变)。探测光使用离开偶氮苯聚合物共振吸收带的 632.8 nm He-Ne 激光的 s 偏振光(不使用 p 光作探测光, 是因为样品对 p 光存在布儒斯特角, 而在布儒斯特角附近, 光强反射率接近 0, 测量

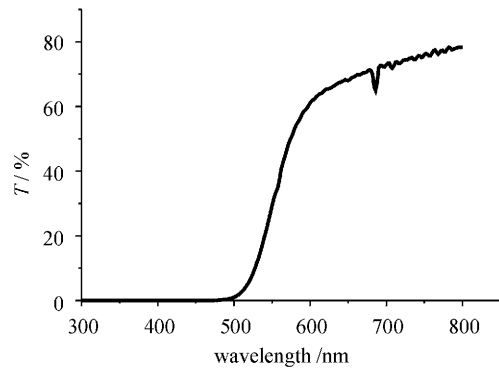


图 2 样品的透射率曲线

Fig. 2 Transmissivity of probe beam versus the wavelength

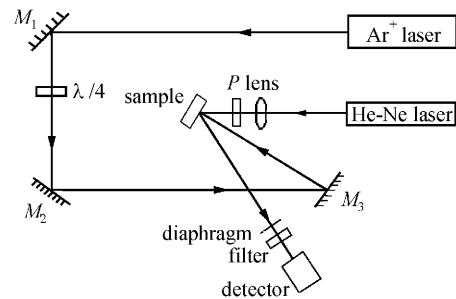


图 3 实验装置图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental setup

误差较大)。探测光依次通过透镜 (lens), 偏振器 P , 样品 (sample), 光阑 (diaphragm), 窄带滤光片 (filter), 最后进入功率探测计 (detector), 这里偏振器 P 的作用是调节探测光的偏振状态以获得 s 偏振光, 在功率计前放窄带滤光片和光阑的作用是滤去 Ar^+ 激光的散射光。其中样品是放在转盘上的, 转动角度由圆盘刻度读出, 精度为 $5'$, 功率探测器的精度为 $\pm 0.1\%$ 。实验室的温度为 $24^\circ C$, 湿度为 40% 。

3 实验结果及理论分析

选择抽运光的入射光强为 $0.570 W/cm^2$, 并保持不变; 抽运光保证垂直入射样品表面。探测光从入射角为 9° 开始探测, 每隔 3° 测量一次, 一直测到 78° , 对每个角度都分别测量加抽运前后的表面光强反射率, 结果如图 4(a), (b) 中的黑方块所示。

在研究测量结果时需要用到“折射公式”和“菲涅耳公式”, 但是通常给出的这两个公式都是不考虑介质的吸收的, 而且都认为介电常数 ϵ 是实数。但从图 2 可以看到, 样品对波长为 632.8 nm 的 He-

Ne 激光还是存在着一定吸收,为了得到更精确的结果,必须采用考虑吸收和 ϵ 为复数的折射定律和菲涅耳公式。设样品的介电常数为 $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i$, 电导率为 σ , 利用边界条件可以导出这时的“折射定律”为

$$\frac{n_1 \sin \theta}{\sin \theta'} = \sqrt{\sin^2 \theta + \frac{(\epsilon_r - \sin^2 \theta) + \sqrt{(\epsilon_r - \sin^2 \theta)^2 + \left(\epsilon_i + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_0}\right)^2}}{2}}, \quad (1)$$

其中 n_1 为空气折射率, 取为 1, θ 和 θ' 分别为探测光入射角和折射角。

将(1)式的右边记为 n_r , 在弱吸收介质中, 将菲涅耳公式中的样品折射率用 n_r 来代替。于是 s 偏振的振幅反射率公式修正为

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta - n_r \cos \theta'}{n_1 \cos \theta + n_r \cos \theta'}, \quad (2)$$

而光强反射率($R_s = r_s^2$) 应修正为

$$R_s = \left(\frac{n_1 \cos \theta - n_r \cos \theta'}{n_1 \cos \theta + n_r \cos \theta'} \right)^2, \quad (3)$$

联合(1), (3) 两式, 对测量的一组光强反射率进行

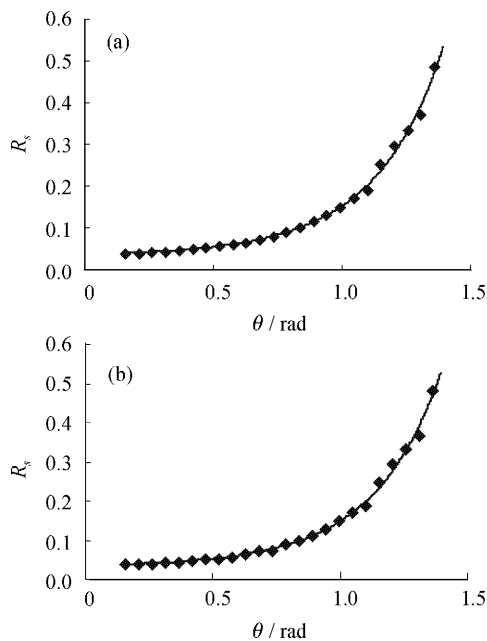


图 4 使用抽运光前(a)后(b)信号光的光强反射率测量值及拟合曲线
黑方块为实验值, 曲线为拟合结果
(未考虑样品的线性吸收)

Fig. 4 Intensity reflectivity R_s versus the angle of incidence θ without (a) and with (b) pumping beam
Black dot is experimental value, and the curve is the fitted result
(Absorption of the sample is not considered)

拟合, 便可以把未知参数 ϵ_r 和 $\left(\epsilon_i + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_0}\right)^2$ 确定下来。记样品折射率为 $n = \sqrt{\epsilon_r}$ 。

为了定量地描述拟合的效果, 在拟合时引进评价函数 $f = \sum_i [y(\theta) - y_i]^2$, 其中 y_i 为第 i 个角度测量对应的光强反射率测量值, 而 $y(\theta)$ 为对应角度下的光强反射率拟合值。可见 f 越小, 拟合效果越好。首先, 把反映吸收的参数 $\left(\epsilon_i + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_0}\right)^2$ 设为 0, 研究不考虑吸收时的拟合情况。图 4(a), (b) 中的黑方块及曲线分别是在使用抽运光激励前后的光强反射率的实验数据和拟合结果。

使用抽运光前, 拟合得到 n_2 为 1.4902, 评价函数 f 为 1.44×10^{-3} ; 使用抽运光激励时, n_2 为 1.4810, 评价函数 f 为 1.53×10^{-3} 。可知用这种方法拟合出的光致折射率改变 $\Delta n = -0.0092$ 。

将 $\left(\epsilon_i + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_0}\right)^2$ 也作为未知参数进而对测量结果进行拟合。图 5(a), (b) 中的黑方块及曲线分别是在考虑样品吸收的情况下, 使用抽运光激励前后的光强反射率的实验数据和拟合结果。

从图 5(a), (b) 可见, 实验结果均匀地分布在拟合曲线上。在使用抽运光激励前, 拟合得到 n_2 为 1.4422, $\left(\epsilon_i + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_0}\right)^2 = 0.8354$, 评价函数 f 为 1.36×10^{-3} ; 在使用抽运光激励时, n_2 为 1.4387, 而表示吸收的参数 $\left(\epsilon_i + \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega_0}\right)^2$ 减小了, 为 0.7192, 评价函数 f 为 1.46×10^{-3} 。于是相应光致折射率改变 $\Delta n = -0.0035$ 。留意到考虑吸收的情况的评价函数, 发现考虑吸收的拟合方法的拟合效果不亚于未考虑吸收的拟合效果, 这在一定程度上反映考虑吸收方法的合理性。

必须说明的是, 在撤去抽运光之后, 折射率恢复到原来水平。由于是采用圆偏振抽运光激励, 可以认为在此光致折射率改变过程中, 光致异构起主要作用, 而分子取向重组机制可以忽略。于是这里的光致折射率变化可以这样解释, 在抽运光诱导下, 生色团分子吸收光子由反态变化到顺态, 而顺态是不稳定的, 在抽运光撤去之后, 它会热致弛豫到比较稳定的顺态。这就是光致异构和热致弛豫过程, 而这过程都会引起吸收系数和折射率等光学参数的变化。

下面进一步研究光诱导折射率改变对抽运光功率的依赖关系。在此实验中, 同样使用 He-Ne 激光

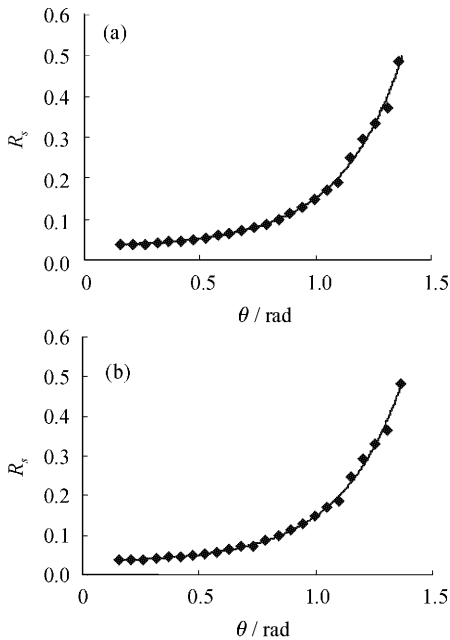


图5 使用抽运光前(a)后(b)信号光的光强反射率
测量值及拟合曲线

黑方块为实验值,曲线为拟合结果

(考虑样品的线性吸收)

Fig. 5 Intensity reflectivity R_s versus the angle of incidence θ without (a) and with (b) pumping beam. Black dot is experimental value, and the curve is the fitted result (Absorption of the sample is considered)

的 s 偏振光作为探测光,同时保证抽运光垂直入射样品表面。选择探测光的入射角为 45° ,因为在此角度上反射光强度比较适中,同时滤光片的吸收也比较稳定。实验中将抽运光功率为 10 mW 作为起点开始测量,每隔 2 mW 测量一次,一直测到 36 mW 。其中抽运光的光斑面积为 4.38 mm^2 。

联立(1),(3)两式,采用考虑吸收的方法对测量结果进行计算,发现当抽运光强为 0.800 W/cm^2 时,折射率改变量可达 10^{-2} 量级。图6是考虑吸收的情况下的实验数据和拟合结果。从图6可以看到 Δn 的变化是随抽运功率的增大而增大的,当光功率继续增大时, Δn 变化逐渐趋于平缓,出现了饱和效应。这是由于光强比较小时,单位时间进入样品单位面积的光子数目较少,能够参与产生光致异构的分子数目比较少,因此效应不明显;而在光强增大时,生色团分子吸收光子由反态变化到顺态的数目增大,光致折射率改变增大。但是这种效应并不是一直可以延续下去的,因为在光强达到一定值时,生色团分子吸收光子由反态转换到顺态过程和生色团分子由反态热致弛豫到顺态过程最终会达到一个动

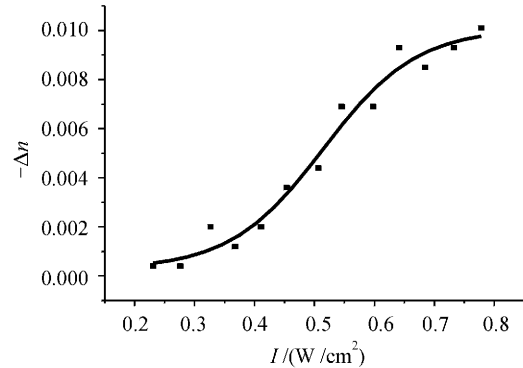


图6 折射率改变随抽运光光强的变化关系
(考虑吸收的情况)

Fig. 6 Change of refractive index versus the intensity of pumping light, and the absorption of the sample is considered

态平衡。

4 结 论

从两种拟合方法比较中可以看到,考虑样品吸收的拟合方法更好地符合实验结果。从实验结果来看,样品的光致折射率变化效应是比较明显的,在强度为 0.570 W/cm^2 的圆偏振 Ar^+ 激光激励下, Δn 为 -0.0035 ;样品的光致折射率变化效应对抽运光强度依赖较明显,而且抽运光强度越大效应越明显,在光强比较强的时候,样品的这种效应随光强变化依赖关系趋于平缓,出现了饱和效应;当抽运光强为 0.800 W/cm^2 时,折射率改变量可达 10^{-2} 量级。由此可以发现这是一种性能良好的光致折射率改变材料,可望在光波导和光开关等器件中得到应用。此外,本文采用的方法具有光路简洁、设备简单、计算方便等优点,可望得到推广。

参 考 文 献

- 1 G. Sudesh Kumar, D. C. Neckers. Photochemistry of azobenzene-containing polymers [J]. *Chem. Rev.*, 1989, **89**: 1915~1925
- 2 T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoninduced birefringence [J]. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23):4309~4312
- 3 C. Wang, H. Fei, J. Xia *et al.*. Optically controlled image storage in azobenzene liquid-crystalline polymer films [J]. *Appl. Phys. B*, 1999, **68**(4):1117~1120
- 4 Lu Wei, She Weilong, Zhang Linzhi. Characterization of photoinduced birefringence in the azobenzene doped polymer films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(9):845~849
陆伟,余卫龙,张林志. 掺杂偶氮苯聚合物薄膜光致双折射特性[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(9):845~849

- 5 Wang Xiaosheng, She Weilong. Polychromatic spatial solitons in photorefractive polymers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24** (4):507~511
王晓生, 余卫龙. 光折变有机聚合物中的双色光空间孤子[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4):507~511
- 6 Z. Sekkat, M. Dumont. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature [J]. *Appl. Phys. B*, 1992, **54**(2):486~489
- 7 Luo Duanbin, Yan Kun, She Weilong *et al.*. All optical switch with response time in millisecond magnitude based on azo-dope polymer films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(1):92~96
罗锻斌, 严 崑, 余卫龙 等. 毫秒有机聚合物薄膜全光开关[J]. *中国激光*, 2004, **31**(1):92~96
- 8 Seiichiro Murase, Masaki Ban, Kazuyuki Horie. Refractive index changes of doped polymer films induced by the photoelimination of meso-ionic heterocyclic compounds with and without a sulfur atom [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38** (Part 1, 12A):6772~6776
- 9 Seiichiro Murase, Kazuyuki Horie. Large photoinduced refractive index changes of transparent polymer films containing photoeliminable diazo and azido groups [J]. *Macromolecules*, 1999, **32**:1103~1110
- 10 Seiichiro Murase, Koichi Kinoshita, Kazuyuki Horie *et al.*. Photo-optical control with large refractive index changes by photodimerization of poly (vinyl cinnamate) film [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**:8088~8090
- 11 Norihisa Tanio, Masahiro Irie. Refractive index of organic photochromic dye-amorphous polymer composites [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(Part 1, 7A):3942~3946
- 12 Norihisa Tanio, Masahiro Irie. Photooptical switching of polymer film waveguide containing photochromic diarylethenes [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**(Part 1, 3A):1550~1553
- 13 Tie-Nan Ding, Elsa Garmire. Measuring refractive index and thickness of thin films: a new technique [J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(20):3177~3181
- 14 Toshiaki Hattori, Tomoaki Shibata, Sinji Onodera *et al.*. Fabrication of refractive index grating into azo-dye-containing polymer films by irreversible photoinduced bleaching [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **87**(7):3240~3244
- 15 Eunkyong Kim, Yun-Ki Choi, Myung-Hyun Lee. Photoinduced refractive index change of a photochromic diarylethene polymer [J]. *Macromolecules*, 1999, **32**:4855~4860
- 16 Yongqiang Shi, William H. Steier. Large stable photoinduced refractive index change in a nonlinear optical polyester polymer with disperse red side groups [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**(11):1131~1133
- 17 Sang-Shin Lee, Sean Garner, Antao Chen *et al.*. Patterned birefringence by photoinduced depoling in electro-optic polymers and its application to a waveguide polarization splitter [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(21):3052~3054
- 18 Frank Würthner, Sheng Yao, Joachim Schilling *et al.*. ATOP dyes. Optimization of a multifunctional merocyanine chromophore for high refractive index modulation in photorefractive materials [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**:2810~2824
- 19 V. Cimrová, D. Neher, S. Kostromine *et al.*. Optical anisotropy in films of photoaddressable polymers [J]. *Macromolecules*, 1999, **32**:8496~8503
- 20 Věra Cimrová, Dieter Neher, Ralf Hildebrandt *et al.*. Comparison of the birefringence in an azobenzene-side-chain copolymer induced by pulsed and continuous-wave irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(7):1228~1230
- 21 Alexander Theis, Helmut Ritter, Frank Böhme *et al.*. Photosensitive mesoionic main-chain polymers: synthesis and anisotropic changes of the refractive index on irradiation of spin-coated films [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**:2109~2112
- 22 T. Lückemeyer, H. Franke. Recording a reversible photoinduced birefringence in a lightguide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**(21):2017~2018
- 23 V. Mateev, P. Markovsky, L. Nikolova *et al.*. Temperature dependence of photoinduced anisotropy in rigid solutions of azo dyes [J]. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**:3055~3058
- 24 Li Jia, Xu Xurong, Wang Jingbai *et al.*. Calculation of the refractive indices in all wavelength for the organic compound [J]. *Chinese J. Luminescence*, 1994, **15**(2):102~106
李 加, 徐叙璐, 王敬伯 等. 有机材料在各种波长的折射率计算[J]. *发光学报*, 1994, **15**(2):102~106
- 25 James H. Grassi, Rosina M. Georgiadis. Temperature-dependent refractive index determination from critical angle measurements: implications for quantitative SPR sensin [J]. *Anal. Chem.*, 1999, **71**(19):4392~4396
- 26 Stellan Jacobsson, Sverker Hard. Birefringence measurements of crystalline polymers using a far-infrared interferometer [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1982, **53**(7):1012~1013
- 27 Shuizhou Wu, Shaojing Luo, Weilong She *et al.*. All-optical switching effects in poly(methyl methacrylate) composites [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2003, **56**:83~88