

聚合物薄膜电光效应研究

王威礼 王德煌 邓文勇 容祖秀
(北京大学物理系, 北京 100871)

叶 成 董海鸥 冯知明 王加赋
(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

提 要

介绍聚合物 DR/PMMA 薄膜材料做成光学法布里-珀罗腔结构, 通过观察透射率随外加电场变化, 以确定其非线性光学特性参量, 在室温和 575.0 nm 时的三阶极化率 $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = (5.3 - i6.0) \times 10^{-11} \text{ e.s.u.}$ 和二次电光系数 $B = -(8.5 - i9.7) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

关键词: 电光效应, 非线性光学, 法布里-珀罗腔。

一、引 言

有机共轭材料中电子运动的独特性能, 使它在非线性光学中呈现了超快速, 宽波段非共振应用和巨大的非线性光学效应^[1]。外加电场可改变材料的折射率或吸收系数等光学性质, 并导致电光效应的产生。在外电场下有机材料分子取向的有序化, 使这一效应尤为显著, 电光效应实质上可看成是在一个场分量频率为零极限条件下非线性光学的混频过程。

本文将介绍聚合物 DR/PMMA(分散红 I/聚甲基丙烯酸甲酯)薄膜材料做成法布里-珀罗腔结构, 通过观察透射率随外加电场变化的实验规律, 确定其非线性光学特性参量。

二、有机薄膜法布里-珀罗腔结构

有机非线性光学薄膜材料的电光效应测量可通过法布里-珀罗腔在外加电场下观察透

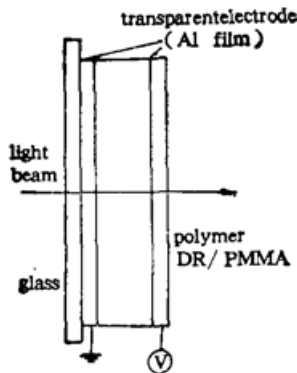


Fig. 1 A Fabry-Perot cavity formed by organic nonlinear optical thin film

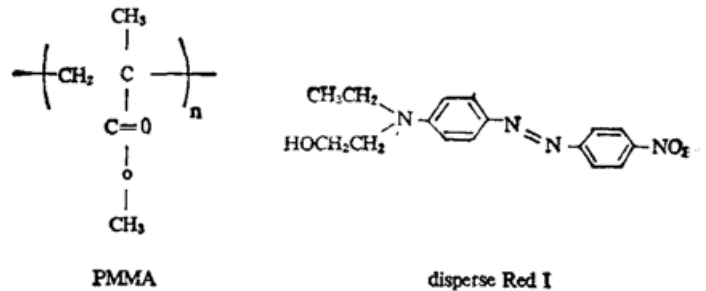


Fig. 2 Structure of poly (methyl methacrylate) (PMMA) and disperse red 1 (DR 1)

射率的变化来实现^[2]。法布里-珀罗腔结构如图 1 所示,在真空蒸涂 Al 层的玻璃底板上涂上一层有机薄膜,通过真空加热除去残留的溶剂,再在其表面上蒸涂顶电极 Al 层,两个 Al 层的厚度各约为 20 nm,在 632.8 nm 和 500 nm 波长的反射率分别为 45% 和 40%,故半透半反的 Al 层是兼作反射镜与外加电场的电极。实验用的有机薄膜材料是甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中掺入偶氮染料分散红 I (DR) 组成的掺杂膜,它们的分子结构如图 2 所示,分散红 I 是两端分别带有吸电子取代基(硝基)和给电子取代基(氨基)的偶氮化合物,其最低激发态有极大的偶极矩^[3],因此,有较大的非线性光学系数,可产生很大的非线性光学效应。

三、三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ 和二次电光系数 R 的确定

1. 法布里-珀罗腔的透过率

当法布里-珀罗腔中的介质有吸收损耗时,可以引入复数折射率 $n - ik$,其虚部与吸收系数有关,满足 $\alpha = (4\pi k/\lambda)$ 关系^[4],其中 λ 是吸收波长,此时,法布里-珀罗腔的透射率为

$$T' = \frac{\exp(-4\pi kd/\lambda \cos \theta)}{1 + F' \sin^2(2\pi nd \cos \theta/\lambda)}, \quad (1)$$

$$F' = 4R \exp(-4\pi kd/\lambda \cos \theta) / [1 - R \exp(-4\pi kd/\lambda \cos \theta)]^2,$$

式中 d 是两 Al 层的间距, θ 为光束在介质内反射角, R 为 Al 层的反射率, (1) 式与介质无吸收时法布里-珀罗腔透射率公式有相似的表达式^[5], 当介质有吸收时法布里-珀罗腔峰值位置不变,但峰值幅度下降一个因子 $\exp(-4\pi kd/\lambda \cos \theta)$, 精细度 F' 的减小,是由于吸收损耗减弱了镜面的有效反射率,使峰值与谷值的对比度减小。

2. 由实验 $T'(V)$ 曲线求 Δn 和 Δk

法布里-珀罗腔透射率曲线峰值强度 T'_m 和峰值位置 λ_m , 按公式 (1) 为

$$T'_m = \exp(-4\pi kd/\lambda_m \cos \theta), \quad (2)$$

和

$$(2\pi nd \cos \theta/\lambda_m) = m\pi, \quad (m=1, 2, \dots) \quad (3)$$

外加电压后,将引起透射率曲线峰值强度和位置的变化,这一物理现象的本质是折射率实部与虚部的变化,即

$$n \rightarrow n(0) + \Delta n, \quad \Delta n \ll n(0) \quad k \rightarrow k(0) + \Delta k, \quad \Delta k \ll k(0) \quad (4)$$

式中 $n(0)$ 和 $k(0)$ 分别是零电压时折射率的实部与虚部, Δn 和 Δk 分别是外加电压后折射率实部与虚部的改变量,因此,峰值强度随外加电压的变化为:

$$\left. \begin{aligned} T'_m(V) &= T'_m(0) [1 - (4\pi d/\lambda_m \cos \theta) \Delta k], \text{ 或 } \Delta k = (\Delta T'_m(V)/T'_m(0)) (\lambda_m \cos \theta/4\pi d), \\ T'_m(0) &= \exp(-4\pi kd/\lambda_m \cos \theta), \quad \Delta T'_m(V) = T'_m(0) - T'_m(V), \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

将 (3) 式透射率曲线峰值相位因子经微分后,可得

$$\Delta n = n(0) [\lambda_m(V) - \lambda_m(0)]/\lambda_m(0). \quad (6)$$

由此可知,根据外加电压下透射率曲线峰值强度改变量 $\Delta T'_m(V)$ 和峰值位置移动量 $\lambda_m(V) - \lambda_m(0)$ 的实验测量值可确定 Δk 和 Δn 。

3. 由 Δn 和 Δk 求 $\chi^{(3)}$ 和 R

在电光晶体中, 宏观极化强度为

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(-\omega; \omega)E(\omega) + \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E(\omega)E(0) + \chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)E(\omega)E^2(0), \quad (7)$$

式中 $\chi^{(1)}(-\omega; \omega)$ 为线性极化率, $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ 和 $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ 分别为二阶和三阶非线性极化率, $E(\omega)$ 和 $E(0)$ 分别为光频和直流电场, 对于克尔(Kerr)介质复数介电常数为^[6]:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + 4\pi[\chi^{(1)}(-\omega; \omega) + \chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)E^2(0)], \quad (8)$$

复数介电常数与复数折射率满足 $\epsilon = (n - ik)^2$, 对应于非线性过程有:

$$\Delta\epsilon = 2(n - ik)(\Delta n - i\Delta k) = 4\pi\chi^{(3)}E^2(0), \quad (9)$$

考虑到三阶非线性极化率的实部与虚部, 可得

$$\chi_r^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = (\Delta n - k\Delta k)/2\pi E^2(0), \quad \chi_i^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = (n\Delta k + k\Delta n)/2\pi E^2(0). \quad (10)$$

按二次电光系数定义^[7], $\Delta(n - ik)^{-2} = RE^2(0)$, 可得

$$R = -E^{-2}(0)(\Delta n - i\Delta k)/(n - ik)^3. \quad (11)$$

四、实验测量与计算结果

实验装置的光源是钨带灯, 光束照射在被测试的样品上, 其透射光照在单色仪的狭缝, 单色仪的输出信号为光电接收器和 X-Y 记录仪所接收。图 3 给出单层聚合物 DR/PMMA 薄膜样品的透射谱, 图 4 给出聚合物 DR/PMMA 薄膜法布里-珀罗腔随外加电压变化的透射谱, 由透射率改变量 $\Delta T'_m(V)$ 与外加电压平方 V^2 的直线关系说明薄膜材料是克尔非线性介质。

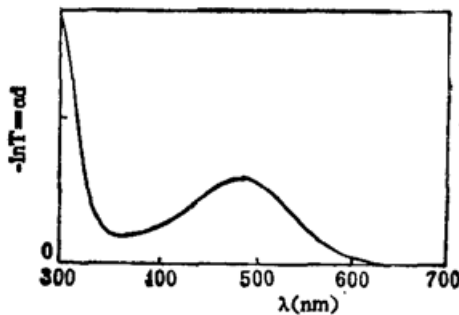


Fig. 3 Transmission spectrum of monolayer polymer DR/PMMA film

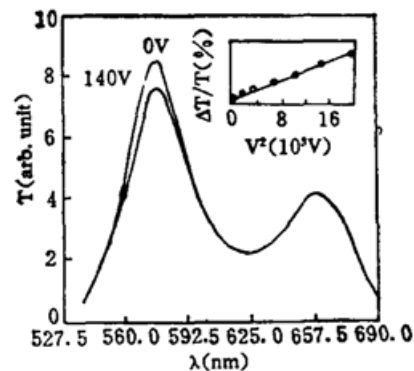


Fig. 4 Transmission spectrum of a Fabry-Perot cavity consisted of polymer DR/PMMA film

假定 λ_m 与 λ_{m+1} 相差不大, 近似地认为 $n_{\lambda_m} \cong n_{\lambda_{m+1}} = n = (n_{\lambda_m} + n_{\lambda_{m+1}})/2$; 在正向入射时, 根据法布里-珀罗腔峰值位置(3)式可得薄膜厚度公式为

$$d = \lambda_m \lambda_{m+1} / 2n(\lambda_m - \lambda_{m+1}). \quad (12)$$

由图 4 中实验测量数据 $\lambda_m = 660 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{m+1} = 575 \text{ nm}$, 聚合物 DR/PMMA 的折射率 $n = 1.52$ ^[8], 估算得 $m = 7$ 和 $d = 1.5 \mu\text{m}$, 薄膜厚度与干涉法测量相符。

实验测量外加电压 140 V ($E = 0.93 \text{ MV/cm}$), 在 575 nm 峰值处 $[\Delta T'_m(V)/T'_m(0)] = 8\%$ 和 $\lambda_{m+1}(0) - \lambda_m(V) = 0.8 \text{ nm}$, 再利用单层聚合物 DR/PMMA 薄膜透射率可得 $k =$

3.0×10^{-3} , 因此, 由(6)式和(5)式可分别求得 $\Delta n = 2.1 \times 10^{-3}$ 和 $\Delta k = 2.4 \times 10^{-3}$, 相应地, 可计算得到三阶非线性极化率和二次电光系数为

$$\left. \begin{aligned} \chi_r^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) - i\chi_i^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) &= (5.3 - i6.0) \times 10^{-11} \text{e.s.u.}, \\ R &= -(8.5 - i9.7) \times 10^{-19} \text{m}^2/\text{V}^2. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

通过实验测定外加电压后法布里-珀罗腔透射率峰值强度变化量 $\Delta T'_m(V)$ 和峰值位置移动量 $\lambda_m(V) - \lambda_m(0)$, 可以较为简便和直接地确定非线性折射率实部 Δn 和虚部 Δk , 避免了繁琐的矩阵计算^[2], 从而可估算聚合物薄膜 DR/PMMA 非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和电光系数 R 。

参 考 文 献

- [1] G. T. Boyd; *J. Opt. Soc. Am., B.*, 1989, **6**, No. 4 (Apr), 685~691.
- [2] Hisao Uchilki, Takayoshi Kobayashi; *J. Appl. Phys.*, 1988, **64**, No. 5, (Sept.), 2625~2631.
- [3] G. R. Meredith *et al.*; *Macromolecules*, 1982, **15**, 1385~1395.
- [4] J. T. Houghton and S. D. Smith; *Infrared Physics*, (Oxford University Press, 1966).
- [5] A. Yariv; *Introduction to Optical Electronics*, (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1971).
- [6] Y. R. Shen; *The Principles of Nonlinear Optics*, (John Wiley & Sons, Inc., 1984).
- [7] A. Yariv, Pochi Yen; *Optical Waves in Crystals*, (John Wiley & Sons, New York, 1984).
- [8] K. D. Singer *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **53**, No. 19 (Nov), 1800~1802.

Electro-optic effects of polymer film

WANG WEILI, WANG DEHUANG, DENG WENYONG AND RONG ZUXIU

(Department of Physics, Beijing University 100871)

YE CHENG, DONG HAIYOU, FENG ZHIMING AND WANG JIAFU

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

(Received 18 June 1991; revised 9 September 1991)

Abstract

This paper describes the optical Fabry-Perrot cavity made of polymer DR/PMMA thin film. From the observation of the transmission variation with the applied electric field, we can identify the nonlinear optical parameters. For DR/PMMA we have obtained the third order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = (5.3 \sim i 6.0) \times 10^{-11} \text{e.s.u.}$ and quadratic electro-optic coefficient $R = -(8.5 \sim i 9.7) \times 10^{-19} \text{m}^2/\text{V}^2$ at 575 nm and room temperature.

Key words: electro-optic effect, nonlinear optics, Fabry-Perrot cavity.