

DMNPAA 有机光折变材料的性能研究

张学明 叶嘉雄 关荣峰 周 云

(华中理工大学光电子工程系, 武汉 430074)

摘 要 通过双波耦合实验证明在一种新的有机聚合物光折变材料中双波耦合增益系数超过吸收系数。105 μm 厚的样品衍射效率可达到 86%, 光栅形成的响应时间达到 100 ms 量级, 双波耦合增益系数超过了 $200 \text{ cm}^{-1[1]}$ 。并引入了一种新的方法分析了其光折变机理。

关键词 有机材料, 光折变, 光导聚合物。

1 引 言

光折变聚合物材料中光折变效应的先决条件包括光敏性、光导性和电光响应性能, 这些性能由掺入聚合物中的不同分子完成, 因此有机聚合物材料不象无机光折变晶体, 有机材料的光折变性能可通过寻找最佳材料组合而加以优化^[2]。

近期报道的一些有机聚合物光折材料, 由于介电常数低, 它们比无机光折材料有潜在的优势, 但有待于在衍射效率和增益上得到改善。本文介绍一种性能有较大改善的 DMNPAA 有机光折变聚合物*。

2 DMNPAA 有机光折变材料

材料以光导聚合物 PVK 聚(N-乙烯吡唑)为基体[图 1(a)所示]、掺入光学非线性电光活性发色团偶氮染料 2,5-二甲基-4-(p-硝基酚偶氮)DMNPAA[图 1(b)]和少量的可见光敏化

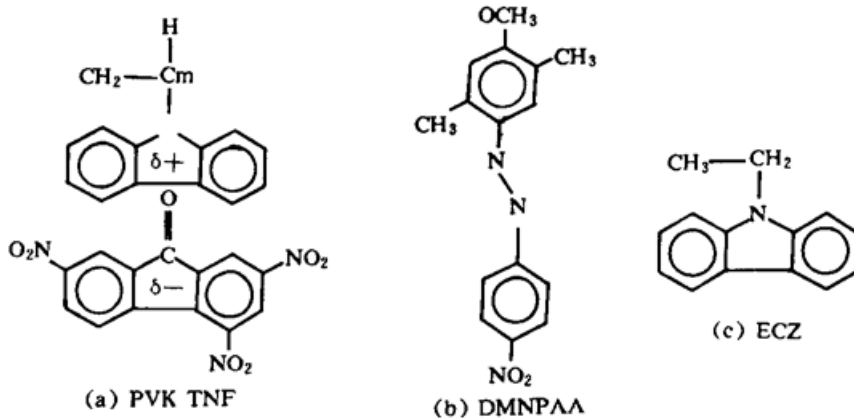


Fig. 1 Chemical structures of the photorefractive material. (a) PVK, TNF; (b) DMNPAA; (c) ECZ

* 有机光折变材料由美国亚利桑那大学光学科学中心提供。

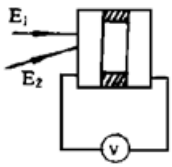


Fig. 2 Structure of the device

剂 2, 4, 7-三硝基苄酮 TNF 及 ECZ[图 1(c) 所示] 而构成。PVK 与 TNF 一起构成一个电荷迁移复合体, 形成对长波的光敏性, DMNPAA 活性发色团通过电场作用在聚合物中形成适当的取向, 从而使有机聚合物有光学非线性。

测试材料性能时, 将材料做成图 2 所示的器件, 薄膜两面上分别夹上两块镀有 ITO 透明电极的玻璃基片, 并用环氧树脂密封。

3 实验和结果

用双波耦合和简并四波混频两种全息技术可以证明这种聚合物的光折变性能。

实验光路如图 3 所示。从 He-Ne 激光器发出的 9 mW 光分成两部分形成写入光, 写入光在聚合物上相交, 在聚合物膜内形成折射率光栅, 将高压直流电压加在有机膜上, 材料中记录的光折变光栅用反向探测光读出。

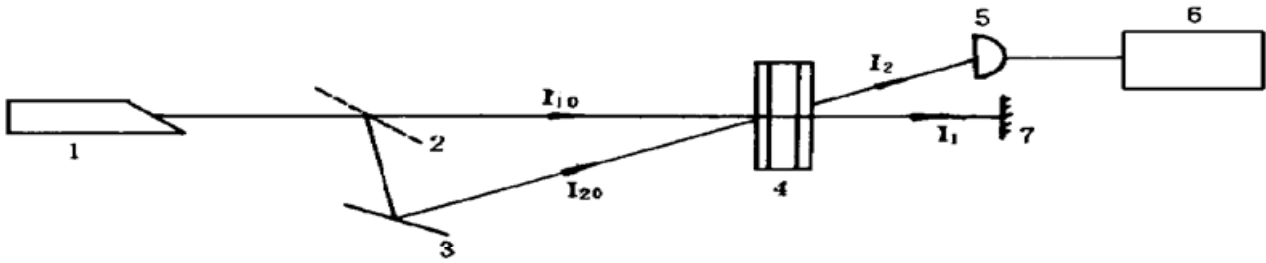


Fig. 3 Experimental set-up

1: He-Ne laser; 2: half reflector; 3, 7: total reflector; 4: organic material; 5: detector; 6: power meter

双波耦合即不对称能量在写入光之间来回转化, 其增益常数 τ 可由实验得出:

$$\tau = \frac{\cos\beta}{d} \ln(b\gamma), \quad b = \frac{I_2(I_1 = 0)}{I_1(I_2 = 0)}, \quad \gamma = \frac{I_1(I_2 \neq 0)}{I_1(I_2 = 0)}$$

I 为光强, 下标 1、2 表示光强放大和减小的光束, d 为样品厚度, β 为放大光束和样品法线间夹角。双波耦合增益测量的结果如图 4 所示, τ 随外加电场单调增加, 对最大电场 $E = 90 \text{ V}/\mu\text{m}$, P 偏振光束 $\tau_p = 220 \text{ cm}^{-1}$, 远超过了这一压降下样品的吸收系数 $\alpha = 13 \text{ cm}^{-1}$, 因此净增益为 207 cm^{-1} 。对 S 偏振光, 能量朝与 P 偏振光反方向转化, 即 P 偏振光失去能量时, S 偏振光得到能量。对相同方向的外加电场, τ_p 和 τ_s 的符号相反指出折射率 Δn_p 和 Δn_s 符号也相反。 τ 与写入光光强比 b 无关。若电场反向, 增益从一束写入光转化到另一束写入光。用简并四波混频方法测得的结果如图 5 所示。

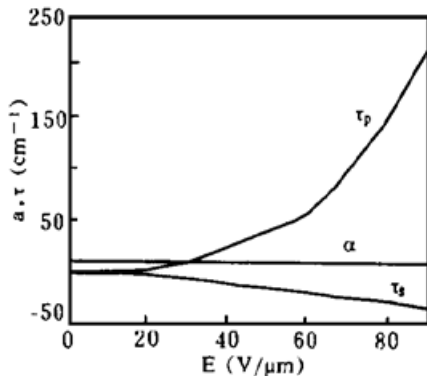


Fig. 4 Experimental result of two wave coupling

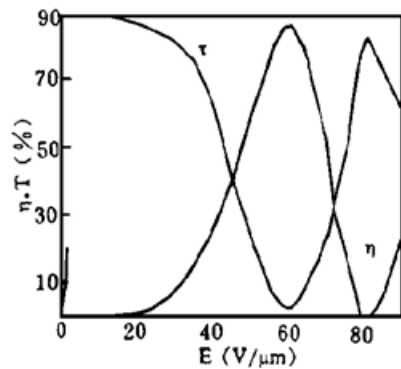


Fig. 5 Experimental result of DFWM

衍射效率 η 由衍射光和进入样品前探测光的强度来定义, 它由在材料中产生的折射率光栅的振幅决定, 对正弦损耗介质光栅, η 由 Kogelnik 耦合波模型给出。

$$\eta = \exp(-2D) \frac{\sin^2 \sqrt{r^2 - \epsilon^2}}{1 - \epsilon^2/r^2}$$

$$r = \frac{C\pi d \Delta n}{\lambda \sqrt{\cos^2 \theta - \cos^2 \psi}}, \quad \epsilon = -D \operatorname{tg} \theta \operatorname{ctg} \psi, \quad D = \frac{\alpha d}{2} \frac{\cos \theta \sin \psi}{\cos^2 \theta - \cos^2 \psi}$$

对 S 偏振光读出 $C = 1$, P 偏振光读出 $C = \cos 2\psi_0$, n 为体折射率, Δn 为总的折射率调制度, λ 为波长, α 为吸收系数, θ 和 ψ 由实验给出。因为极化聚合物的 $\cos \theta$ 非对称性, 衍射效率依赖于偏振方向, 实验在 S 偏振下进行以减小耦合效应。

对 P 偏振读出, 电场增加时, 衍射效率也增加。在 $E_1 = 61 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, $\eta_p = 86\%$, 透射光强刚好相反, 在此时基本上消失。在特定电压下折射率调制度 Δn 可使入射光完全衍射, 12% 的吸收和反射限制了最大衍射效率。电场继续增加将导致衍射光和透射光之间能量的周期变化, 在 $E_2 = 81 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 所有光又回到了原始的探测状态。

4 光折变机理

有机聚合物的极化不仅导致二次非线性极化(电光性能), 而且导致线性双折射。在材料上加电场后在全息记录处理过程中可实现实时极化, 实时极化由总的电场即均匀外电场和记录过程中空间调制内部电荷场的总和完成。结果材料的光轴取向被空间电荷场所调制, 因此电光效应和光折双折射对总的折射率调制都有贡献。

以生色团 DMNPAA 为基体的光折变聚合物(或复合材料)的光折变基本原理是: 薄膜在其玻璃化转变温度附近, 经强直流电场作用, 使其中的生色团极化取向, 而显示宏观非线性光学效应。

假设有两束光波 E_1 、 E_2 在有机膜上相干叠加,

$$E = E_1 + E_2 = a_1 \cos 2\pi \left[\frac{t}{T} - \frac{r_1}{\lambda} \right] + a_2 \cos 2\pi \left[\frac{t}{T} - \frac{r_2}{\lambda} \right]$$

a_1 、 a_2 分别为两束光的振幅, r_1 、 r_2 分别为波源 S_1 、 S_2 到空间 P 点的距离, 若令 $\alpha_1 = -2\pi r_1/\lambda$, $\alpha_2 = -2\pi r_2/\lambda$, $a_1 = a_2 = a$, 则合成的光强度为:

$$I = 4a^2 \cos^2 \frac{\delta}{2} = 4I_0 \cos^2 \frac{\delta}{2},$$

$\delta = (\alpha_1 - \alpha_2)$ 为两束单色光波的相位差。当 $\delta = \pm 2n\pi$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), $I = 4I_0$, 光强极大; 当 $\delta = \pm (2n + 1)\pi$, $I = 0$, 光强极小, 从而在有机膜上形成明暗相间的干涉条纹。由于有机材料以 PVK 为基体, 光导基体 PVK 的电阻随光强变化而变化, 有机膜上不同光强部分, 光导基体 PVK 的电阻不同。

假设 PVK 电阻与有机膜中其它成分的电阻是串联的关系, 如图 6 所示。由于器件上除了 PVK 外其它成分的电阻不变, 从而使得光强不同的地方加在非线性生色团 DMNPAA 上的电压不同, 即产生一个空间周期变化的电场分布。DMNPAA 生色团分子是底部覆盖有扩展 π 电子系统中不同电子取

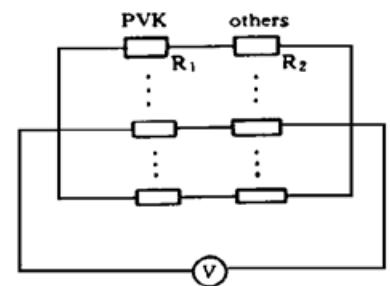


Fig. 6 Voltage analysis of the composition of the material

代基(电子受体和电子施体)的棒状有机分子,这些分子沿着它们的长轴有着较强的偶极矩并高度偏振,在分子面内产生强的非线性光学效应。电场不同,DMNPAA的极化程度不同,分子取向也不同,从而在有机膜上形成了折射率光栅或位相光栅。

5 应用前景

尽管无机光折变材料已有较长的研究历史,但受晶体生长、样品加工困难的限制,迄今还没有得到很好的应用。

用有机非线性聚合物可以制成块材、薄膜,也可以与其它非线性的基质形成多种形态的复合材料,为实验应用提供了极大的灵活性。较低的介电常数、大的电光系数、光折材料的折射率调制度或动态范围是重要的性能之一,决定了材料的潜在应用能力。在光导聚合物PVK中掺入偶氮染料DMNPAA作非线性发色团的有机光折变聚合物,在 $81\text{ V}/\mu\text{m}$ 时折射率调制度达到0.0056,用很薄的样品能在低功率半导体激光下产生高的衍射效率,材料的动态范围相对无机光折变晶体要好得多。

结 论 DMNPAA体系有机光折变聚合物衍射效率(绝对效率86%)和增益系数($> 200\text{ cm}^{-1}$)较高,折射率调制度 Δn_p 高达0.0056。内部电荷场对非线性发色团的动态极化导致材料的空间调制场致双折射,因而材料有良好的光折变性能。良好的性能和造价低使该材料在动态全息数据存贮和图像处理、模式识别、相位共轭、神经网络、光互连等光电子技术中有实际应用潜力。

参 考 文 献

- [1] K. Meerholz, B. L. Volodin, N. Peyghambarian *et al.*. A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. *Nature*, 1994, **371**(6497): 497~ 499
- [2] Siegfried Bauer. Second-harmonic generation with partially poled polymers. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(1): 16~ 18
- [3] Fcharra. Light-induced second-harmonic-generation in azo-dye polymers. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(12): 941~ 943
- [4] Stephen Ducharme, Brian Jones, James M. Takacs *et al.*. Electric-field stabilization and competition of grating in photorefractive polymer. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(2): 152~ 154

Properties of DMNPAA Organic Photorefractive Material

Zhang Xueming Ye Jiaxieng Guan Yunfeng Zhou Yun

(Department of Optoelectronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(Received 13 January 1996; revised 12 August 1996)

Abstract In a new organic polymer photorefractive material, the two-beam coupling experiment demonstrates that the gain coefficients of two-beam coupling exceed the absorption coefficient. The measured maximum diffraction efficiency is high to 86% in a $105\ \mu\text{m}$ thick polymer film. The grating growth response time is in the order of 100 ms. The material also exhibits a net gain of two-beam coupling over 200 cm^{-1} . A new way to analysis the photorefractive mechanism is suggested.

Key words organic material, photorefraction, polymer.