

一种新型偶氮化合物中的高效率实时 全息光栅的实验研究

杨延强* 费浩生* 邱 勇 王长顺 魏振乾 孙桂娟

(吉林大学物理系, 长春 130023)

郝恩才 田颜清

(吉林大学化学系, 长春 130023)

摘 要 合成了一种新的含偶氮基的三元共聚物, 由于在主链中链接了柔性基团, 使其具有相对较低的玻璃化温度, 在 633 nm 处光感生双折射 δn 值可达 10^{-3} 量级。实验上获得了几个乃至几百微米厚的具有高光学均匀性的薄膜, 在 633 nm 波长处写入的全息光栅的实时单光束衍射效率可达 10% 以上。

关键词 偶氮聚合物, 全息光栅, 光感生双折射。

1 引 言

偶氮化合物具有光感生双折射效应, 由于其在光全息及光信息处理方面的应用而引起人们的极大的关注。近十多年来国内外学者对此类化合物进行了广泛的研究^[1-8], 并已经明确其光致双折射机制为: 在偏振光作用下通过偶氮功能团的顺反异构, 使得分子沿着垂直于光场的偏振方向上取向^[9]。由于多数偶氮化合物的吸收峰在兰绿光处, 人们进行其全息实验研究时大多以兰绿光为写光在其中写入光栅, 而用吸收相对很小的红光作为探测光。以该种读写方式进行的实验研究结果显示, 大多数材料的衍射效率仅仅在 1% 量级或者更小。最近 Natansohn 报道了一种新的偶氮类高分子化合物, 用 488 nm 波长光写入的光栅衍射效率可达 40%^[7]。然而对该高衍射效率的主要贡献不是光致双折射效应, 而主要来源于试样表面的翼型光栅(profile grating)。用红光作为写光的实验报道很少, 而且衍射效率一般低于 1%, 光致双折射 δn 值在 10^{-5} 数量级以下^[8]。

从实用角度考虑, 人们希望能开发出一种在红光处具有大的光致双折射效应的材料, 从而获得高的衍射效率。然而这方面的工作进展缓慢。最近作者合成了一种新的偶氮类高分子化合物, 由于在主链中引入了柔性链段甲基丙烯酸丁脂, 使其玻璃化温度较低, 因此在诱导光场的作用下偶氮功能团易于通过顺反异构而重新取向, 进而产生强的光致双折射效应。以

* 中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130021。

收稿日期: 1997-02-03; 收到修改稿日期: 1997-06-28

波长为 633 nm 的 He-Ne 激光作激发光, 光致双折射值 δn 可达 10^{-3} 量级; 以此光源作写光 (强度为 230 mW/cm^2), 在 $106 \mu\text{m}$ 厚的样品中写入的光栅的单光束射效率可达 10% 以上。

2 样品制备

实验中所用样品的分子结构如图 1 所示。其中甲基丙烯酸丁脂作为柔性链段而引入主链之中, 使其玻璃化温度降为 70°C 。在未引入柔性链段时, 样品的玻璃化温度为 130°C 。合成方法的细节将在另文中详细报道。在两块光学玻璃之间夹以 $106 \mu\text{m}$ 的隔离层, 其中有直径为 8 mm 圆孔, 粉末样品填充其中。加热使样品玻璃化, 从而在两块光学玻璃之间形成厚度均匀光学质量良好的薄层。样品的紫外可见吸收光谱如图 2 所示。在 467 nm 波长处为偶氮功能团的吸收峰; 在 633 nm 波长处吸收系数为 $\alpha_0 = 105 \text{ cm}^{-1}$ 。

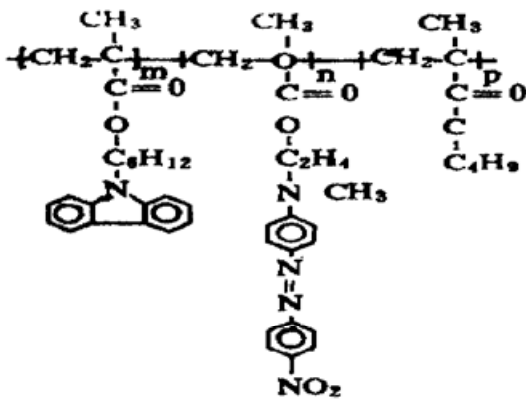


Fig. 1 Molecules structure

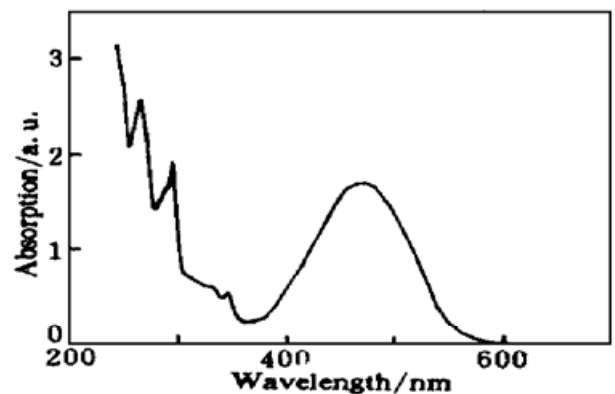


Fig. 2 Absorption spectra of the investigated sample

3 实验结果与讨论

采用如图 3 所示的实验装置研究了样品的全息光栅特性。图中光束 1、2 分别是由同一 He-Ne 激光器分束得到的, 均为 S 偏振、强度大致相等的线偏振光, 由此在样品中写入光栅周期为 $\Lambda = 7.6 \mu\text{m}$ 的全息光栅。S 偏振的探测光以布拉格角入射到该光栅上, 衍射光由光电倍增管接收, 经锁相放大器由 PC 机记录。图 4 为实时全息光栅的实验结果。在 $t = 0$ 时探测光入射到样品上, 在 $t = 70 \text{ s}$ 时两束写光同时打开, 此时衍射信号迅速上升; 在 $t = 120 \text{ s}$ 时衍射信号基本达到稳态, 此时关闭写光, 随即衍射信号开始下降, 并经过 30 s 后基本恢复到初始状态。图 5 为衍射效率与写光强度的实验结果。由图可见, 随写光强度增加, 光栅对探测光的衍射效率也增加, 并有饱和的趋势。在写光为 230 mW/cm^2 时, 衍射效率可达 10%。

偶氮化合物具有显著的光致双折射效应^[9], 在其中写入的光栅为双折射全息光栅, 光栅的衍射效率为^[10]

$$\eta = \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda \cos \theta) \exp(-\alpha_0 d / \cos \theta) \quad (1)$$

式中 d 为样品厚度, Δn 为样品的折射率调制幅度, 2θ 为写光之间的夹角。由实验测得 $\eta =$

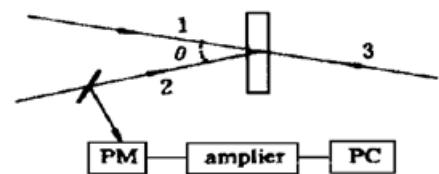


Fig. 3 Experimental setup for holography.

$$I_1 : I_2 : I_3 = 12 : 11 : 2.7 \quad (I_1 = 234 \text{ mW/cm}^2)$$

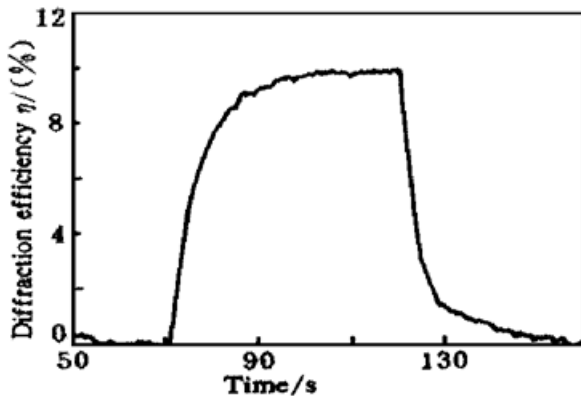


Fig. 4 Real time diffraction efficiency. $I_1 : I_2 : I_3 = 12 : 11 : 2.7$ ($I = 234 \text{ mW/cm}^2$)

10%、 $d = 106 \mu\text{m}$ 、 $\theta = 4.8^\circ$ 、 $\lambda = 633 \text{ nm}$ 可以估算出 Δn 约为 1.1×10^{-3} 。

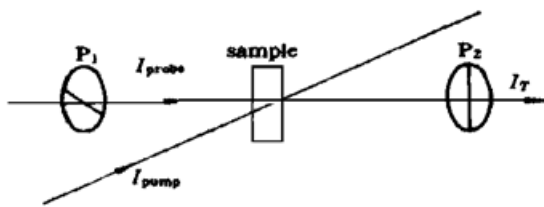


Fig. 6 Experimental setup for photoinduced birefringence

处泵浦光打开，并在样品中感生出双折射，此后双折射信号迅速上升，并逐渐达到稳态。在 $t = 70 \text{ s}$ 时关闭泵浦光，双折射信号下降。光致双折射值 $\delta n = |n_{\parallel} - n_{\perp}|$ 可由下式计算^[5]

$$\delta n = (\lambda/\pi d) \sin^{-1} \{ [I_T \exp(\alpha_0 d)] / I_0 \sin^2 2\theta \}^{1/2} \quad (2)$$

式中 I_T 为检偏器后的透射信号光强， I_0 为入射到样品上的探测光的强度， α_0 为样品的小信号吸收系数， θ 为泵浦光与探测光偏振方向的夹角。实验中取 $\theta = 45^\circ$ 。当泵浦光 $I_{\text{pump}} = 160 \text{ mW/cm}^2$ 时 ($I_{\text{pump}}/I_{\text{probe}} = 800/1$)，实验测得 $\delta n = 1.4 \times 10^{-3}$ 。该双折射实验结果表明，633 nm 波长的线偏振 He-Ne 光可在样品中感生出很高的双折射。若以 $I_1 = I_2 = 80 \text{ mW/cm}^2$ 的 ($I = I_1 + I_2$) 两束相干光作用于介质，在其中写入的折射率调制幅度为 $\Delta n = \delta n/2 = 0.7 \times 10^{-3}$ ，则由(1)式可求得光栅的衍射效率为 4.2%，该估算值与图 5 所示的实验结果基本相符。

另外还用 Z 扫描方法研究了该样品的吸收特性，结果表明在 633 nm 波长处不存在非线性吸收效应，因此样品中无吸收系数调制光栅。由于样品夹于两光学玻璃之间，因此在样品表面不会形成翼型光栅。总之对衍射效率的主要贡献为基于光致双折射效应的位相型光栅。大的光致双折射导致全息光栅具有高的衍射效率。由图 1 可见，样品主链中含有柔性链段，玻璃化温度较低，其中的偶氮基团在光场的作用下易于通过顺反异构产生有序取向，因此可产生较强的光致双折射；但同时这种有序取向又不易保持下来，当诱导光场除去后，有序取

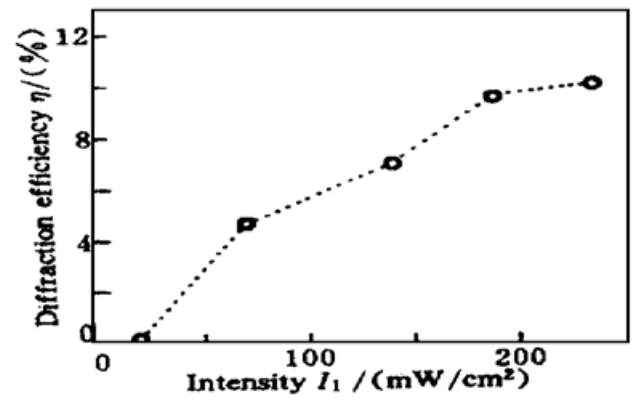


Fig. 5 Dependence of diffraction efficiency on writing light intensity ($I_1 : I_2 : I_3 = 12 : 11 : 2.7$)

该样品光致双折射实验结果显示其具有大的光致双折射效应。实验装置台图 6 所示。其中 1 光为线偏振的泵浦光，强度为 160 mW/cm^2 ；2 光为探测光，其偏振方向与泵浦光的偏振方向成 45° 角； P_1 和 P_2 为偏振器，它们的偏振方向相互垂直。图 7 为实验结果。在 $t = 20 \text{ s}$ 之前泵浦光处于关闭状态，由于 P_1 和 P_2 相互垂直处于消光状态，因此无双折射信号输出。在 $t = 20 \text{ s}$

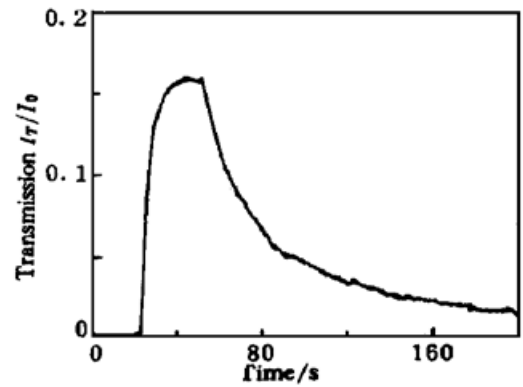


Fig. 7 Optical transmission change under the action of pump beam

向的偶氮功能团又恢复到无序状态。将样品在室温下放置约四个月,在与上述相同的实验条件下最大衍射效率仍可达 10%,双折射效应的响应特性未发现可察觉的变化,说明样品的稳定性很好。但该材料的玻璃化温度较低,可能会影响其在某些特殊环境下的应用。

结 论 实验所用样品是一种在 633 nm 波长处具有高的光致双折射效应的新型全息材料,光感生双折射值可达 10^{-3} 量级,单光束衍射效率可达 10% 以上。由于其大的光致双折射效应和高的衍射效率,预期会在红光处的实时光信息处理方面具有广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] P. Rochon, J. Gosselin, Optically induced and eased birefringence and dichroism in azoaromatic polymer. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(1) : 4~ 5
- [2] A. Natansohn, S. Xie, P. Rochon, Azo polymers for reversible optical storage. 2: Poly [4'-[2-(acryloyloxy) ethyl] ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene]. *Macromolecules*, 1992, **25**(20) : 5531~ 5532
- [3] M. Ivanov, L. Nikolova, T. Todorov *et al.*, Photoinduced dichroism and birefringence in films of MPY/PVA: Simultaneous real-time investigation at two wavelengths. *Opt. & Quant. Electron.*, 1994, **26** : 1013~ 1018
- [4] V. P. Pham, G. Manivannan, R. A. Lessard *et al.*, New azo-dye-doped polymer systems as dynamic holographic recording media. *Appl. Phys. (A)*, 1995, **60**(4) : 239~ 242
- [5] T. Todorov, L. Nikolova, N. Tomova, Polarization holography 1: A new high-efficiency diffraction grating in azo polymer films. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23) : 4309~ 4312
- [6] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin *et al.*, Azo polymers for reversible optical storage. 1: Poly[4'-[2-(acryloyloxy) ethyl] ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene]. *Macromolecules*, 1992, **25**(8) : 2268~ 2273
- [7] Christopher J. Barrett, Almeria L. Natansohn, Mechanism of optically inscribed high-efficiency diffraction grating in azo polymer films. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(21) : 8836~ 8842
- [8] H. Fei, Z. Wei, Q. Yang *et al.*, Low-power phase conjugation in push-pull azobenzene compounds. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(14) : 1518~ 1520
- [9] L. Nikolova, P. Markovsky, N. Tomova *et al.*, Optically-controlled photo-induced birefringence in photo-anisotropic materials. *J. Modern Optics*, 1988, **35**(11) : 1789~ 1799
- [10] H. J. Eicher, *Laser Induced Dynamics Gratings*, Chapter 4, New York, Springer-Verlag, 1985 : 101~ 105

Experimental Study of a New Azo Polymer Film for Real Time Holography with High Diffraction Efficiency

Yang Yanqiang Fei Haosheng Qiu Yong Wang Changshun
Wei Zhengqian Sun Guijuan

(Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023)

Hao Encai Tai Yanqing

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

(Received 3 February 1997; revised 28 June 1997)

Abstract A new azopolymer material has been developed. Real time holograms were recorded at 633 nm, and read out by beam with the same wavelength. High diffraction efficiency above 10% was obtained, and large photo-induced birefringence $\delta n > 10^{-3}$ was measured.

Key words azopolymer, holography grating, photoinduced birefringence.