

利用法布里-珀罗效应研究 PPQ 共轭有机 聚合物薄膜中的非线性光学效应*

赵应桥 朱鹤元 刘建华 胡谊梅 孙迭簏 李富铭

(复旦大学物理系, 国家三束材料改性重点实验室, 上海 200433)

孙 猛

(复旦大学高分子材料系, 上海 200433)

摘 要 采用飞秒激光脉冲研究聚苯基喹恶啉共轭有机高聚物薄膜中由法布里-珀罗效应产生的光谱的干涉条纹结构, 并通过改变脉冲的峰值功率, 测到的光谱条纹结构的变化, 说明是依赖光强的非线性折射率的变化引起了干涉条纹的改变, 通过平均功率不变只改变脉冲峰值功率方法, 验证了热效应在干涉条纹的变化中不起主导作用。

关键词 有机聚合物薄膜, 法布里-珀罗效应, 非线性折射率。

1 引 言

近年来, 由于共轭有机聚合物在制作全光器件中的诱人的应用前景而引起了人们的广泛的重视, 出现了大量这方面的研究报道^[1, 2], 并已经利用了共轭有机高聚物的非线性效应制成了一些全光器件^[3]。

作者研究合成了有机聚合物材料聚苯基喹恶啉(Polyphenylquinoxalines, 简称 PPQ), 其玻璃化转变温度达 337°C, 具有很好的热稳定性和化学稳定性, 在波长大于 500 nm 范围内吸收很小, 并且采用四波混频方法研究了 PPQ 溶液基态和激发态的三阶非线性效应^[4, 5], 同时还从理论上利用数值模拟的方法系统研究了其非线性响应特性对飞秒激光传输的影响^[6]。本文采用飞秒激光研究了 PPQ 共轭有机高聚物薄膜中由法布里-珀罗效应而导致挑谱上的干涉条纹结构。与通常的法布里-珀罗效应不同, 改变脉冲的峰值功率, 可以观察到光谱干涉条纹结构的变化, 说明了依赖光强的非线性折射率的变化引起了光谱干涉条纹结构的改变。通过不改变平均功率, 而改变脉冲峰值的方法, 说明了热效应光谱的干涉条纹的变化中是热效应不起主要作用, 而主要是由非线性效应引起的光谱上的干涉条纹结构的变化。

2 实验及结果分析

在实验中, 将 PPQ 材料按 5% 的重量比溶于四氯化碳溶剂中, 然后用浇铸方法制备无依

* 本论文部分获国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1997-03-12; 收到修改稿日期: 1997-10-17

托薄膜, 制备的薄膜的厚度为 $20\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。使用的飞秒激光器为碰撞锁模染料激光器 (CPM), 其输出的脉冲宽度在 $100\ \text{fs}$ 左右可调, 其输出的平均功率为 $10\ \text{mW} \sim 20\ \text{mW}$, 脉冲的中心波长为 $610\ \text{nm}$, 脉冲的重复频率为 $100\ \text{MHz}$ 。将飞秒激光脉冲经显微透镜聚焦成较小的光斑正入射到 PPQ 有机聚合物薄膜, 出射的激光脉冲先经过光栅单色仪, 再经过 CCD 探测器接收, 最后送计算机进行数据采集, 测量其光谱结构的变化, 实验装置图如图 1 所示。

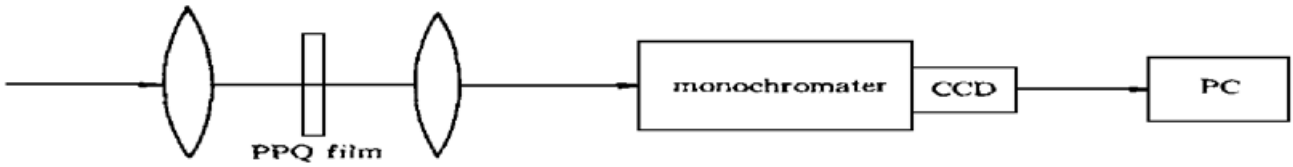


Fig. 1 The experimental apparatus for studying F-P effect of PPQ film

由于实验中使用的 PPQ 有机聚合物薄膜样品的厚度为几十个微米的量级, (在文献[6]中的样品厚度为 $200\ \mu\text{m}$), 飞秒激光脉冲与薄膜的作用距离很短, 自相位调制 (SPM) 等对飞秒激光光谱导致的展宽效应不明显。但是由于飞秒光脉冲本身即具有较宽的光谱宽度, 这样飞秒脉冲通过薄膜后, 便分成了一系列的具有一定光程差的光脉冲, 在经过光栅单色仪后, 由于光栅的线性色散对脉冲的展宽作用, 使这些时间上原来不重合的脉冲出现重合^[7], 在光谱上形成干涉, 其光谱上条纹结构间隔为 $\Delta n = c/2nh$, 其中 c 为光速, n 为 PPQ 薄膜的折射率, h 为 PPQ 薄膜的厚度。在一般情况下, 介质的折射率只表现一定的色散特性, 并不随着光强变化, 作者在实验中通过改变激光脉冲的峰值功率密度, 观察到了干涉条纹结构的变化。图 2 给出的脉冲的峰值功率密度从 $1 \times 10^{12}\ \text{W}/\text{m}^2 \sim 5 \times 10^{12}\ \text{W}/\text{m}^2$ 变化所导致的干涉条纹结构的变化。从图中可见, 随着光脉冲的峰值功率的提高, 在脉冲的光谱上发生了条纹结构的变化, 主要体现在条纹位置发生了显著的变化, 条纹位置的变化明显反映在两个主峰发生了位置的交错。

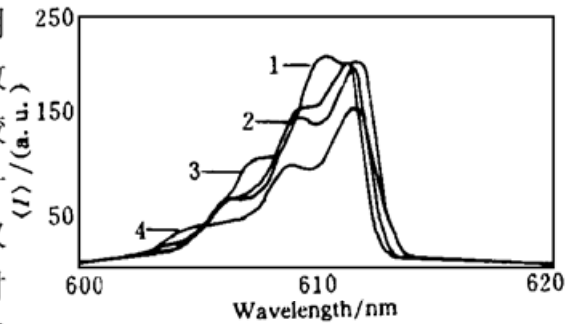


Fig. 2 The experimental result of F-P spectrum change due to the change of pulse peak intensity

为了分析上述的实验结果, 在此时必须考虑进 PPQ 薄膜存在一个与光强有关的折射率变化, 则此时的 n 应该写为:

$$n = n_0 + n_2 \langle I(t) \rangle \quad (1)$$

在这里定义 $\langle I(t) \rangle$ 为对上个脉冲时间平均的平均功率密度, 即 n 为 I 的函数, 这时由于光脉冲的峰值功率的增大, 其在一个脉冲时间的平均功率密度也增大, 非线性折射率对 PPQ 有机聚合物薄膜的折射率的贡献增大, 同时由于 PPQ 具有正的三阶非线性系数, 故使得 PPQ 有机聚合物薄膜的折射率增大, 进而使得法布里-珀罗产生的条纹结构发生变化, 即在光谱上条纹的位置发生了变化。

为了详细分析光强导致的光谱结构的变化, 具体写出由法布里-珀罗效应引起的 PPQ 有机聚合物薄膜的透射函数:

$$T = 1/[1 + F \sin^2(\delta/2)] \quad (2)$$

式中 $F = 4R/(1 - R)^2$, R 为薄膜的表面反射率, δ 为位相差, 对正入射薄膜, $\delta = (2\pi/\lambda) 2nh$ 。

图 3 为不同峰值功率密度下由(2)式得到的透射光谱,可以看出其变化趋势与前边的实验结果一致。在图 4 给出了实验和理论的拟合曲线,其中实线为实验曲线,虚线为拟合的曲线,初始的光谱同样采用的是测到的激光光谱,除去由于激光光谱的变化可能导致的一些误差以外,从图中可以看出两者基本符合。数值分析所取的参数为: $n_0 = 1.6$, $h = 23 \mu\text{m}$, $R = 0.06$, $n_2 = 7 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{W}$, 在拟合时估计在薄膜中脉冲的 I 为 $5 \times 10^{12} \text{ W}/\text{m}^2$, 此时的大小与以前采用四波混频方法得到的在数量级上基本保持一致^[4]。

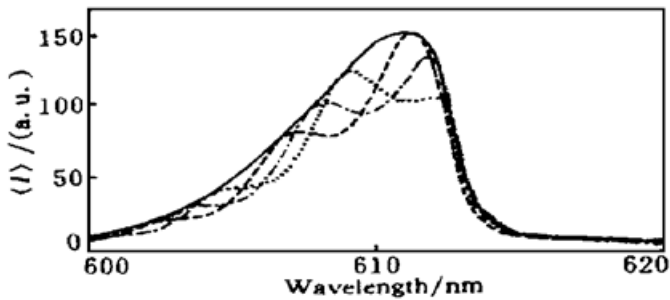


Fig. 3 The calculated result of F-P spectrum change due to the change of pulse peak intensity.

— laser, - - $2 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$, - · - $6 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$, ··· $10 \times 10^{12} \text{ W}/\text{cm}^2$

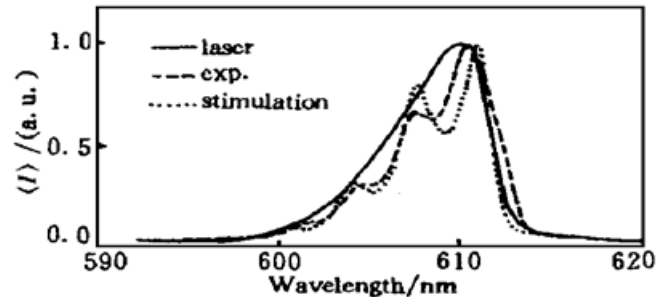


Fig. 4 The comparison between stimulation and experiment

在上述的分析中并未考虑热效应引起的折射率的变化,热效应主要是由材料的吸收引起,与吸收的总的光能量有关是一个慢过程。因此在激光的平均功率保持不变的情况下,改变脉冲的宽度,即改变脉冲的峰值功率,其总的吸收能量不变,热效应是相同的。如果折射率的变化主要来自热效应的贡献,干涉条纹结构变化不会随着脉冲宽度的改变而变化。通过调节碰撞锁模染料激光器腔内的色散,使脉冲宽度加宽(大于 1 ps),即降低脉冲的峰值功率,在这种情况下,观察到的是基本不变的光谱结构,同时从在文献[4]中给出的 PPQ 的吸收光谱表明,在 610 nm 附近的光谱范围其吸收效应是很小的,其双光子吸收等二阶吸收效应也较小,故可以认为实验观察到的这种光谱上的条纹结构的随脉冲峰值功率密度的变化,主要来自非线性折射率的变化,即 PPQ 有机聚合物薄膜中的较大的非线性效应导致了这种法布里-珀罗效应随着光强的变化。

结 论 用飞秒激光脉冲,在实验上观察到了由于 PPQ 有机聚合物薄膜两个表面的法布里-珀罗效应而导致的干涉条纹对光强的依赖性,并通过改变脉冲的宽度即改变脉冲的峰值功率密度,而不改变平均功率,观察不到类似的干涉条纹随着功率密度变化的特征,表明了主要是由于依赖光强的非线性折射率的变化导致了这种光谱上的条纹变化,同时通过数值拟合说明其非线性系数的大小与作者以前采用的四波混频的方法是一致的。因此这种简便方法可以用来研究有机聚合物薄膜的非线性光学特性。

参 考 文 献

- [1] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx *et al.*, Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects. *Chem. Rev.*, 1994, **94**(1): 243~ 276
 [2] B. I. Greene, J. Orenstein, S. Cnmitt-Rink, All-optical nonlinearities in organics. *Science*, 1990, **247**

(4) : 679~ 687

- [3] R. A. Fisher, *Optical Phase Conjugation*, New York: Academic Press, 1983
- [4] Jun Yan, Jiao-yao Wu, He-yuan Zhu *et al.*, Third-order nonlinear optical property of a heterocyclic ladder polymer. *Opt. Commun.*, 1995, **116**(4/6) : 425~ 427
- [5] Jun Yan, Jiao-yao Wu, Hu-yuan Zhu *et al.*, Excited-state enhancement of the third-order nonlinear optical susceptibility of nonether polyphenylquininoxaline. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(3) : 255~ 257
- [6] 赵应桥, 朱鹤元, 刘建华等, 飞秒激光在 PPQ 有机聚合物中的传输特性研究. *光学学报*, 1997, **17**(1) : 16~ 19
- [7] E. Tokunage, A. Terasaki, T. Kobayashi, Femtosecond phase spectroscopy by use frequency-domain interference. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1995, **12**(5) : 753~ 758

Observation of Nonlinear Optical Effects in Organic Polymer Film by the Meaning of F-P Effect

Zhao Yingqiao Zhu Heyuan Liu Jinahua Hu Yimei
Sun Diechi Li Fuming

*(Department of Physics, Fudan University, State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser,
Ion and Electron Beams, Shanghai 200433)*

Sun Meng

(Department of Macromolecule Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 12 March 1997; revised 17 October 1997)

Abstract We use femosecond laser pulse to study the fringe variation on the spectrum of pulse due to F-P effect in PPQ organic polymer film. By changing the pulse peak intensity, the fringe variation is observed evidently, while fringe variation is not observed at broadened pulse duration and the same average power. It shows that the thermal effect is no greater contribution to the refractivity, the main reason that leads to fringe variation on the spectrum can be attributed to the nonlinear refractive index change of PPQ film due to high pulse peak intensity.

Key words organic polymer film, F-P effect, nonlinear refractive index.