

共轭有机高聚物 PPQ 薄膜的双光子吸收*

刘建华¹⁾ 朱鹤元¹⁾ 胡谊梅¹⁾ 孙迭麓¹⁾ 李富铭¹⁾ 孙 猛²⁾

1), 复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室复旦大学分部, 上海 200433
2), 复旦大学高分子科学系, 上海 200433

摘 要 在 532 nm 波长处测量了共轭高聚物 PPQ 薄膜的三阶光学非线性参数, 发现其较强的非线性 (双光子) 吸收系数 $\beta \approx 0.59 \text{ cm/MW}$ 。其非线性折射率系数 $n_2 \approx 9.5 \times 10^{-10} \text{ esu}$, 认为这是双光子激发的纯电子响应。并对材料的品质因素进行了评估。

关键词 共轭高聚物, 超快光学非线性, Z-扫描。

1 引 言

共轭高聚物具有亚皮秒的超快非线性光响应, 其基本性质可用一维半导体模型进行描述^[1], 与半导体材料相似, 共轭聚合物中也存在非线性吸收^[2]。这种非线性的双光子或三光子吸收, 对应于体系电子能态的一种虚激发, 具有超快的光学响应^[3]。这种虚激发对材料的光学非线性也具有一定的增强作用^[4], 但一般而言, 非线性吸收对材料作为器件应用具有不利的影响^[5, 6]。

聚苯基喹恶啉 PPQ 是一种长链梯型共轭有机高聚物, 由本校高分子系合成。该材料是早年为特种热工绝缘与密封而进行研制的, 具有良好的物理及化学稳定性, 其玻璃化转变温度 $T_g = 337^\circ\text{C}$ ^[7]。近年来对其光学性质进行了研究, 并且已经发现了其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} \approx 3.6 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ^[8], 时间响应快于 35 ps (受激光脉冲宽度的限制), 其非线性的激发态增强达到 2 倍^[9]。另外在 600 nm 附近具有负的群速色散^[10], 因而具有潜在的光孤子传输能力。

然而, 对于 PPQ 的非线性吸收性质却不甚了解。为此, 本文用 Z-扫描方法^[11]对其进行了测量, 发现其在 532 nm 波长具有较强的双光子吸收。

2 实验及结果

实验所用的 PPQ 样品, 厚 $L \approx 40 \mu\text{m}$, 其 532 nm 处的线性吸收 $\alpha_0 \approx 40 \text{ cm}^{-1}$ ^[10]。所用的 Nd:YAG 锁模激光器, 重复频率为 10 Hz, 脉冲宽度为 35 ps, 波长为 532 nm。Z-扫描装置小孔光阑的线性透过率 $S \approx 0.01$, 由平行光管法测得的聚焦透镜的焦距 $f = 110.2 \text{ mm}$, 探测器用光二极管, 并使其工作于线性区。数据采集用 EG&G 公司的 BOXCAR 4100, 并与计

* 国家自然科学基金 (项目批准号: 19804003)、复旦大学青年基金 (CH12222) 资助项目。

收稿日期: 1999-04-19; 收到修改稿日期: 1999-06-21

算机相连。样品扫描由步进马达驱动。在进行 PPQ 薄膜测量之前, 用内部厚度为 2 mm 的比色皿装入 CS₂ 对系统进行校准, 然后分别用开孔和闭孔测量对 PPQ 薄膜进行了扫描, 所得归一化透过率曲线如图 1 和图 2 所示。每一个实验数据由 10 个采样点平均得到。实验中用 CS₂ 所得归一化透过率变化 $\Delta T_{p-v} = 0.38$, 所用激光峰值 $I_0 = 1.82 \text{ GW/cm}^2$ 。光束半径 $w \approx 2.0 \text{ mm}$, 由高斯光束近似, 计算出聚焦透镜的共焦系数 $z_0 = 0.52 \text{ mm}$ 。

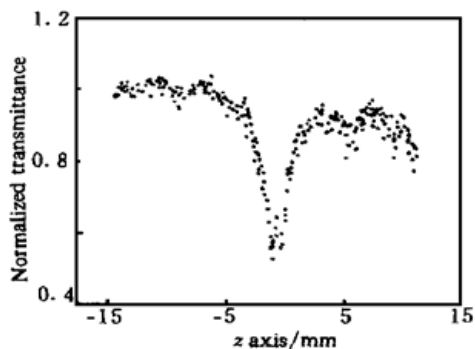


Fig. 1 Normalized transmittance verses sample position z for Z-scan measurement on PPQ cast film using a closed aperture with the linear transmittance $S \approx 0.01$. The sample thickness is $40 \mu\text{m}$

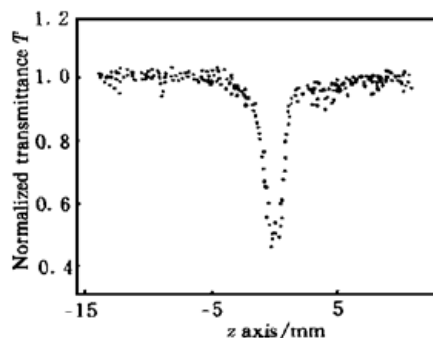


Fig. 2 Normalized transmittance verses sample position z for Z-scan measurement on PPQ cast film using an opened aperture. The sample thickness is $40 \mu\text{m}$

3 分 析

Z-扫描曲线反映的是归一化透过率随入射样品光强的关系, 而光强的变化, 表现在样品的离焦程度上。图 1 的小孔扫描曲线, 未出现 Z-扫描中的一峰一谷的特征结构, 仅存在一极小值, 说明存在非线性吸收。而这正是图 2 开孔扫描中所明确显示出来的。

Bahae^[11] 导出的归一化透过率极值变化的基本关系为:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} \Delta \Phi_0, \quad \Delta \Phi_0 = \gamma I_0 k L_{\text{eff}}, \quad (1)$$

式中 S 、 $\Delta \Phi_0$ 分别表示小孔光阑的线性透过率和轴上非线性相移, k 为波矢, I_0 为轴上焦点处的峰值光强, γ 为非线性折射率系数(国际单位), L_{eff} 为样品的有效厚度。

对具有非线性损耗的介质, 其吸收 α 由线性和非线性部分组成:

$$\alpha = \alpha_l + \alpha_{nl} = \alpha_0 + \beta I, \quad (2)$$

式中 β 表示双光子吸收系数。

由图 2 的开孔扫描, 可由下式得出原点处的归一化透过率值 $T(z = 0)$ ^[12, 13]:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q(0, 0, z)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln [1 + q(0, 0, z) \exp(-\tau^2)] d\tau, \quad (3)$$

式中 $q(0, 0, 0) = \beta I_0 L_{\text{eff}}$, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$ 。

代入 α_0 及 L 的数据, 得出 $L_{\text{eff}} \approx 37 \mu\text{m}$ 。平滑图 2 的开孔曲线, 可得 $T(z = 0) = 0.5$, 因而可由 $T(z = 0) - q(0, 0, 0)$ 关系^[13] 得出 $q(0, 0, 0) = 4.0$ 。故而有

$$\beta = \frac{q(0, 0, 0)}{I_0 L_{\text{eff}}} \approx 0.59 \text{ cm/MW}. \quad (4)$$

将图 1 的闭孔扫描曲线与图 2 的开孔曲线相除^[11], 即可得到非线性折射的归一化透过率关系, 如图 3 中的数据点所示。以光轴上非线性相移 $\Delta \Phi_0$ 和聚焦透镜的共焦参数 z_0 为拟合参

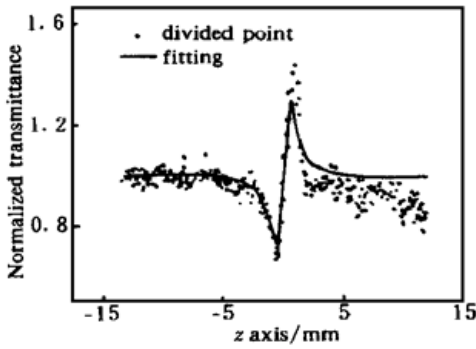


Fig. 3 Division profile for the normalized transmittance verses sample position z for the closed scanning by the opened one. Data points represent the divided values from the corresponding points of Fig. 1 by Fig. 2, and the solid line shows the function fitting for the data points with the on-axis nonlinear phase shift and the confocal length as the two eigen-parameters

数^[11], 根据

$$T(\Delta\Phi_0, x) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (5)$$

对图 3 的数据点进行拟合, 式中 $x = z/z_0$ 。结果得出 $\Delta\Phi_0 = 1.35 \pm 0.07$, $z_0 = (0.56 \pm 0.03)$ mm。测量的和拟合的共焦参数 z_0 符合得非常好, 拟合过程的收敛性非常稳定。拟合曲线如图 3 中的实线所示。从曲线的形状上看, 实验数据和拟合结果都表明 PPQ 具有正的三阶光学非线性^[11]。从而可以得到 PPQ 薄膜的非线性折射率系数 γ (或 n_2)^[11, 12] 为:

$$\gamma = \frac{\sqrt{2}\lambda\Delta\Phi_0}{2\pi I_0 L_{\text{eff}}}, \quad (6)$$

代入有关数据得出 $\gamma = 2.40 \times 10^{-12}$ cm²/W, 再由 n_2 与 γ 的关系^[11]

$$n_2 = \frac{cn_0}{40\pi}\gamma, \quad (10)$$

并以 $n_0 = 1.65$ ^[8] 代入, 得出 $n_2 = 9.46 \times 10^{-10}$ esu。从而得到 $\text{Re}(\chi^{(3)}) = 1.65 \times 10^{-10}$ esu^[14], 这一结果与用

简并四波混频及波导传输^[15]等方法得到的值基本吻合^[9]。

这一实验研究表明, PPQ 在 532 nm 处存在较强的超快非线性吸收, 比 GaAs/AlGaAs 多量子阱大约强两个数量级^[16]。但由一维半导体理论模型^[17]计算出的 PPQ 双光子吸收系数 $\beta_c = 7.6$ cm/GW, 与 ZeSe^[11] 及 GaAs^[16] 等半导体材料处于同一量级。无论从非线性的实部还是虚部看, PPQ 都比 GaAs 大约大两个数量级。这一差别主要来源于 PPQ 是一种非晶态高聚物, 而非严格的一维长程有序结构, 随着聚合度的增加, 电子运动的自定域, 以及激子、双激子等电荷相关态也将增加, 从而导致体系的非共振吸收或多光子吸收^[18]。

根据共轭聚合物偶宇称态双光子吸收的 P-P-P 理论, 双光子吸收将在 $1.5E_g$ 时有很大的值^[19]。对于 PPQ, $E_g = 3.18$ eV^[10], 532 nm 激光波长双光子能量 $E_p = 4.66$ eV, $E_p/E_g \approx 1.46$, 正处于 P-P-P 模型的峰值处。该理论认为, 这一强双光子吸收, 来自于双光子激发的双电子相关态。它反映了链内电子云的弥散程度。

考虑到本实验是在低重复率和超短激光脉冲作用的条件下进行的, 因而避免了由激光作用引起的热效应的积累^[20]。反映出 PPQ 链内纯电子的光响应。是其较强光学非线性的内在表现。

考查 PPQ 作为实际应用 (如光开关及非线性定向耦合器等) 的可能性, 引用两个品质因素 T ($T = 2\beta\lambda/n_2$)^[6] 和 W ($W = n_2 I / 2\alpha_0 \lambda$)^[21] 分别衡量有无非线性吸收时的材料性能。

作为定向耦合器的条件是 $W > 1$, 及 $T < 1$ 。将有关参数代入, 得出在 532 nm, $W \approx 1.05$, $T \approx 26.1$ 。可见即使在 532 nm 波长, PPQ 的 W 品质也是有希望的。对于 T 品质, 如果工作波长移向长波, 双光子吸收将显著下降, 尤其是在近红外, 而其 n_2 仍能保持相应量级^[15]。与此同时, 材料的线性吸收也将大幅度减小^[8], 从而预示 PPQ 的品质因素将显著提高。事实上, 以 He-Ne (632.8 nm) 激光为信号光的基于 PPQ 的平面光波导的抽运-探测全光开关作

用已经实现了^[22]。

结 论 用超短的皮秒激光脉冲对共轭有机聚合物 PPQ 薄膜的光学非线性进行了研究, 发现其在 532 nm 处存在较强的非线性系数和双光子吸收, 表现为一种纯电子的超快过程。虽然在 PPQ 的近共振波段, 由于材料的线性及非线性性质, 品质因素不甚理想, 但在近红外波段, PPQ 将具有重要的应用潜力。

参 考 文 献

- [1] Agrawal G P, Cojan C, Flytzanis C. Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers. *Phys. Rev. (B)*, 1978, **17** (2) : 776~ 789
- [2] Yang L, Dorsinville R, Wang Q Z *et al.*. Excited-stated nonlinearity in polythiophene thin films investigated by the Z-scan technique. *Opt. Lett.*, 1992, **17** (5) : 323~ 325
- [3] Obeidat A, Khurgin J. Excitonic enhancement of two-photon absorption in semiconductor quantum-well structure. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1995, **12** (7) : 1222~ 1227
- [4] Kurihara T, Tomaru S, Mori Y *et al.*. Third-order optical nonlinearities of a processable main chain polymer with symmetrically substituted tris-azo dyes. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61** (16) : 1901~ 1903
- [5] DeLong K W, Rochford K B, Stegeman G I. Effect of two-photon absorption on all-optical guided-wave devices. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55** (18) : 1823~ 1825
- [6] DeLong K W, Rochford K B, Stegeman G I. Two-photon absorption as a limitation to all-optical waveguide switching in semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57** (20) : 2063~ 2064
- [7] Hergenrother P M. Polyphenylquinoxalines — High performance thermoplastics. *Polymer Engineering and Science*, 1976, **16** (5) : 303~ 307
- [8] Yan Jun, Wu Jianyao, Zhu Heyuan *et al.*. Third-order nonlinear optical property of a heterocyclic ladder polymer. *Opt. Commun.*, 1995, **116** (4, 5, 6) : 425~ 427
- [9] Yan Jun, Wu Jianyao, Zhu Heyuan *et al.*. Excited-stated enhancement of the third-order nonlinear optical susceptibility of nonether polyphenylquinoxaline. *Opt. Lett.*, 1995, **20** (3) : 255~ 257
- [10] 刘建华, 朱鹤元, 赵应桥等. 有机高聚物 PPQ 薄膜的反常群速度色散. *光学学报*, 1998, **18** (9) : 1269 ~ 1272
- [11] Bahae M S, Said A A, Wei T H *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-26** (4) : 760~ 769
- [12] Wu X, Wang R, Zou B *et al.*. The effects of different interfacial environments on the optical nonlinearity of nanometer-sized CdO organosol. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71** (15) : 2097~ 2099
- [13] Said A A, Bahae M S, Hagan D J *et al.*. Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, CaAs, CdTe, and ZnTe. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1992, **9** (3) : 405~ 414
- [14] Mulyneux S, Kar A K, Wherrent B S. Near-resonant refractive nonlinearity in polydiacetylene 9-BCMU thin films. *Opt. Lett.*, 1993, **18** (24) : 2093~ 2095
- [15] 赵应桥, 朱鹤元, 刘建华等. PPQ 共轭有机聚合物平面光波导的非线性传输特性的实验研究. *光学学报*, 1998, **18** (5) : 579~ 582
- [16] Yang C C, Villeneuve A, Stegeman G I *et al.*. Anisotropic two-photon transitions in GaAs/AlGaAs multiple quantum well waveguides. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1993, **QE-29** (12) : 2934~ 2939
- [17] Van Stryland E W, Vanherzeele H, Woodall M A *et al.*. Two photon absorption, nonlinear refraction, and optical limiting in semiconductors. *Opt. Engng.*, 1985, **24** (4) : 613~ 623
- [18] Wu Changqin, Sun Xin. Third-harmonic generation of polyacetylene. *Phys. Rev. (B)*, 1990, **42** (15) : 9736~ 9739
- [19] McWilliams P C M, Hayken G W, Soos Z G *et al.*. Theory of even-parity states and two-photon spectra of conjugated polymers. *Phys. Rev. (B)*, 1991, **43** (12) : 9777~ 9791
- [20] Caro R G, Gower M C. Phase conjugation by degenerate four-wave mixing in absorbing media. *IEEE*

J. Quant. Electron., 1982, **QE-18** (9) : 1376~ 1380

- [21] Sredas J L, Adant C, Tackx P *et al.*. Third-order nonlinear optical response in organic materials: Theoretical and experimental aspects. *Chem. Rev.*, 1994, **94** : 243~ 278
- [22] Zhou Jun, Cao Zhuangqi, Chen Yingli *et al.*. Observation of switching phenomena in a nonether polyphenylquinoxaline planar waveguide with two-wavelength nonlinear prism coupling. *Opt. Lett.*, 1997, **22** (19) : 1449~ 1520

Two Photon Absorption in PPQ Conjugated Polymer Film

Liu Jianhua Zhu Heyuan Hu Yimei Sun Diechi Li Fuming

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

Sun Meng

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

(Received 19 April 1999; revised 21 June 1999)

Abstract Measurements on the third order optical nonlinearities of the conjugated polymeric cast film of PPQ (polyphenylquinoxalines) were performed at 532 nm wavelength using a frequency doubled mode-locked Nd:YAG laser with 10 Hz repetition rate. Strong two-photon absorption coefficient $\beta = 0.59$ cm/MW was obtained for PPQ. The measured nonlinear refractive index coefficient $n_2 \approx 9.5 \times 10^{-10}$ esu, was in agreement with the previously reported value. It was attributed to a purely electronic response for the optical nonlinearity, and the figure of merit of PPQ was assessed.

Key words conjugated polymer, ultrafast optical nonlinearity, Z-scan.