

文章编号 : 0253-2239(2001)08-1016-03

聚合物材料 PMMA/DR1 光漂白过程中 折射率的变化

贾振红¹⁾ 李 劬²⁾

(1), 新疆大学信息科学与工程学院, 乌鲁木齐 830046)
(2), 上海交通大学应用物理系, 上海 200030)

摘要 : 用双光束扫描法研究了在 488 nm 的 Ar⁺ 激光照射下 聚合物材料 PMMA/DR1 的光漂白过程 , 为精确测量光漂白模型中的参数提供了一种简单实验方法。这对于今后用光漂白的方法制备光波导器件具有重要意义。

关键词 : 双光束扫描法 ; PMMA/DR1 ; 光漂白

中图分类号 : TN204 文献标识码 : A

1 引 言

有机共轭材料具有极强的三阶非线性光学效应和超快的响应时间 , 可用于制备光波导器件。其中掺杂染料聚合物材料在紫外和可见光区还具有光漂白性质^[1,2]。光漂白过程取决于时间、温度、漂白光波长和强度等因素 , 可以改变材料的折射率和吸收系数。利用这种光漂白性质 , 通过调节曝光时间和强度 , 控制聚合物的折射率变化 , 可进行光波导器件的制备^[3,4]。文献 [5] 对聚合物的光漂白过程进行了研究并给出了唯象的光漂白模型 , 可用于计算折射率分布。对于非线性光学聚合物材料——分散红/聚甲基丙烯酸甲酯 (DR1/PMMA) , 在紫外汞灯照射下 , 光漂白模型的计算结果与实验非常符合。模型中的几个参数需要由实验来确定。除了紫外汞灯外 , 波长为 488 nm 的氩离子激光也可用作漂白光源 , 由于此波长正好为位于 PMMA/DR1 的强吸收峰内 , 因而所用的漂白时间相对较短。氩离子激光做漂白光不仅能制备条型波导 , 还可以通过干涉法精确地制备薄膜光栅等其它光波导器件^[6]。本文给出了一种测定漂白模型中参数的简单方法。

2 理论分析

掺杂染料聚合物对波长为 λ_b 的光吸收后在其内部产生光化学反应 (光漂白过程) , 从而导致折射率的变化。在薄膜内距表面 z' 处 , 聚合物薄膜在波长为 λ 处的折射率变化为^[5]

$$\Delta n(\lambda, z', t) = \frac{\alpha_0}{\kappa_0} \frac{[1 - \exp(-\kappa_0 I_b t^m / m)] H(\kappa)}{1 + [\exp(\alpha_0 z') - 1] \exp(-\kappa_0 I_b t^m / m)} \quad (1)$$

t 为漂白时间 , α_0 为 $t = 0$ 时聚合物对漂白光的吸收系数 , I_b 为漂白光强度 , $\kappa = \kappa(\lambda, \lambda_b, T, t, F)$ 为漂白后的吸收谱函数 , κ_0 是当 $\lambda = \lambda_b$ 时的 κ 值 , T 是温度 , F 是影响聚合物光漂白过程某些成分的含量 (例如氧) , m 是参数 ($0 < m < 1$) , 函数 $H(\kappa)$ 由克拉默斯-克勒尼希关系确定^[5] :

$$H(\kappa) = \frac{c}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\kappa(\lambda, \lambda')}{\kappa^2 - \lambda'^2} d\lambda' \quad (2)$$

P 为柯西积分主值。(1) 式中 κ_0 、 m 和 $H(\kappa)$ 需由实验确定。 κ_0 和 m 可通过测量样品的吸收得出 :

$$A(\lambda_b, t) = \int_0^L \alpha(\lambda_b, z', t) dz' = \ln \left\{ 1 + [\exp(\alpha_0 L) - 1] \exp \left(-\kappa_0 I_b \frac{t^m}{m} \right) \right\} \quad (3)$$

L 是聚合物薄膜厚度。对于参数 $H(\kappa)$, 文献中都是通过测量光漂白后样品对不同波长的光吸收变化来数值拟合出 $\kappa(\lambda, \lambda_b, T, t, F)$, 然后再由 (2) 式数值计算来确定参数 $H(\kappa)$ 。

本文利用双光束扫描法 , 通过测量光漂白导致的相位变化来确定参数 $H(\kappa)$ 值。图 1 是实验装置示意图 , 用波长为 λ_b 的激光作为漂白光 , 光束是 TEM₀₀ 的高斯光束 , 光漂白形成的薄膜折射率变化与到光轴的距离有关。波长为 λ 的同光轴探测光垂直入射在光漂白的样品上 , 设光束也是 TEM₀₀ 的

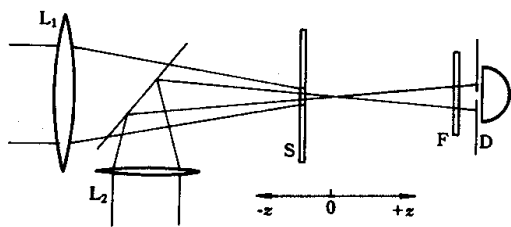


Fig.1 Experimental setup for two beam scan measurement.

S: sample; D: detector; F: filter; L₁ and L₂ lenses

高斯光束,且束腰位置与漂白光束束腰位置重合。如果 λ 不在样品的吸收区内,且不产生双光子吸收,则探测光不会产生新的光漂白。在样品的出射面处因折射率变化导致的相移为:

$$\Delta\varphi(r, \lambda, t) = k \int_0^L \Delta n(r, \lambda, z', t) dz' = \frac{kH(\kappa)}{\kappa_0} \{ \alpha_0 L - \ln[1 + (e^{\alpha_0 L} - 1) e^{-\kappa_0 I_0 (t^m/m)}] \}, \quad (4)$$

其中 $k = 2\pi/\lambda$ 。若光探测器远离样品,则可由基尔霍夫衍射积分求出探测光在探测器处的场分布:

$$E_D = \frac{2\pi}{\lambda D} \int_0^\infty J_0(2\pi r r_1 / \lambda D) E r dr, \quad (5)$$

其中 J_0 为零阶贝塞尔函数, D 是样品到探测器的距离, r_1 是在探测器处的径向坐标。 E 是光波在样品薄膜出射面处的复电场分布。探测波也是 TEM₀₀ 的高斯光束,束腰为 w_0 。将开有一个小孔($r_1 \approx 0$)的光阑放在探测器前,则探测器接收到的光强为:

$$I_D = \left(\frac{2\pi}{\lambda D} \right)^2 \frac{w_0^2 I_{D0}(t)}{w^2(z)} \times \left| \int_0^\infty \exp[-i\Delta\varphi(r, \lambda, t)] \exp\left[-\frac{r^2}{w^2} - i\frac{k}{2R}r^2\right] r dr \right|^2, \quad (6)$$

其中 $R(z)$ 为探测光在样品处的波前曲率半径。探测器测量到的归一化透过率为:

$$T(z, \Delta\varphi) = \frac{I_D(\Delta\varphi)}{I_D(0)} = \frac{1}{w^2(z)w_0^2} \times \left| \int_0^a \exp\left(-\frac{r^2}{w^2} - i\frac{k}{2R}r^2\right) r dr + \int_a^\infty \exp[i\Delta\varphi(r, \lambda, t)] \exp\left(-\frac{r^2}{w^2} - i\frac{k}{2R}r^2\right) r dr \right|^2. \quad (7)$$

实验中样品在 $z = 0$ 附近移动(扫描),根据测

出的 T 值,通过对上式进行计算机数值拟合计算,可确定参数 $H(\kappa)$ 。

3 实验结果

用旋转涂布法在熔石英玻璃上制备出 PMMA/DR1 聚合物薄膜。然后在 100 °C 的烘箱内处理 2 小时。膜厚约为 2 μm 。用入射的 Ar⁺ 激光进行光漂白。在光漂白期间环境温度保持在 95 °C 左右,这样可加速光漂白进程。图 2 给出了在 $\lambda = 488 \text{ nm}$ 处不同漂白时间下测得的吸收值。由实验结果拟合后得出的参数 m 和 κ_0 分别为 0.99 $\text{cm}^2/\text{Wh}^{0.99}$ 和 0.19 $\text{cm}^2/\text{Wh}^{0.99}$, 曲线表示用拟合参数得出的理论计算值。光功率为 $I_0 = 21 \text{ W}/\text{cm}^2$ 。

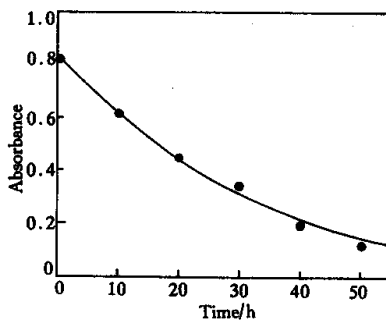


Fig.2 Absorbance at 488 nm versus bleaching time for sample.

The solid line is the theoretical result fitted with m and κ_0

再将 Ar⁺ 激光准直,经透镜 L₁ 聚焦后,束腰为 $w_{10} = 200 \mu\text{m}$ 。样品和 L₁ 安置于同一可移动平台上联动。探测光用波长为 632.8 nm、束腰 w_0 约为 160 μm 的 He-Ne 激光。由 PMMA/DR1 的吸收光谱可知^[5,7] 632.8 nm 光位于样品吸收区外,吸收非常小。He-Ne 激光作用样品相当长时间,测到的吸收系数没有发生变化,故用 He-Ne 激光作为探测光在快速的测量过程中不会对样品产生光漂白。光漂

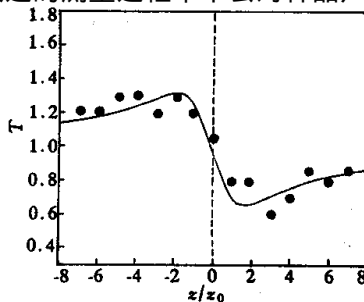


Fig.3 Normalized transmittance of sample measured for $t = 10 \text{ h}$. The solid line is the theoretical result fitted with $H(\kappa)$

测器距离样品约 2 m。图 3 是光漂白时间为 10 小时实验测得的归一化透过率与样品位置 z 的关系。图 4 表示样品在位置 $z = -4z_0$ 处,样品的归一化透过率与漂白时间的关系。图中实线是用拟合值 $H(\kappa) = 2.0 \times 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{W}$ 得出的理论结果。

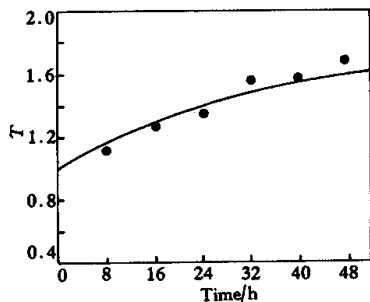


Fig. 4 Normalized transmittance of sample measured for different bleaching time at $z = -4z_0$. The solid line is the theoretical result fitted with $H(\kappa)$

4 讨 论

由于聚合物材料 PMMA/DR1 在经过光漂白后其折射率减小(被漂白光照射区域的折射率由外向中心逐渐减小),故漂白后的薄膜相当于一个负透镜。样品由远处移向探测光束焦点,并经焦点向右侧远处移动过程中,光接收器测量到的归一化透过率如图 3 的实验结果所示。另外由于实验中测量的是样品的归一化透过率 ΔT ,由(6)式可知 ΔT 与探测光强 I_{po} 无关,故最后由测量结果拟合出来的 $H(\kappa)$ 也与探测光强无关。虽然 PMMA/DR1 材料光漂白过程是由多种机制引起的,但光氧化起了主要作用^[8]。材料的内部因缺氧而使光漂白过程发生在表面附近,折射率变化的深度仅几个微米。

如何精确测量折射率变化对于分析光漂白过程,利用材料的光漂白性质去制备光波导器件十分

重要。只要准确测量了参数 κ_0 、 m 和 $H(\kappa)$ 后,就可以直接由(1)式精确地知道样品距离表面不同深度和不同光强处的折射率分布了。而用光束扫描法求 $H(\kappa)$ 就具有极高的灵敏度。例如,假定样品在位置 $\pm 4z_0$ 处,如果实验测到的归一化透过率变化为 $\Delta T = 1\%$,由(6)式的数值计算分析可知,穿过样品的探测光平均相位则变化 $\Delta\phi \approx 0.004\pi$,与之相对应的样品平均折射率变化约为

$$\Delta n \approx \Delta\phi/kL = 0.0006.$$

总结 用光束扫描法研究了在 Ar^+ 激光照射下,聚合物材料 PMMA/DR1 的光漂白过程,为精确测量光漂白模型中的参数提供了一种简单实验方法。

参 考 文 献

- [1] Sheats J R, Diamond J J, Smith J M. Photochemistry in strong absorbing media. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**(12): 4922~4938
- [2] Nakanishi M, Sugihara O, Okamoto N *et al.*. Ultraviolet photobleaching process of azo dye doped polymer and silica films for fabrication of nonlinear optical waveguides. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(6): 1068~1073
- [3] 李 劬, 陈英礼, 陈险峰等. Poly-3BCMU 薄膜光漂白的实验研究. *光学学报*, 1995, **15**(6): 819~823
- [4] Bochford K, Zanoni R, Gong Q. Fabrication of integrated optical structure in polydiacetylene films by irreversible photoinduced bleaching. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(11): 1161~1163
- [5] Ma J, Lin S, Feng W *et al.*. Modeling Photobleached optical polymer waveguides. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(24): 5352~5360
- [6] 李 劬, 朱亚军, 陈英礼等. Poly-3BCMU 薄膜上光栅的制备. *光学学报*, 1996, **16**(7): 994~997
- [7] 王威礼, 王德煌, 邓文勇等. 聚合物薄膜光电效应研究. *光学学报*, 1996, **13**(6): 558~561
- [8] Lee M H, Lee H J, Han S G *et al.*. Photo-oxidation in the photobleaching process of a non-linear optical polymer. *Thin Solid Film*, 1996, **283**(1-2): 247~250

Index Change of PMMA/DR1 Film During Photo-Bleaching

Jia Zhenhong¹⁾ Li Qu²⁾

(1), College of Information Science and Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046
(2), Department of Applied Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030

(Received 11 April 2000; revised 17 July 2000)

Abstract: The photo-bleaching processes in a nonlinear optical polymer film used poly(methyl methacrylate)-based dispersive red one (DR1/PMMA) side-chain at 488 nm argon ion laser radiation was investigated. The index change of DR1/PMMA film was measured by two beam scan technique. It provides a simple method to determinate the parameters in bleaching model describing the photo-bleaching processes of polymer.

Key words: two beam scan technique; PMMA/DR1; photo-bleaching