

文章编号: 0253-2239(2003)11-1296-4

偶氮分散红聚合物薄膜的 Z 扫描研究*

王秀如 尹延锋 王长顺 莫育俊**

(河南大学物理与信息光电子学院, 开封 475001)

摘要: 采用单光束 Z 扫描技术对新型光学存储材料-偶氮分散红聚合物的薄膜样品进行了测量。实验结果表明, 该样品的非线性折射率为负值。为消除非线性吸收的影响, 将实验所得有孔 Z 扫描曲线除以开孔 Z 扫描曲线进行了处理。从 Z 扫描曲线的实验数据处理得到这种新型偶氮分散红聚合物薄膜材料的非线性折射率为: $-5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$, 其值比常见无机非线性光学材料大 8~9 个数量级, 是一种很有应用前景的新型光学存储材料。最后, 对这种偶氮聚合物薄膜具有大的非线性折射率的物理机制进行了分析。初步认为: 在线偏振光照射下, 偶氮分子变为各向异性。这些类似液晶相的分子很好地关联在一起, 分子的取向对外界扰动的响应是一种集体的效果, 所以他们具有很大的非线性响应。

关键词: 非线性光学; 偶氮聚合物; 非线性折射率; Z 扫描

中图分类号: O437 文献标识码: A

1 引 言

对于应用在光通信、光计算等方面的光电子器件和光存储介质, 不但要求材料有短的响应时间, 而且要求材料具有较大的非线性系数。与常见的无机非线性材料相比, 某些有机高分子化合物不仅具有上述特点, 而且由于其制作成本低, 并可以通过分子结构的设计调节介质的光学性质等优点而受到重视。其中, 偶氮类有机化合物成为近 20 年来非线性材料研究的热点^[1~7]。偶氮类有机化合物是指含“—N=N—”官能团的有机化合物^[1~3]。本文研究的偶氮分散红聚合物, 是以分散红作为提供“—N=N—”官能团的单体, 聚合在其它高分子化合物侧链上形成偶氮聚合物。对于偶氮聚合物的研究, 现有的工作主要集中在其双折射系数方面^[5~8], 而对其非线性折射率的研究工作很少有报道, 给人们同类型材料的比较带来不便, 本文基于此项需求而研究偶氮分散红聚合物薄膜的非线性折射率。这里的非线性折射率是反映非线性光学材料在强光作用下折射率随光强非线性变化的系数。Z 扫描方法是一种基于非线性介质中光束自作用效应的纵向扫描测量材料的非线性折射率的方法。这种方法不仅具有较大的适用范围, 而且具有较高的灵敏度, 实验安排也简

单, 故得到广泛应用^[9~11]。目前, 多数研究者用这种方法对溶液样品进行测量, 以确定材料的非线性系数^[10, 11]。但在实际应用中, 薄膜材料具有比溶液更广泛的前景, 而薄膜材料和溶液因其存在方式和结构等方面的差异, 显然会对材料的非线性光学性质产生影响。本文采用 Z 扫描方法对偶氮聚合物薄膜材料的非线性折射率进行了测量。

2 样品制备

将 0.1 mol 的吡啶单体、0.1 mol 的偶氮单体、以及 0.8 mol 的甲基丙烯酸丁酯共溶于 100 ml 的四氢呋喃中, 加入质量分数为 0.02 (各聚合单体质量和的百分比) 的偶氮双异丁腈引发剂, 将溶液加热到 60 °C, 封管聚合 15 h, 然后用甲醇沉淀、洗涤, 干燥后得到所需偶氮聚合物。该聚合物为红色粉末, 其分子结构式如图 1 所示。聚合物中偶氮官能团

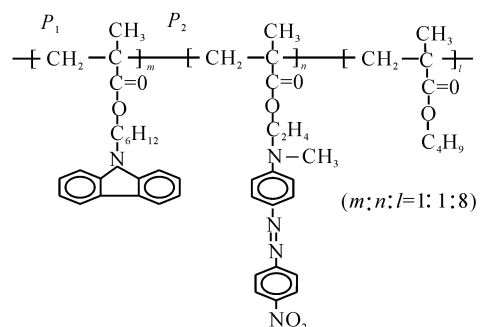


Fig. 1 The structure of azo polymer molecule

* 河南大学校重点实验室和重点学科资助课题。

** 通讯联系人。E-mail: yujunmo@henu.edu.cn

收稿日期: 2002-09-19; 收到修改稿日期: 2002-11-26

“-N=N-”是以共价键的形式连接到聚合物侧链,以便于转动。差示扫描量热法(DSC)数据显示它的玻璃化转变温度(T_g)为 50 °C。

取制备好的聚合物粉末少许,置于两块洁净的玻璃片之间,在适当的压力下加热至熔点(80 °C),然后快速冷却到聚合物玻璃化温度以下,得到均匀的薄膜样品。薄膜的紫外-可见吸收光谱如图 2 所示。

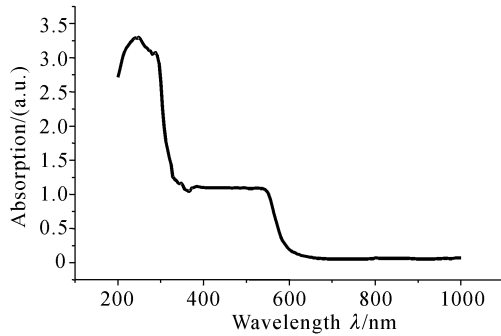


Fig. 2 The absorption spectrum of azo polymer film

3 实 验

Z 扫描的基本实验装置如图 3 所示。激光器输出的高斯光束经过半透半反镜被分为两束,其反射光用探测器 D_1 接收,用以标定光源功率 P_1 ;透射光经凸透镜汇聚后进入样品, D_2 接收经样品和小孔后的光束功率。以光的传播方向为 Z 轴,凸透镜焦点处为坐标零点,沿光路两侧分别为 $-Z$ 和 $+Z$ 方向。样品沿 Z 轴相对于焦点移动时,由于样品的非线性作用,小孔后的探测器 D_2 接收到的光束功率 P_2 发生变化。以归一化的 P_2/P_1 标定的光束透过率发生变化。则 P_2/P_1 为样品位置 Z 的函数,此函数式中包含了激光光束与样品间相互作用的信息,通过相应的公式计算可以得到样品的非线性折射率。

由吸收谱图 2 看出样品在波长 632.8 nm 处吸收很小。为尽量避免热效应的产生,测量该样品在

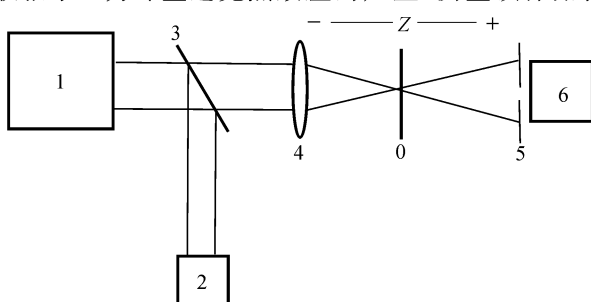


Fig. 3 The chart of Z-scan theory. 1: He-Ne laser; 2: detector D_1 ; 3: beam splitter; 4: lens; 5: aperture; 6: detector D_2

弱吸收光照射下的非线性光学系数,我们选用发光波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器为光源,入射功率为 5.1 mW,激光束腰半径为 0.55 mm。透镜焦距为 200 mm。小孔距透镜焦点 470 mm。所制备偶氮聚合物薄膜的厚度为 18 μm 。Z 扫描记录,每 5 mm 一点,故实验结果为间断点组成的曲线。实验测得上述偶氮聚合物薄膜的 Z 扫描曲线如图 4、图 5 所示。其中图 4 为小孔孔径为 1.5 mm 时的 Z 扫描曲线,图 5 为开孔的 Z 扫描曲线。

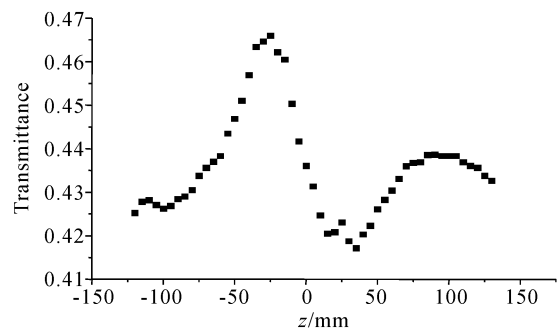


Fig. 4 The Z-scan transmittance of the azo polymer film with an aperture

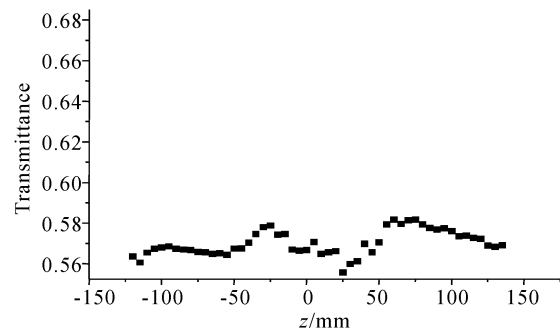


Fig. 5 The Z-scan transmittance of the azo polymer film without an aperture

依据 Sheik-Bahae M 的理论:样品只有处于焦点附近光强较大的位置才会诱发出非线性光学性质。若样品的非线性系数为负,样品出现自散焦现象,类似一个发散透镜,在焦点前附近会导致光束在 Z 方向上的准直,这样传至远场光阑的光束将变窄,光束透过率增加, P_2/P_1 出现最大值, Z 扫描曲线出现峰;而在焦点后由于样品的自散焦现象,导致光束发散,光透过率减小, P_2/P_1 出现最小值, Z 扫描曲线出现谷。反之,若样品非线性系数为正,则 Z 扫描曲线为先谷后峰^[7]。由图 4 看出 Z 扫描曲线为先峰后谷,依据上述理论可以推断本文中偶氮薄膜的非线性折射率为负值。由图 5 可以看出,样品具有反饱和吸收效应。数据处理中,将有孔扫描曲线除以开孔扫描曲线,以消除实验中反饱和吸收效应对

有孔 Z 扫描的影响。处理后的 Z 扫描曲线为图 6。归一化的 Z 扫描曲线峰谷差 ΔT_{p-v} 为 0.089(这里定义 $\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$, 它表示归一化 Z 扫描曲线中峰点和谷点的归一化透过率之差)。

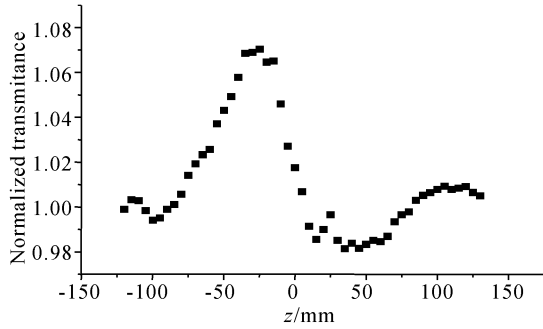


Fig. 6 The corrected Z-scan curve

4 实验结果与讨论

现在,根据文献[9]和文献[13]相类似理论推导及数据处理方法对实验结果进行处理。

一般情况下,任何阶的非线性光学效应都应考虑在内。本文研究样品的三阶非线性光学效应。介质在光场作用下的折射率可用非线性折射率 n_2 (单位 esu) 或 γ (单位 m^2/W) 表示为

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E|^2 = n_0 + \gamma I, \quad (1)$$

n_0 是线性折射率, E 是入射光场振幅(单位 esu), I 是辐射强度(单位 W/m^2), n_2 和 γ 的变换关系为 $n_2 = (cn_0/40\pi)\gamma$, 其中 c 是真空中光速。

一单模高斯光束(光束腰半径 w_0) 沿 $+z$ 方向传播,其光场可表示为

$$E(z, t, r) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \times \exp\left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] \exp[-i\varphi(z, t)], \quad (2)$$

式中, $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$ 是光束半径, $R(z) = z(1 + z^2/z_0^2)$ 是 z 处的光束波前曲率半径, $z_0 = kw_0^2/2$ 为共焦参量, $k = 2\pi/\lambda$ 是波矢, λ 是激光波长, $E_0(t)$ 为焦点处含时间的光场, $\varphi(z, t)$ 为波面相位因子。

实验满足 $L \ll z_0$, L 为样品厚度,故样品中由于衍射或折射率变化对光束直径的改变可以忽略,问题得到简化。这时光束通过样品由于折射率的改变引起波面相位变化为

$$\Delta\varphi(z, r, t) = \Delta\varphi_0(z, t) \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right], \quad (3)$$

$$\Delta\varphi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (4)$$

其中 $\Delta\Phi_0(t)$ 是波面在焦点处的相位变化,定义为

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{\text{eff}}, \quad (5)$$

其中, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$, α 是薄膜线性吸收系数; $\Delta n_0 = \gamma I_0(t)$, $I_0(t)$ 为焦点处的光强,则样品处的光强为

$$E_e(z, r, t) = E(z, r, t) \exp(-\alpha L/2) \exp[i\Delta\varphi(z, r, t)]. \quad (6)$$

采用高斯分解法,导出在远场光阑处的复合场分布,再将复合场对半径进行积分便可得到透射功率

$$P_T[\Delta\Phi_0(t)] = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^a |E_a(r, t)|^2 r dr. \quad (7)$$

其中 ϵ_0 是真空中介电常量,归一化透过率为

$$T(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} P_T[\Delta\Phi_0(t)] dt / \int_{-\infty}^{+\infty} P_i(t) dt. \quad (8)$$

其中, $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ 是照射在样品上的激光束功率。 $s = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$ 是小孔的线性透过率, w_a 为屏上光斑半径。对测得的 Z 扫描曲线进行数据拟合就可以得出 γ 的大小。但研究表明^[8] 不需要数值拟合,仅用简单的计算就可以得出 γ 。

当 $|\Delta\varphi_0| \leq \pi$ 时, ΔT_{p-v} 和 $|\Delta\Phi_0|$ 基本上呈线性关系:

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\Phi_0|. \quad (9)$$

图 6 给出,归一化 Z 扫描曲线峰谷差 ΔT_{p-v} 为 0.089,利用(5)式、(9)式算出样品的非线性折射率的大小为: $5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$,由本文第 3 部分推断可知样品非线性折射率为负值,故样品非线性折射率的值为: $\gamma = -5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$ 。

这种材料具有很大的非线性折射率的原因是:众所周知,偶氮分子在线偏振光照射下,通过绕双键转动会发生光致顺反异构,在这种可逆的光致异构化的过程中,分子会重新取向^[2,3]。偶氮分子的这种响应类似于液晶相分子的响应。各向同性的液相分子几乎是互不关联的^[12]。因此,它们对外界扰动的响应是一种非一致的效果,所以这种响应不可能是很大的。相反,偶氮分子在线偏振光照射下,薄膜分子变为各向异性。这些类似液晶相的分子是很好地关联在一起的。这种分子的取向对外界扰动的响应是一种集体的效果,所以他们具有很大的非线性响应。

结论 由样品的紫外-可见吸收图 2 可以看到, 632.8 nm 的波长处于样品的吸收带边(或称吸收带尾),样品对该波长激光吸收很小。故本实验中选用

632.8 nm 波长小功率的入射光作为光源, 可以尽量减少热效应对测量影响。由图 5 还可以看到, 样品在 632.8 nm 波长有非线性吸收, 理论计算中通过将有孔的 Z 扫描曲线除以开孔的 Z 扫描曲线, 以消除非线性吸收对实验的影响。通过测量和计算, 得到样品的非线性折射率为 $-5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$, 比通常的无机非线性光学材料 10^{-15} 量级的非线性系数高出了 8~9 个数量级, 是一种很有应用前景的新型光学存储材料。

根据以上讨论得出, 这种偶氮聚合物薄膜具有大的非线性折射率, 在光电子器件和光存储介质领域有广泛的应用前景。而本实验所采用的 Z 扫描连续激光源直接测量薄膜非线性系数的方法, 可以广泛应用于其它有机或无机类薄膜材料非线性系数的测量和研究。

参 考 文 献

- 1 Todorov T, Nikolava L, Tomova N. Polarization holography. 1: A new high-efficiency organic material with reversible photoinduced birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(23):4309~4312
- 2 Todorov T, Nikolava L, Tomova N. Polarization holography. 2: Polarization holographic grating in photoanisotropic materials with and without intrinsic birefringence. *Appl. Opt.*, 1984, **23**(24):4588~4591
- 3 Todorov T, Nikolava L, Stoyanova K *et al.*. Polarization holography. 3: Some applications of polarization holographic recording. *Appl. Opt.*, 1985, **24**(6):785~788
- 4 Li Zhen, Xu Zeda, Liang Lizhen *et al.*. A novel method to fabricate periodic microstructure. *Chin. J. Lasers* (中国激光), 2001, **28**(4):379~381 (in Chinese)
- 5 Wang Changshun, Fei Haosheng, Qiu Yong *et al.*. Photoinduced birefringence and reversible optical storage in liquid-crystalline azobenzene side-chain polymers. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(1):19~21
- 6 Wang Changshun, Fei Haosheng, Yang Yanqian *et al.*. Photoinduced anisotropy and polarization holography in azobenzene side-chain polymers. *Opt. Commun.*, 1999, **159**(1):58~62
- 7 Wang Guangbin, Hou Lisong, Gan Fuxi. Spectral and recording properties of azo dye-doped polymer thin films. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, **19**(10):1411~1414 (in Chinese)
- 8 Wang Changshun. *Reversible Optical Storage in Azobenzene Side-Chain Polymers* (偶氮苯侧链聚合物的光学存储特性). [Ph. D Thesis]. Changchun: Physical Department, Jilin University, 1999 (in Chinese)
- 9 Sheik-Bahae Mansoor, Said Ali A, Wei Taihuei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **26**(4):760~769
- 10 Bi Dongying, He Hongshan, Liao Changjun *et al.*. Investigation on nonlinear optical properties in parabenzenethiazolethiol-linked iron (III) porphyrins by single beam. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1997, **26**(7):591~593 (in Chinese)
- 11 Yu Baolong. *Nonlinear Study Of Semiconductor Nanomaterial* (半导体纳米材料的非线性研究). He'nan University Press, 1999
- 12 Shen Yuanrang. *Nonlinear Optics Theory* (非线性光学原理). Science Press, 1987. 308~316 (in Chinese)
- 13 Mao Yanli, Xing Qian, Gu Yuzong *et al.*. Single beam Z-scan technology. *J. He'nan Univ. (Nat. Sci.)*, 2000, **30**(1):10~11

The Z-Scan Study of Azo Disperse Red Polymer Film

Wang Xiuru Yin Yanfeng Wang Changshun Mo Yujun

(College of Physics and Information Optoelectronics, He'nan University, Kaifeng 475001)

(Received 19 September 2002; revised 26 November 2002)

Abstract: A new type of optical storing material, the film sample of azobenzene disperse red polymer is measured by using the single beam Z-scan technique. The experimental results show that the nonlinear refractive index of the sample is a negative value. For eliminating the influence of nonlinear absorption, the Z-scan curve with an aperture is treated with the Z-scan curve without the aperture. The nonlinear refractive index of this type of azo polymer film is determined as $-5.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{W}$ according to the experimental data of Z-scan curve. The value of azo polymer film is larger 8~9 scales than the common inorganic materials. This material will have a very good prospect in the application of optical storage. The reason of large nonlinear refractive index in this material is discussed. Through pilot study, under the irradiation of linear polarized beam, azo molecules became anisotropic. These molecules just like liquid crystal are relevant each other well, response of molecular orientation to outside irritation is a collective effect, therefore they have very large nonlinear response.

Key words: nonlinear optics; azobenzene polymer; nonlinear refractive index; Z-scan