

偶氮苯聚合物全息光栅衍射效率和偏振特性研究

黄金堂¹ 韦 玮¹ 申 婧² 王克逸¹ 张其锦²

(¹ 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230027)
(² 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽 合肥 230026)

摘要 研究了不同偏振全息模式下基于交联偶氮苯聚合物薄膜的相位光栅的形成机理、衍射效率和偏振特性。利用琼斯矢量表征了正交线偏振(SP)和平行线偏振(SS)干涉模式下的偏振干涉场。基于 SP 和 SS 两种模式, 制作了无明显表面起伏的纯折射率光栅和有表面起伏的浮雕光栅。偏光显微镜(POM)观测说明纯折射率光栅具有周期性的折射率分布; 近场光学显微镜(SNOM)探测说明纯折射率光栅和浮雕光栅的表面起伏在 5 nm 以下和 85.23 nm。实验表明, 当探测光为水平偏振时, 纯折射率光栅的衍射效率达到 22.2%, 浮雕光栅只能达到 1.65%。纯折射率光栅的 0、+1 级衍射光分别为水平和竖直线偏振光, 偏振度达到 0.9969 和 0.9963; 浮雕光栅的 0、+1 级衍射光均为水平线偏振光。

关键词 光学材料; 交联偶氮苯聚合物; 偏振全息; 琼斯矩阵

中图分类号 O631.2⁺4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082811.2199

Study on Diffraction Efficiency and Polarization Characteristic of Azobenzene Polymer Holographic Grating

Huang Jintang¹ Wei Wei¹ Shen Jing² Wang Keyi¹ Zhang Qijin²

¹ Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230027, China

² Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract The forming mechanism, diffraction efficiency and polarization characteristic of phase gratings written in cross-linked azobenzene copolymer films under different holography modes were studied. Jones vector was utilized to express interference field, involving orthogonal linear polarization interference mode (SP) and parallel linear polarization interference mode (SS). Based on SP and SS modes, pure refractive index grating (PRIG) without surface topology and surface relief grating (SRG) with unnegligible surface relief were fabricated respectively. Periodic refractive index distribution of PRIG induced under SP mode was observed in polarization optical microscope (POM). Quantitative topographic measurement in near-field optical scanning microscope (SNOM) indicates that SRG has a surface relief at 85.23 nm, but PRIG less than 5 nm. When reconstructed light is set to horizontal polarization, diffraction efficiency of PRIG reaches 22.2%, while SRG reaches only 1.65%. The zero-and first-order diffraction beams of PRIG are horizontally and vertically polarized, with polarization degree at 0.9969 and 0.9963. Diffraction beams of SRG are both horizontally polarized.

Key words optical material; cross-linked azobenzene copolymer; polarization holography; Jones matrix

1 引 言

偶氮聚合物在光信息存储、光学滤波和集成光学元件等领域有广泛应用^[1,2], 吸引着越来越多的

关注。偶氮聚合物的应用主要是基于其光致各向异性性质。当被线偏振光照射时, 偶氮分子发生光致异构并垂直于光偏振方向重新取向, 产生光轴平行

收稿日期: 2008-01-23; 收到修改稿日期: 2008-04-08

基金项目: 国家自然科学基金(60377004, 90201016)资助课题。

作者简介: 黄金堂(1984-), 男, 博士研究生, 主要从事偏振全息方面的研究。E-mail: huangjit@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 王克逸(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事信息光学方面的研究。E-mail: kywang@ustc.edu.cn

于激发光偏振方向的双折射^[3]。近年来,很多研究组报道了采用偏振全息技术在偶氮薄膜上制作相位光栅^[4,5]的方法。这些光栅都具有一定程度的表面起伏。在一些对衍射光方向和偏振态有特殊要求的领域如光纤光栅、近场存储等,无表面起伏的光栅更为合适。目前,偏振全息光栅的研究主要集中于不同的干涉模式和材料对表面起伏和衍射光形态的影响。周京利等采用正交线偏振干涉的模式在交联的偶氮材料上制作了无表面起伏的纯折射率相位光栅^[6]。本文基于交联的偶氮材料,研究不同干涉模式对光栅形成机理、光栅的衍射效率,偏振性质和表面起伏的影响。

2 实 验

2.1 材料制备及光热性质

实验采用的含偶氮苯聚合物材料的制作过程^[6]为:含偶氮的单体与 2-羟基丁烯酸酯在 N,N-二甲基甲酰胺溶液里以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂发生共聚反应,之后再与丙烯酰氯发生酯化反应生成含有 C=C 结构的含偶氮苯侧链聚合物。材料化学结构式如图 1 所示。

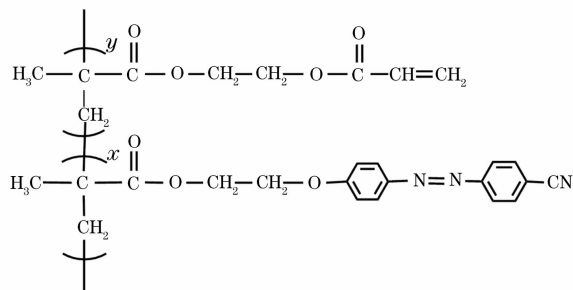


图 1 可交联偶氮苯聚合物化学结构图

Fig. 1 Chemical structure of the cross-linkable azobenzene copolymer

将合成的聚合物溶解在环戊酮溶液中(质量分数为 5%),加入摩尔分数为 5%的 AIBN 作为引发剂,后滴涂在一块干净的盖波片上,烘干后将其放在氮气的环境下,持续加热(120 °C)2 h,制得交联的偶氮苯聚合物薄膜,薄膜厚度为 3.6 μm 。由于分子中含有 C=C,分子之间可以发生加成反应,材料内部形成网状的结构,可以大大提高材料的光、热稳定性。利用差热扫描仪测得这种材料的玻璃温度为 87.89 °C。对薄膜进行 7 个周期反复的双折射写入-擦除实验(实验光路见参考文献^[7]),得到薄膜的光致双折射变化曲线如图 2 所示,可以看出随着擦写周期的增多,光致双折射并没有显著下降,即薄

膜具有很好的光学稳定性。

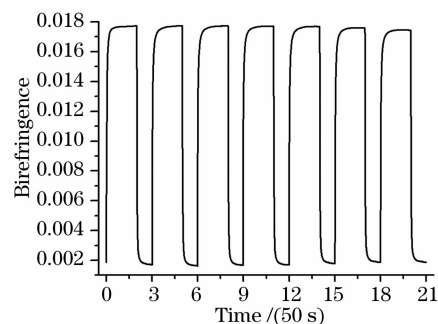


图 2 交联偶氮薄膜材料光致双折射反复擦写实验

Fig. 2 Repeated birefringence writing-erasing experiment in azobenzene copolymer film

2.2 实验原理与光栅形成机理

全息记录实验光路如图 3 所示。He-Cd 激光器出射的激发光(波长 441.6 nm)经过二分之一波片 H1 和格兰棱镜分为水平偏振(P)和竖直偏振(S)的两束光,经反射后在样品上形成干涉场,光束夹角 $2\theta=17^\circ$ 。探测光是由半导体激光器出射的波长为 650 nm 的线偏振光。衍射信号由光电探测器接收,经锁相放大器检测、由计算机进行后续处理。H1 用于调整两束激发光的强度;二分之一波片 H2 用于控制激发光偏振态,偏振片 P1 和四分之一波片 Q1 用于控制探测光的偏振态,偏振片 A1 用于分析衍射光的偏振态。实验中,激发光功率为每束 65 mW/cm^2 ,探测光功率为 10 mW/cm^2 。

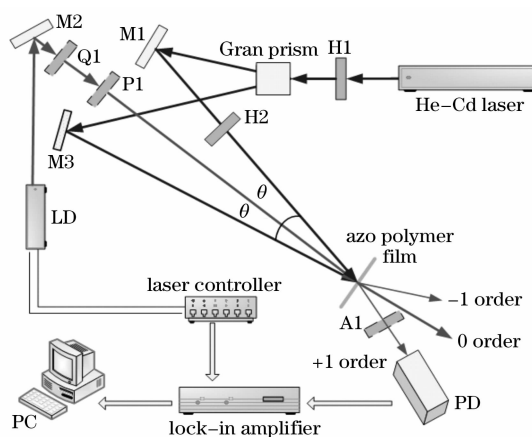


图 3 偏振全息实验光路图

Fig. 3 Experimental setup for polarization holographic grating recording and detection

实验采用两种干涉模式:SP 模式和 SS 模式。SP 模式下两束干涉光分别为水平偏振光和竖直偏振光;SS 模式下两束光均为竖直偏振光。以薄膜平面为琼斯矩阵坐标^[9]平面,水平方向为 x 轴,则两种模式干涉场为

$$\mathbf{E}_{sp} = \frac{\sqrt{2}}{2} \begin{bmatrix} \exp(j \frac{\delta}{2}) \\ \exp(-j \frac{\delta}{2}) \end{bmatrix}, \quad \mathbf{E}_{ss} = \sqrt{2} \begin{bmatrix} 0 \\ \cos(\delta/2) \end{bmatrix},$$

式中 $\delta = 2k_x \sin \theta$ 。表 1 显示了两种模式的场分布, 即 SP 模式干涉光为偏振调制的椭圆偏振光, 光强为常量; SS 模式干涉光的偏振保持竖直方向不变, 光强呈余弦调制。

表 1 不同模式干涉光偏振和强度分布

Table 1 Schematic illustration of polarization states and intensity distribution of the interference light with SP and SS interference modes

writing beams \ δ	0	$\pi/4$	$\pi/2$	$3\pi/4$	π	$5\pi/4$	$3\pi/2$	$7\pi/4$	2π
SP ↓ --									
SS ↑ ↓									

当偶氮材料被线偏振光照射时, 偶氮分子垂直于光偏振方向重新取向, 取向程度与光强成比例。根据上述分析, SP 模式下, 薄膜材料中偶氮分子将周期性取向, 薄膜折射率周期性调制, 形成折射率调制的相位光栅; SS 模式下, 偶氮分子沿 x 轴取向, 薄膜折射率调制由光强分布决定; 另外, 由于强度分布不均, 干涉场在材料表面产生沿 x 轴方向的梯度力^[8], 促使偶氮分子沿 x 轴运动, 形成表面起伏的浮雕光栅。图 4 显示了不同模式下薄膜中偶氮分子分布。

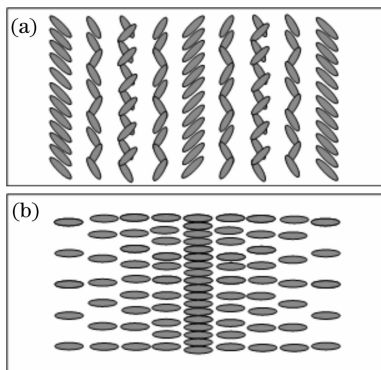


图 4 不同干涉模式下偶氮分子取向和分子分布情况。

(a) SP, (b) SS

Fig. 4 Tropism and density distribution of azobenzene polymer molecule under different interference modes. (a) SP, (b) SS

3 结果与讨论

3.1 光栅的衍射效率分析

图 5 显示了两种模式下探测光为水平偏振光的衍射效率曲线。图 5(a)说明 SP 模式下随着刻写时

间的增加, 光栅的衍射效率迅速平稳上升, 最后达到一个稳定值 22.2%; 图 5(b)说明 SS 模式下随着刻写时间增加, 光栅的衍射效率较为缓慢地上升, 照射 400 s 时, 衍射效率达到最大值 1.65%, 之后缓慢下降并达到较小的稳定值 0.96%。SP 干涉模式下形成纯折射率调制的相位光栅, 光栅的表面起伏因为干涉场光强的均一性受到抑制, 衍射效率的表达式为

$$\eta_{\pm 1}^{sp} = \frac{1}{4}(\varphi_1^2 + \psi_1^2),$$

式中 $\varphi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_2} d \Delta n_L$ 和 $\psi_1 = \frac{2\pi}{\lambda_2} d \Delta n_C$ 分别是干涉光场引起的线各向异性和圆各向异性导致的相位延迟^[9]。即 SP 模式下, 衍射效率由线双折射 Δn_L 和圆双折射 Δn_C 决定。 Δn_L 、 Δn_C 随着照射时间的增加呈指数增加^[10] 并达到稳定值, 则衍射效率迅速增大并达到稳定值。SS 模式形成有表面起伏的浮雕光栅, 衍射效率表达式为

$$\eta_{\pm 1}^{ss} = \cos^2 \varphi_2 J_1^2(\psi_2) + \frac{1}{2} \sin^2 \varphi_2 [J_0^2(\psi_2) + J_2^2(\psi_2)] + \frac{1}{2} \sin 2\varphi_2 J_1(\psi_2) [J_0(\psi_2) - J_2(\psi_2)] \cos \varphi_0,$$

式中 $\varphi_2 = \frac{2\pi}{\lambda_2} d \Delta n$, $\psi_2 = \frac{\pi(1+n_0)}{\lambda_2} \Delta d$ 是由折射率调制 (Δn) 和表面起伏 ($2\Delta d$) 引起的相位延迟, 其中 n_0 是偶氮材料原始折射率, φ_0 是 φ_2 和 ψ_2 的相位相关

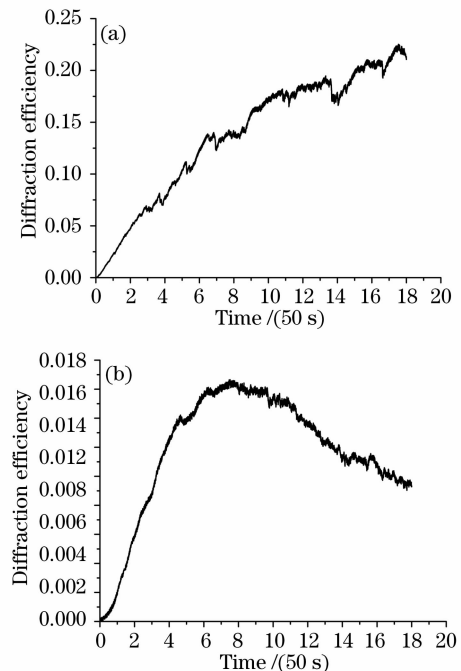


图 5 不同偏振全息光栅衍射效率曲线。(a) SP, (b) SS

Fig. 5 Diffraction efficiency curves of different modes of polarization holography. (a) SP, (b) SS

因子^[11]。即 SS 模式下,衍射效率由 Δn , $2\Delta d$ 和 φ_0 决定, $2\Delta d$ 形成较 Δn 慢。开始照射时 η_{+1}^s 随 Δn 增大而缓慢增大,当照射时间达到 400 s 时,由于表面起伏 $2\Delta d$ 不断增大,薄膜中的折射率分布受到破坏,另外 φ_2 不断增大及 φ_0 变化,衍射效率开始下降,当折射率调制 Δn 和表面起伏 $2\Delta d$ 达到饱和时,衍射效率又达到稳定。

光栅的折射率分布和表面起伏通过偏光显微镜 (POM) 和近场光学显微镜 (SNOM) 观察得到。折射率光栅的 SNOM 形貌扫描图如图 6(a1) 所示。其表面起伏如图 6(a1) 所示,在 5 nm 以下,但是折射率周期变化可以通过偏光显微镜 (POM) 清晰看到[图 6(b1)]。图 6(c1) 所示浮雕光栅的形貌扫描图说明其表面具有明显的起伏结构,起伏深度为 85.23 nm[图 6(c2)],图 6(b2) 的 POM 图说明浮雕光栅相位调制极其微弱。

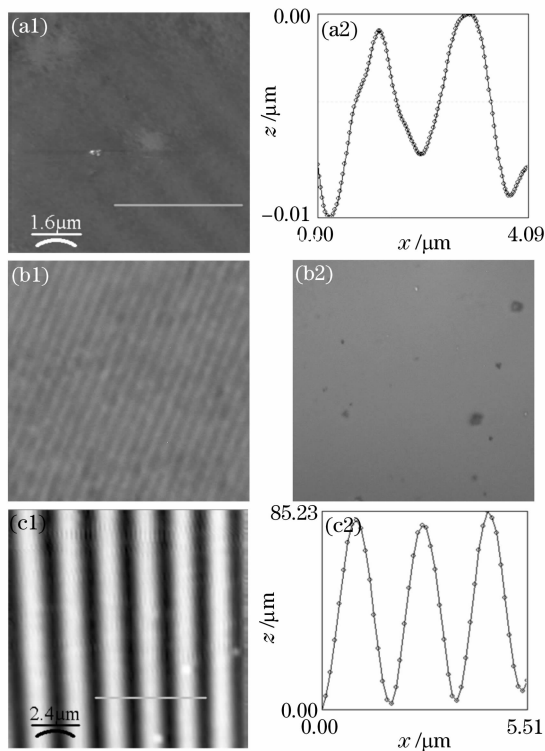


图 6 SP 模式和 SS 模式光栅 SNOM 探测图[SP: (a1, a2), SS: (c1, c2)]和 POM 观察图(SP: (b1), SS: (b2))

Fig. 6 SNOM images and profile scans of gratings fabricated on cross-linked azopolymer films written with SP (a1, a2) and SS (c1, c2) modes, POM photographs of the two gratings[SP (b1), SS: (b2)]

3.2 光栅的偏振性质分析

衍射光的偏振状态是表征光栅性质的重要参数。图 7 是再现光为水平偏振时衍射光归一化强度极坐标分布图。SP 模式下,0 级衍射光偏振方向为

0° ,与探测光偏振方向保持一致,+1 级衍射光偏振方向为 89° ,与探测光基本正交,0 和 +1 级衍射光的偏振度分别达到 0.9969 和 0.9963。这个性质使得纯折射率光栅在激光分束器制作等方面具有很好的应用前景;SS 模式下,0,+1 级衍射光的偏振方向为 2° 和 0° ,基本上都与入射光一致。关于不同光栅对探测光偏振态的转换作用,可以通过琼斯矩阵的方法进行分析^[9,11],这也是后续工作的重点。

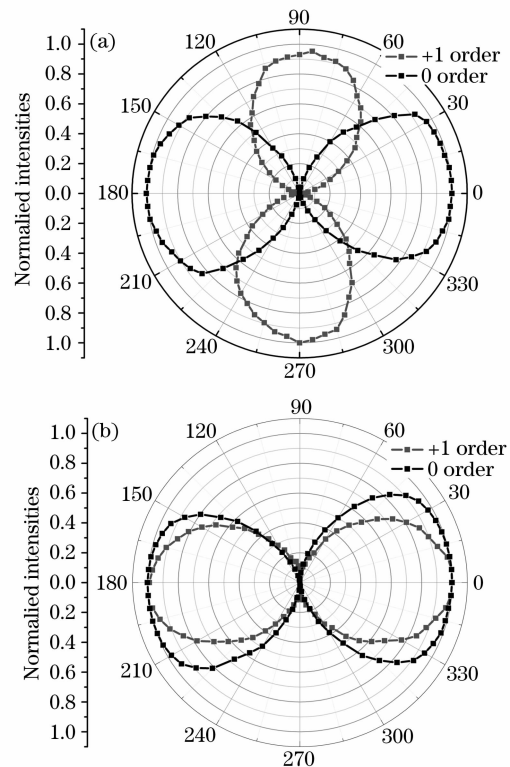


图 7 0,+1 级衍射光偏振态分析。(a) SP, (b) SS

Fig. 7 Zero and first order diffraction beams polarization analysis of the gratings fabricated in different interference modes. (a) SP, (b) SS

4 结 论

合成了可交联的含偶氮侧链聚合物材料,制作了交联的薄膜。采用 SP、SS 两种干涉模式在薄膜上分别记录纯折射率相位光栅和有表面起伏的浮雕光栅。实验结果表明,纯折射率光栅表面起伏在 5 nm 以下,衍射效率达到 22.2%,0 级和 +1 级衍射光均为线偏振光,偏振度分别达到 0.9969 和 0.9963;浮雕光栅具有高度为 85.23 nm 的表面起伏,衍射效率只有 1.65%,0,+1 衍射光为偏振方向与探测光保持一致的线偏振光。关于折射率分布和表面起伏对光栅偏振性质的影响有待进一步深入的研究。

参 考 文 献

- 1 Shi Juntian, Luo Yangcheng, She Weilong *et al.*. All-optical switching in polymer pumped by a beam with linear circular double polarization[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(1): 102~106
石俊田, 罗洋城, 余卫龙等. 线-圆双偏振态光束抽运有机聚合物全光开关[J]. *中国激光*, 2006, **33**(1): 102~106
- 2 Li Zhen, Xu Zeda, Liang Lizhen *et al.*. A novel method to fabricate periodic microstructure[J]. *Chin. J. Lasers*, 2001, **28**(4): 379~381
李 真, 徐则达, 梁丽珍等. 一种新颖的制作规则微结构方法[J]. *中国激光*, 2001, **28**(4): 379~381
- 3 Huang Yaping, Wang Hui, Wen Jinhui *et al.*. The ultrafast photo-induced birefringence of a new kind azobenzene side-chain polymer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(4): 501~504
黄亚萍, 王 惠, 文锦辉等. 新型偶氮苯侧链共聚物的超快光致双折射特性[J]. *光学学报*, 2003, **23**(4): 501~504
- 4 Lu Zifeng, Zhang Yanjie, Wu Zhifa. Studies on photochromism and holographic recording of chiral azobenzene derivative[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(2): 265~268
陆子凤, 张彦杰, 吴志发等. 手性偶氮苯衍生物的光致变色和全息存储特性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(3): 265~268
- 5 T. G. Pedersen, P. M. Johansen, N. C. R. Holme *et al.*. Mean-field theory of photoinduced formation of surface reliefs in side-chain azobenzene polymers[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, **80**(1): 89~92
- 6 Zhou J, Shen J, Yang J *et al.*. Fabrication of a pure polarization grating in a cross-linked azopolymer by polarization-modulated holography[J]. *Opt. Lett.*, 2006, **31**(10): 1370~1372
- 7 Yang Jianjun, Zhou Jingli, Wang Keyi *et al.*. Influence of silver-doped nanoparticles on photo-induced isomerization of azo polymer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(1): 119~123
杨建军, 周京利, 王克逸等. 掺杂 Ag 纳米粒子对偶氮聚合物光致异构效应的影响[J]. *光学学报*, 2007, **27**(1): 119~123
- 8 X. L. Jiang, L. Li, J. Kumat *et al.*. Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 2618~2620
- 9 L. Nikolova, T. Todorov, M. Ivanov *et al.*. Polarization holographic gratings in side-chain azobenzene polyesters with linear and circular photoanisotropy[J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**: 3835~3840
- 10 Reinke, N. Draude, A. Fuhrmann *et al.*. Electric field assisted holographic recording of surface relief grating in an azo-glass[J]. *Appl. Phys. B*, 2004, **78**: 205~209
- 11 F. Lagugne' Labarthet, T. Buffeteau, C. Sourisseau. Analyses of the diffraction efficiencies, birefringence, and surface relief gratings on azobenzene-containing polymer films[J]. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**: 2654~2662