

文章编号: 0253-2239(2009)03-0767-05

不同干涉激光偏振态对偶氮分子玻璃表面起伏光栅形成的影响

郭妙才¹ 徐则达² 王晓工¹

(¹ 清华大学化工系高分子研究所教育部先进材料重点实验室, 北京 100084; ² 北京航空航天大学物理系, 北京 100083)

摘要 研究了在不同偏振态干涉 Ar⁺ 激光作用下, 一种偶氮无定形分子玻璃膜表面形成起伏光栅的特性。实验采用 p+p, p+s, RCP+LCP 三种干涉激光偏振态, 利用实时光栅衍射效率测定和原子力显微镜观察等方法, 考察了偶氮无定形分子玻璃(IAC-4)膜表面起伏光栅的形成速率和起伏深度。实验发现, 当 IAC-4 形成表面起伏光栅时, 其衍射效率增加速度和表面起伏光栅的深度为 RCP+LCP>p+s>p+p。在 RCP+LCP 干涉激光照射下, IAC-4 能够极快地形成表面起伏光栅; 而用 p+p 干涉激光照射, 则效率最低。在单束激光强度为 58 mW/cm² 的 RCP+LCP 偏振态干涉激光照射下, 经过 80 s~2 min, 一级衍射效率即可达 62% 并接近饱和, 光栅起伏深度达到 734 nm。而在同样强度的 p+p, p+s 偏振态干涉激光照射下, 一级衍射效率和光栅起伏深度分别为 3.1%, 23 nm 和 9.3%, 120 nm。采用 p+s 偏振干涉激光时, 得到的光栅周期为干涉光场周期的一半。上述实验结果表明, 偶氮无定形分子玻璃(IAC-4)材料可很好地用于表面起伏光栅制备, 但刻写效果则取决于干涉激光的偏振态。

关键词 功能材料; 偶氮分子玻璃; 光诱导; 表面起伏光栅; 偏振态; 偶氮化合物

中图分类号 O64 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092903.0767

Effect of Polarization of Ar⁺ Laser Beams on Surface-Relief-Grating Formation Behavior of Molecular Azo Glass

Guo Miaocai¹ Xu Zeda² Wang Xiaogong¹

¹Laboratory for Advanced Materials, Ministry of Education, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
²Department of Physics, Beijing University of Aeronautic and Astronautic, Beijing 100083, China

Abstract Formation of surface-relief-gratings (SRGs) on amorphous azo glass films (IAC-4) was studied by using two interfering Ar⁺ laser beams with p+p, p+s and RCP+LCP polarizations to inscribe the gratings. The diffraction efficiencies and the surface modulation of SRGs are measured by real time grating diffraction efficiency detection method and atomic force microscope, which strongly depend on the polarizations of the writing beams and show an order of RCP+LCP>p+s>p+p. SRGs can be rapidly inscribed on IAC-4 films with large surface modulations and high diffraction efficiencies when irradiated with RCP+LCP interfering beams. But the inscription was quite inefficient using p+p interfering beams. When irradiated with p+s polarization beams, formation of half-period gratings was observed. After irradiated with p+p, p+s or RCP+LCP interfering beams (58 mW/cm² per beam) for 80 s~2 min, the diffraction efficiencies and modulated depths of the photo-induced SRGs are 3.1% and 23 nm, 9.3% and 120 nm, 62% and 734 nm respectively. The results indicate that IAC-4 can be used as a competitive material for SRG applications, but the fabrication heavily relies on the light polarization conditions.

Key words functional material; molecular azo glass; photo-induced; surface-relief-gratings; polarization; azo compound

收稿日期: 2008-05-13; 收到修改稿日期: 2008-09-09

基金项目: 国家 863 计划(2007AA03Z409)资助课题。

作者简介: 郭妙才(1980-), 男, 博士研究生, 主要从事光响应高分子方面的研究。E-mail: gmc02@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 王晓工(1955-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事光响应高分子方面的研究。

E-mail: wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

1 引 言

偶氮聚合物的多种光响应特性引起了人们的广泛关注,其中光致表面起伏光栅(Surface relief gratings, SRGs)特性引起了众多研究者的兴趣^[1~5]。可用类似方法制备的微结构还有:有序六方结构^[6,7]、准晶结构^[8]、椭圆胶体球^[9]、2D 阵列^[10]和表面修饰的微纤^[11]等。SRG 可利用两束干涉的 Ar⁺ 激光在低于玻璃化转变温度的条件下刻录在聚合物表面^[1,2],并且可以通过加热到玻璃化转变温度(Glass transition temperature, T_g)以上^[12]或者用单束圆偏振激光擦除^[13]。在偶氮聚合物膜表面写 SRG 时,干涉激光的偏振态对形成 SRG 的速度和 SRG 膜内分子取向都有很大的影响^[14]。对 SRG 形成机理的研究已排除了热效应的影响,认为 SRG 形成是由光场驱动的质量迁移造成的。Kumar 等^[15]提出了光场梯度力模型,认为光场梯度力与极性偶氮苯基团相互作用造成了 SRG 的形成;Barrett 等^[16]提出了自由体积膨胀模型,认为是偶氮苯的顺-反异构化造成了自由体积增加,产生内部压力导致聚合物链迁移;Pedersen 等^[17]提出了平均场理论模型,认为偶氮生色团在光场下的取向分布导致了偶氮基团之间相互作用的各向异性,这种各向异性随光场偏振态和强度变化,导致分子质量迁移。但是由于聚合物具有较高的分子量,分子链间有较强的相互作用,偶氮聚合物并不容易被光驱动,表面起伏光栅的形成也需要一个较长的光照时间^[18]。

无定形分子为一类能在室温以上以玻璃态存在的有机分子。无定形分子玻璃具有小分子化合物结

构确定和聚合物可溶液旋涂加工等特性,是一类正在研究中的新材料。对于偶氮无定形分子的研究已有相关的一些报道^[19,20]。而玻璃态小分子在取向和发生分子迁移时相对更容易,具有较快地形成表面起伏光栅的能力。研究激光偏振态对无分子链缠结的偶氮无定形分子玻璃光栅形成的影响,对探索这类材料在光学器件中的应用和阐明 SRG 的形成机理等具有较重要的意义。

在以前的研究中,我们研究了一种新型偶氮无定形分子玻璃(IAC-4)的合成及二维准晶结构制备^[8]。本文研究了在不同偏振的干涉激光照射下,IAC-4 膜表面形成 SRG 的光栅深度和形成速率。研究表明:偶氮无定形分子玻璃(IAC-4)材料可很好地用于表面起伏光栅制备。与偶氮聚合物相比,其光栅刻写效果更明显地依赖于干涉激光的偏振态,并对有关现象的机理进行了讨论。

2 实验部分

IAC-4 的合成已在前文中报道^[8],结构式如图 1 所示。用于涂布 IAC-4 膜的玻璃片通过在铬酸洗液中浸泡,再分别用自来水,去离子水,乙醇洗涤后烘干备用。DMF 等其他试剂购买后直接使用。IAC-4 膜厚由显微镜(Olympus B2 型偏光显微镜)观察得到。波长为 514.5 nm Ar⁺ 激光用作 SRGs 刻录光源。波长为 632.8 nm He-Ne 激光用来测定衍射效率。

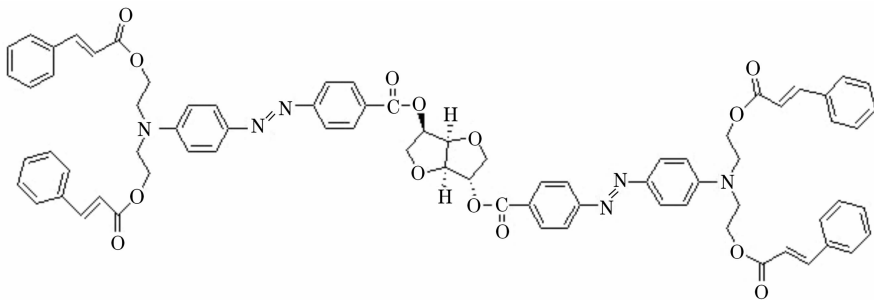


图 1 无定形分子玻璃 IAC-4 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of amorphous molecule glass IAC-4

旋涂膜的制备:将 IAC-4 制成质量分数 25% 的 DMF 溶液,旋涂于干净的玻璃片上。旋涂条件为转速 800 r/min 旋涂 40 s,涂好的膜在 70 °C 下真空烘干备用,膜厚约 5 μm 。

利用两束干涉的 Ar⁺ 激光在 IAC-4 膜表面写光栅,所用两束激光偏振态组合分别为:p+p, p+s 和 RCP+LCP (p 为偏振方向平行于入射面, s 为

偏振方向垂直于入射面,RCP 和 LCP 分别为右圆偏振和左圆偏振)^[14],两束激光夹角为 6.5°。当两束激光夹角很小时,对于 p+p 干涉激光调制的光场,在膜面上电矢量方向都是沿平行于入射面方向,而振幅周期变化,即为光强调制光场。对于 RCP+LCP 干涉激光调制的光场,其电矢量方向在膜平面内周期旋转,但振幅相同,即为偏振态调制光场。对

于 p+s 干涉激光调制的光场,其电矢量在干涉平面内存在线偏振和圆偏振的分布,但在各处的振幅相同,也是一种偏振态调制场^[21]。

3 结果与讨论

图 2 为不同偏振态干涉激光照射下,在 IAC-4 膜表面形成光栅的衍射效率随时间变化曲线。当采用 RCP+LCP 干涉激光调制的光场写光栅时,衍射效率增长速度远远快于 p+p 和 p+s 偏振干涉激光时的情况。在单束强度为 58 mW/cm^2 时,用 RCP+LCP 干涉激光照射 80~120 s 左右,一级衍射效率即接近饱和,达到了 62%。而对于 p+p 和 p+s 偏振干涉激光,在光照 120 s 的时候衍射效率分别仅为 3.1% 和 9.3%。

图 3 为 IAC-4 经过不同偏振态的干涉激光照射 2 min 得到的 SRG 的原子力显微镜(AFM)3D 图和截面分析图。和衍射效率的结果类似,光栅的表面起伏深度同样与激光偏振态有明显的依赖关系。RCP+LCP 干涉激光照射得到的 SRG 起伏深度达到了 734 nm。而在相同的条件下用 p+p 偏振干涉

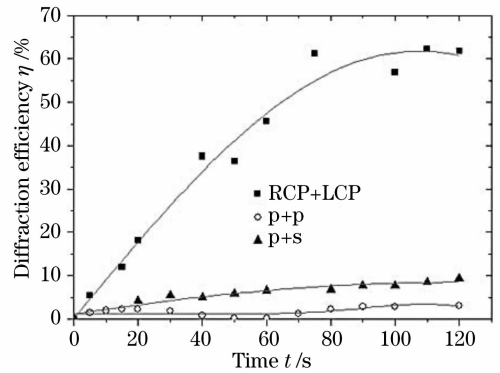


图 2 不同调制光场写光栅时衍射效率随时间变化曲线
Fig. 2 Experimental curves of the first-order diffraction efficiencies as a function of time with light intensity per beam of 58 mW/cm^2 , and incident angle of 6.5°

激光得到的 SRG 起伏深度仅为 23 nm,对于 p+s 偏振干涉激光的情况,其形成的 SRG 不是正弦光栅,而在起伏较大的光栅之间形成了另一组起伏较小的光栅,经过 2 min 激光照射其表面起伏深度也达到了 120 nm。

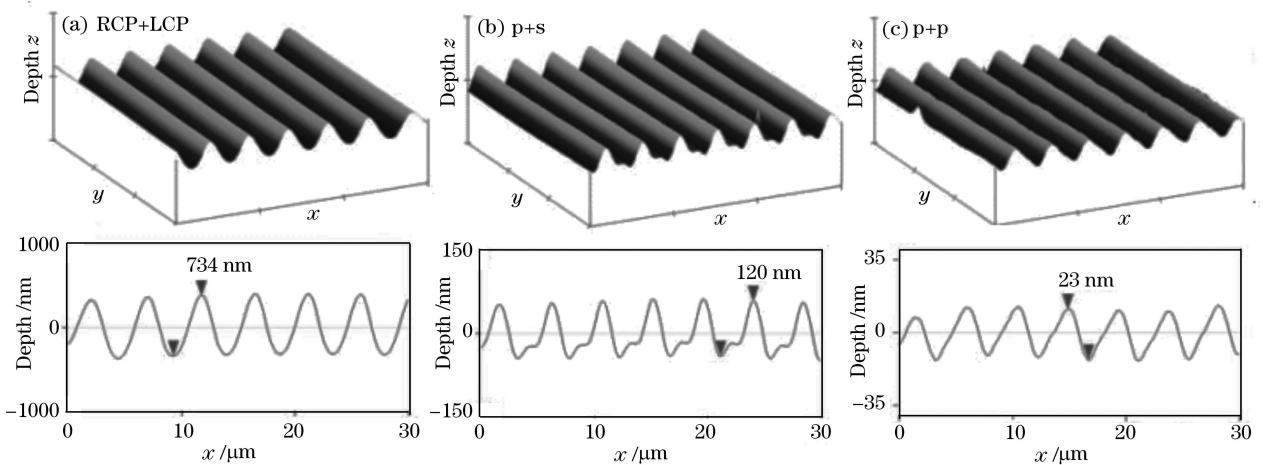


图 3 不同干涉激光光场得到的 SRG 原子力显微镜 3D 图及截面分析图

Fig. 3 AFM 3D view and section analysis of SRG recorded with two polarized incident laser beams

IAC-4 的这种刻写光栅特性和前人报道的偶氮聚合物体系不完全相同。Kumar 等研究了偶氮聚合物在不同偏振态的光场下写光栅,发现 RCP+LCP 干涉激光写光栅具有最大的形成 SRG 的速度,并具有最高的衍射效率和起伏深度,p+p 偏振干涉激光得到的光场也能非常有效的在偶氮聚合物膜表面得到 SRG,而用 p+s 干涉激光写则被认为效率很低,仅能形成不到 10 nm 的表面起伏^[22]。用 p+s 偏振干涉激光写出双倍于调制光场偏振态频率的 SRG 的情况,Naydenova 等通过研究在侧链偶

氮液晶性聚酯上写光栅,并通过分析其一二级衍射及 Jones 矩阵的给出了较好的解释^[23]。即认为偶氮表面起伏光栅主要是由水平方向的线偏振光诱导产生的。在利用 p+s 偏振干涉激光写光栅时,开始形成的是和光场频率相同的 SRG,随后由于 ± 1 级衍射光的出现导致了光栅裂分为原来周期的一半。通过控制光照的条件,同样得到了双倍频率的 SRG (图 4)。Labarhet 等也研究了利用 p+s 偏振干涉激光在无定形偶氮聚合物膜上写这种半周期的 SRG^[24],尽管起伏深度和衍射效率极低。该研究提

出 Kumar 等^[15,25]的光场梯度力模型无法解释一些侧链液晶性的偶氮聚合物用 p+s 偏振干涉激光的偏振调制出现的半周期 SRG 现象。Pedersen 等提出的平均场理论模型则可以给出较好的解释偏振态调制的光场(p+s)的能够形成具有较大起伏的双倍频率光栅。他们认为液晶性偶氮聚酯材料具有的良好流动性为光致顺-反异构提供在质量迁移时必要的活动性^[17]。但该模型仅仅基于对液晶性偶氮聚酯的光致 SRG 现象研究得到。本文中 IAC-4 这类小分子玻璃膜在不同激光偏振态下光致 SRG 现象类似于这种液晶性偶氮聚酯,可能也和 IAC-4 这类偶氮分子玻璃材料在光场驱动下具有较好的流动性有关。

图 5 为 p+p 和 RCP+LCP 偏振干涉激光得到 SRG 的偏振特性。对于图 5(a),入射 He-Ne 探测光为线偏振光,在 0°为水平线偏振光,通过旋转半波片得到各种角度线偏振的检测光。对于图 5(b),在 0°的时候为水平线偏振光,通过旋转四分之一波片改变入射检测光的椭圆度。从图上可以看到,得到的 SRG 也有一定的偏振特性,但不呈现出明显的

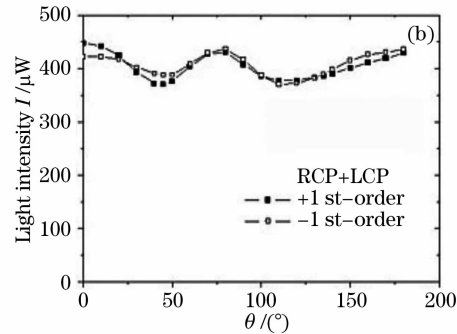
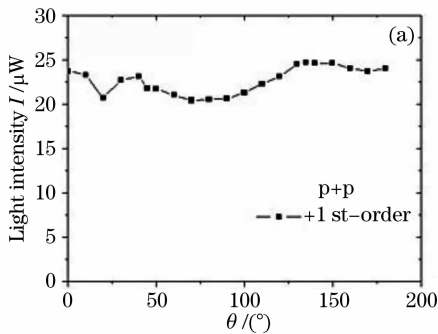


图 5 不同光场写入的 SRG 一级衍射的偏振特性

Fig. 5 Polarization dependence of the first-order diffraction of SRGs recorded with different light field

4 结 论

研究了 p+p, p+s, RCP+LCP 三种不同偏振态干涉激光对偶氮无定形分子玻璃(IAC-4)膜表面形成起伏光栅的速度和起伏深度的影响。研究表明, IAC-4 形成表面起伏光栅的速度和起伏深度和激光偏振态密切相关,其光栅衍射效率增加速度和调制深度为 RCP+LCP>p+s>p+p。在 RCP+LCP 干涉激光照射下, IAC-4 能够极快地形成表面起伏光栅。用单束激光强度为 58 mW/cm² 的 RCP+LCP 偏振态激光照射 80 s~2 min, 衍射效率即可达 62%并接近饱和,光栅起伏深度可达到 734 nm。而用 p+p, p+s 偏振态激光照射同样时间,得到的光

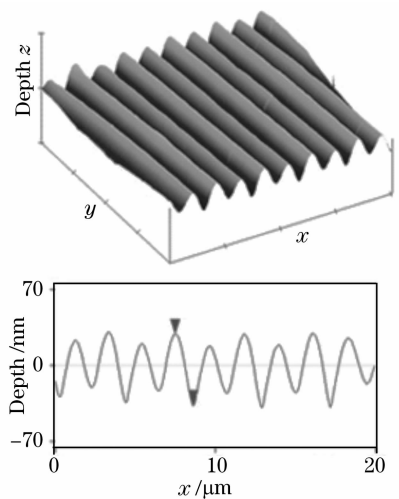


图 4 利用 p+s 偏振干涉激光写的半周期 SRG 的原子力显微镜 3D 图和截面分析图

Fig. 4 AFM 3D view and section analysis of half-period SRG recorded with p+s incident laser beams

正弦变化。这点与偏振光栅的强偏振特性^[21,26]不同。这种部分偏振的特性应该是膜内分子取向和表面起伏部分的叠加的结果^[27]。

栅衍射效率和深度则分别为 3.1%, 23 nm 和 9.3%, 120 nm。对于 p+s 偏振干涉激光的情况,得到了光栅周期为光场周期的一半的表面起伏光栅。

参 考 文 献

- 1 Delaire J A, Nakatani K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials[J]. *Chem. Rev.*, 2000, **100**(5): 1817~1846
 - 2 Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers[J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(11): 4139~4176
 - 3 Dong Yufang, Li Haiyan, Xu Zeda. Phase gratings formed in photoinduced azo-polymer in liquid crystal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(6): 1021~1025
- 董毓芳, 李海燕, 徐则达. 光诱导液晶中偶氮聚合物形成相光栅

- 的研究[J]. 光学学报, 2008, **28**(6): 1021~1025
- 4 Lu Zifeng, Zhang Yanjie, Wu Zhifa *et al.*. Studies on photochromism and holographic recording of chiral azobenzene derivative[J]. *Chinese 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**(2): 265~268
- 5 Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Yang Dongya *et al.*. Synthesis and research of photochromism based on side-polyimide containing azobenzene group[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 525~529
丘凤仙, 徐红良, 杨冬亚等. 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及光致变色性能[J]. 中国激光, 2007, **34**(4): 525~529
- 6 Hubert C, Debuisschert C F, Maurin I *et al.*. Spontaneous patterning of hexagonal structures in an azo-polymer using light-controlled mass transport[J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(10): 729~732
- 7 Li Zhen, Xu Zeda, Liang Lizhen *et al.*. Photoinduced hexagonal symmetry microstructure in azobenzene polymer films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(4): 491~494
李真, 徐则达, 梁丽珍等. 偶氮苯聚合物薄膜光致六角对称微结构[J]. 光学学报, 2001, **21**(4): 491~494
- 8 Guo M C, Xu Z D, Wang X G. Photofabrication of two-dimensional quasi-crystal patterns on UV-curable molecular azo glass films[J]. *Langmuir*, 2008, **24**(6): 2740~2745
- 9 Li Y B, He Y N, Tong X L *et al.*. Photoinduced deformation of amphiphilic azo polymer colloidal spheres[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(8): 2402~2403
- 10 Li Y B, Deng Y H, He Y N *et al.*. Amphiphilic azo polymer spheres, colloidal monolayers, and photoinduced chromophore orientation[J]. *Langmuir*, 2005, **21**(14): 6567~6571
- 11 Liu B, He Y N, Wang X G. Fabrication of photoprocessible azo polymer microwires through a soft lithographic approach[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(24): 10233~10237
- 12 Kim D Y, Li L, Jiang X L *et al.*. Polarized laser induced holographic surface relief gratings on polymer films [J]. *Macromolecules*, 1995, **28**(26): 8835~8839
- 13 Jiang X L, Li L, Kumar J *et al.*. Unusual polarization dependent optical erasure of surface relief gratings on azobenzene polymer films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(20): 2502~2504
- 14 Viswanathan N K, Kim D Y, Bian S P *et al.*. Surface relief structure on azo polymer films[J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**(9): 1941~1955
- 15 Kumar J, Li L, Jiang X L *et al.*. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(17): 2096~2098
- 16 Barratt C J, Rochon P, Natansohn A. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**(4): 1505~1516
- 17 Pedersen T G, Johansen P M, Holme N C R *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
- 18 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. Epoxy-based azo polymers: synthesis, characterization and photoinduced surface-relief-gratings[J]. *Polymer*, 2002, **43**(26): 7325~7333
- 19 Ishow E, Lebon B, He Y N *et al.*. Structural and photoisomerization cross studies of polar photochromic monomeric glasses forming surface relief gratings[J]. *Chem. Mater.*, 2006, **18**(5): 1261~1267
- 20 He Yaning, Guo Miaocai, Wang Xiaogong. Synthesis and characterization of azobenzene amorphous molecular materials [J]. *Acta Polym. Sinica*, 2007, (6): 589~592
和亚宁, 郭妙才, 王晓工. 偶氮无定形分子材料的合成与表征 [J]. 高分子学报, 2007, (6): 589~592
- 21 Nikolova L, Todorov T. Diffraction efficiency and selectivity of polarization holographic recording[J]. *Opt. Acta*, 1984, **31**(5): 579~588
- 22 Jiang X L, Li L, Kumar J *et al.*. Polarization dependent recordings of surface relief gratings on azobenzene containing polymer films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(19): 2618~2620
- 23 Naydenova I, Nikolova L, Todorov T *et al.*. Diffraction from polarization holographic gratings with surface relief in side-chain azobenzene polyesters[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1998, **15**(4): 1257~1265
- 24 Labarthe F L, Buffeteau T, Sourisseau C. Time dependent analysis of the formation of a half-period surface relief gratings on amorphous azopolymer films[J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**(7): 3149~3158
- 25 Bian S, Li L, Kumar J *et al.*. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13): 1817~1819
- 26 Ono H, Takahashi F, Emoto A *et al.*. Polarization holograms in azo dye-doped polymer dissolved liquid crystal composites[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(5): 053508
- 27 Holme N C R, Nikolova L, Ramanujam P S *et al.*. An analysis of the anisotropic and topographic gratings in a side-chain liquid crystalline azobenzene polyester[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(12): 1518~1520