

文章编号: 0253-2239(2010)08-2464-04

利用偶氮聚合物制作轴对称相位延迟片

雷张源¹ 黄金堂¹ 吴 思² 张其锦² 王克逸¹

(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 在交联的偶氮聚合物材料薄膜上制作了轴对称相位延迟片。基于偶氮聚合物的光致异构特性, 搭建了偏振光诱导装置。将偶氮薄膜材料放在可旋转的平台上, 激发光照射在旋转台的半径方向从而在薄膜内部诱导形成轴对称分布的偶氮分子阵列。利用探测光实时检测偶氮薄膜在激发光的作用下的相位延迟量。通过编写软件, 在计算机上记录下制作过程中探测光通过放置于正交偏振片组中的偶氮薄膜的光强曲线。制作完成后, 通过搭建的轴对称延迟片主轴测量光路, 对延迟片的轴对称性进行了测量, 并用 CCD 记录下了测量图案。实验测得薄膜材料的双折射达到 0.0205, 厚度为 3 μm , 相位延迟为 65°。

关键词 功能材料; 轴对称相位延迟片; 光致异构; 偶氮材料; 偏振转换

中图分类号 O436.3 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103008.2464

Fabrication of Axially-Symmetric Phase Retardation Plate by Use of Azobenzene-Containing Copolymer

Lei Zhangyuan¹ Huang Jintang¹ Wu Si² Zhang Qijin² Wang Keyi¹

(¹Department of Precision Machinery and Precision Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230027, China)
(²Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

Abstract Cross-linked azobenzene containing copolymer is synthesized and utilized to fabricate axially-symmetric phase retardation plate. Based on the photo-isomerization characteristics of azobenzene copolymer, a linearly polarized light inducing device is set up. Placed on a rotating stage, an azobenzene film is irradiated by a linearly polarized light to form molecule alignment with axially-symmetric distribution. The probe beam is used to detect in real time the phase retardation of the film under the effect of linearly polarized light. During the investigation, a particular software on the computer is used to record the intensity curve of the probe light which goes through the film placed in the group of orthogonal polarizer plate. After that, a measuring optical circuit is set up to measure the axial symmetry of the phase retardation plate and the measurement patterns are recorded with a CCD. The experimental results show that the induced birefringence is 0.0205, the thickness is 3 μm , and the phase retardation is 65°.

Key words functional materials, axially-symmetric phase retardation plate, photo-isomerization, azobenzene-containing materials, polarization conversion

1 引 言

在与光学相关的各个领域常要对光束的偏振态进行转换。波片是常用的偏振转换器件, 1/4 波片可以将圆偏振光转换成线偏振光, 1/2 波片可以改

变线偏振光的偏振态。这些转换器件主轴方向都是单一方向的, 因而所转换得到的光束偏振分布也是不具有空间对称性的。

偏振分布以光束传播方向为轴的轴对称偏振光

收稿日期: 2009-07-06; 收到修改稿日期: 2009-12-09

基金项目: 国家自然科学基金(50875251)资助课题。

作者简介: 雷张源(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事偏振全息方面的研究。E-mail: zylei@mail.ustc.edu.cn

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

是一种新型的偏振光, 因其在高分辨率测量、材料加工、光诱导和电子束加工等领域具有广泛的应用前景, 吸引了越来越多的关注^[1~3]。目前国内外对轴对称偏振光的研究主要集中在其高数值孔径聚焦^[4]、相位的奇异分布^[5]和其他各种应用上。产生轴对称偏振光的方法主要有高双折射 C 切晶体法^[6]、偏振敏感光栅法^[7]、全光纤装置法^[8]和亚波长光栅法^[9]。但是这些方法中所使用的器件或是制作复杂, 或是价格昂贵。S. Quabis 等^[10]采用组合的 1/2 波片将线偏振光转换为以光束传播方向为轴的轴对称偏振光, 但是组合的波片产生的轴对称偏振光的偏振性在空间上不连续, 会影响光束的聚焦。

本文提出了在偶氮聚合物薄膜中制作轴对称相位延迟片 (ASPRP) 的方案。制作的轴对称相位延迟片所转换的光束偏振性在空间上是连续的, 并且方法过程简单, 所用的器件都是基础研究中常用的。通过控制材料的相位延迟, 就能实现相应的偏振态转换, 所转换获得的光束偏振分布在空间上具有对称性。轴对称相位延迟片的主轴分布和相位延迟在实验中得到了验证。

2 实验原理

2.1 交联偶氮苯聚合物简介

偶氮聚合物是一种新型的光学存储材料, 当用线偏振激发光照射时, 材料内部的分子将沿着垂直于偏振光偏振方向发生顺反异构并重新取向, 引起折射率变化和形貌变化, 对外表现出各向异性。基于这一特性, 偶氮材料常用来制作光栅等多种光学元件。采用交联机制, 通过在材料内部引入自由基让材料分子之间相互交联从而提高材料的光热稳定。材料的化学结构图如图 1 所示, 其合成过程和光学性质参见文献^[11], 这种材料的光学稳定性已经得到了实验验证^[12]。实验中所采用的交联偶氮苯聚合物薄膜的厚度为 3 μm 。

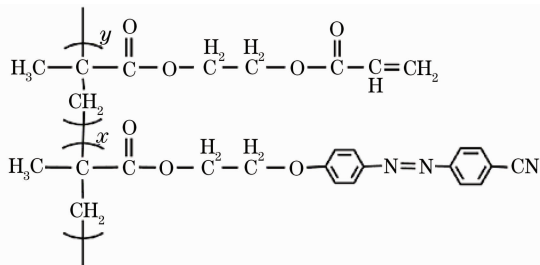


图 1 交联偶氮聚合物材料的化学结构

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

2.2 实验原理

实验装置如图 2 所示, 偶氮聚合物薄膜固定在一个中间通孔的精密旋转台上, He-Cd 激光器出射 441.6 nm 波长的线偏振激发光通过起偏器 (P1) 后由一个柱透镜 (CL) 扩束成一个水平方向的片形光束照射在旋转台的半径方向上, 制作过程中保持精密旋转台匀速旋转。图 2 的下半部是一个可以实时测量薄膜光致双折射的光路。旋转台的前后分别放置一个主轴方向为正负 45° 方向的偏振片 (P, A), 检测光是由半导体激光器出射的 650 nm 波长的激光。实验时, He-Cd 和半导体激光器的功率约为 300 mW/cm² 和 30 mW/cm²。图 2 的左上部分描述了光束照射在偶氮薄膜上的情况。

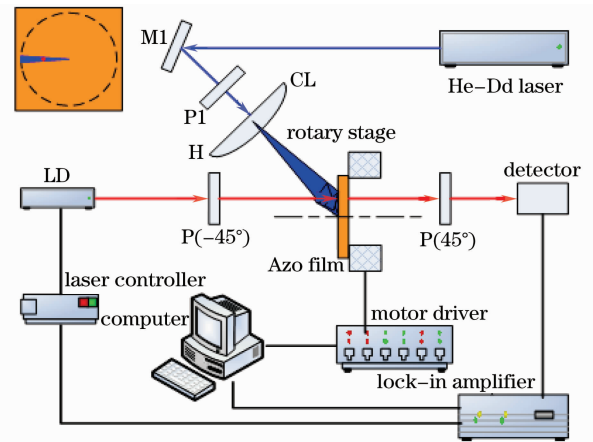


图 2 轴对称相位延迟片制作和双折射测量的实验装置

Fig. 2 Experimental setup for axially-symmetric phase retardation plate fabrication and birefringence measurement

一般情况下, 经旋涂法制得的偶氮聚合物薄膜内分子的排列是无序的, 如图 3(a) 所示。当用线偏振激发光照射时, 偶氮分子将重新取向。图 3(b) 是当激发光偏振方向垂直于半径时薄膜内部的分子排列情况, 图 3(c) 显示了相应的光轴分布情况。

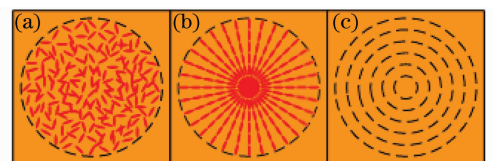


图 3 水平偏振光照射前 (a) 后 (b) 材料的分子排布示意图和相应的光轴分布示意图 (c)

Fig. 3 Schematic illustration of molecular distribution of amorphous azobenzene moieties before irradiating (a) after irradiating (b) and optical axis distribution (c)

3 实验结果与讨论

图 2 所示的实验得到的双折射可以表示为

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{I_t/I_0},$$

式中 I_t 为激发光照射时,探测器接收到的检测光强信号, I_0 为在激发光未照射前检偏器主轴与起偏器保持平行时探测器得到的检测光光强信号。 d 为薄膜的厚度, λ 为入射光的波长, Δn 是材料的光致双折射。图 4 转化过程中测得的双折射与照射时间关系。照射时间为 7500 s,每圈 1500 s。在第 1 圈开始照射时,光致双折射迅速上升至 0.010,当第 2 圈开始时, Δn 继续上升达到 0.0175;第 3 圈开始 Δn 上升较为缓慢并在第 4,5 圈达到稳态值 0.0205。

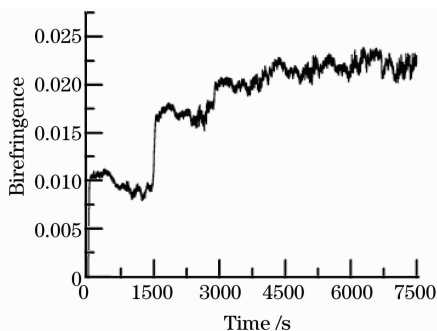


图 4 偶氮薄膜的光致双折射实时变化曲线

Fig. 4 Real-time birefringence curve along a circle with respect to rotary stage center

薄膜的相位延迟可以表示为

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n,$$

所以,轴对称相位延迟片的相位延迟可以表示为 $\delta = 2\arcsin \sqrt{I_t/I_0}$,在 5 个周期照射完成以后,每旋转 5° 记录一个 I_t ,并根据上式转换成 δ 。图 5 显示了所记录的圆圈上的相位延迟,可见沿着这个圆圈,相位延迟约等于 65° 。在常温下放置 51 天后任意选取膜上 3 点分别测量延迟量值分别为 62.7° , 63.1° , 63.8° 。调研获知的偶氮顺式保存时间是 6 年^[13]。要获得任何一个固定的相位延迟值,步骤如下:测量出 I_0 的值,利用已知的轴对称相位延迟片的相位延迟公式就可以算出 I_t 的值。编制的软件可以实时显示 I_t ,只要偶氮聚合物薄膜的 I_t 上升到了计算出的 I_t 值,就获得了所需的固定的相位延迟量。在轴对称相位延迟片延迟量为 90° 时,入射圆偏振光出射的便是轴对称偏振光。由于最大延迟量受限于材料自身的性质,通过改变偶氮取代基、改变生色团与主链之间的连接方式等途径可能提高偶氮材料的光致双折射值,相关的研究正在进行中。

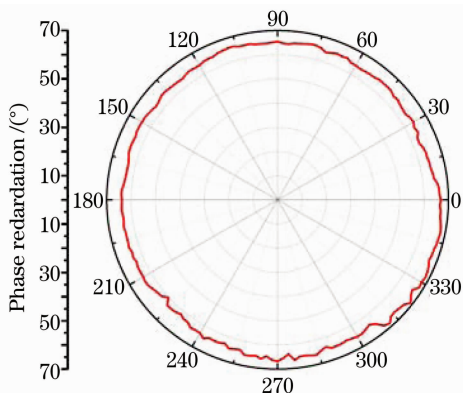


图 5 偶氮相位延迟片相位延迟分布图

Fig. 5 Phase retardation along a circle with respect to the center of the rotating stage of ASPRP

为了验证轴对称相位延迟片主轴分布的对称性,采用如图 6 所示的检验装置。将材料薄膜放在一个正交的偏振片之间,半导体激光束经过扩束后入射到这个系统内,出射光由一个成像系统采集得到。理论上,一个正交偏振系统的出射光强可以表示为

$$I_t' = I_0' \sin^2(2a) \sin^2 \frac{\delta}{2},$$

式中 a 为轴对称相位延迟片的主轴和偏振片主轴的夹角, δ 为相位延迟片的相位延迟。因为 I_0 , δ 应为常数,这样 I_t 的分布取决于 a 的分布。当 $a = (2m+1)\pi/4$ 时, I_t 将达到其最大值,则出射区域应是最亮区。相应地,当 $a = m\pi/2$ 时, I_t 将达到其最小值,则出射区域应是暗区。

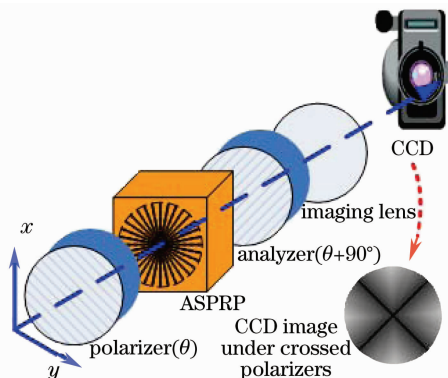


图 6 轴对称相位延迟片主轴分布测量装置图

Fig. 6 Setup for principal-axis distribution measurement under crossed polarizers

图 6 显示了当起偏器和检偏器的主轴分别为 45° 和 -45° 时,理论上分析得到的结果。这个推论可以在图 7(a) 所示的实验结果中得到验证。图 7 是图 6 所示原理图的实验结果。保持轴对称相位延迟片不动,以 30° 为步长旋转起偏器和检偏器(保持

正交)得到的转动角度为 $0, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ 对应的出射光强分布,如图 7(a)~7(d)所示,说明了相位延迟片的主轴分布在空间上具有对称性。

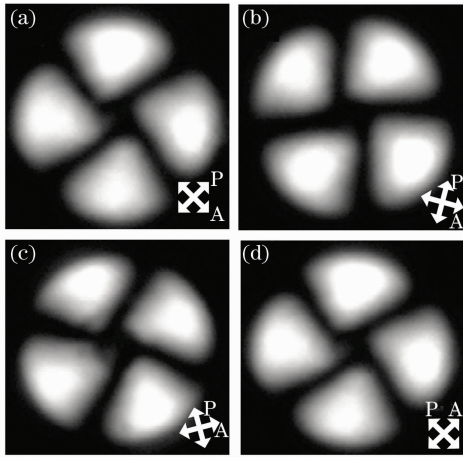


图 7 轴对称相位延迟片主轴测量实验结果图

Fig. 7 Recorded intensity patterns of the principal-axis measurement of ASPRP under crossed polarizer system

4 结 论

通过合成可交联的偶氮聚合物材料制作高光热稳定性的材料薄膜。利用旋转照射的方法在薄膜上刻写轴对称相位延迟片。因为具有轴对称分布的分子排列,轴对称相位延迟片具有轴对称分布的主轴分布和均匀的相位延迟分布。通过控制薄膜的厚度和材料的光致双折射,可以使材料的相位延迟达到需要的数值,从而可以对入射光束的偏振态进行转换。

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]. *Chinese 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], *Chinese 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]. *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 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 J. Zhou, J. Shen, J. Yang *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**(19): 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**(20): 3835~3840
- 10 S. Quabis, R. Dorn, G. Leuchs. Generation of a radially polarized doughnut mode of high quality[J]. *Appl. Phys. B.*, 2005, **81**(5): 597~600
- 11 Huang Jintang, Wei Wei, Shen Jing *et al.*. Study on diffraction efficiency and polarization characteristic of azobenzene polymer holographic grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(11): 2199~2203
黄金堂, 韦 玮, 申 婧等. 偶氮苯聚合物全息光栅衍射效率和偏振特性研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(11): 2199~2203
- 12 J. Shen, J. Huang, Y. Luo *et al.*. Photo-induced alignment behavior of azobenzene-containing polymer films with different cross-linking degree[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2008, **21**(5): 493~500
- 13 S. A. Nagamani, Y. Norikane, N. Tamaoki. Photoinduced hinge-like molecular motion; studies on xanthene-based cyclic azobenzene dimers [J]. *J. Org. Chem.* 2005, **70**(23): 9304~9313