

聚合物 DR/PMMA 薄膜的红外 非线性光学特性*

王威礼 王德煌

(北京大学物理系, 北京, 100871)

叶 成 董海鸥

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘要: 报道了聚合物 DR/PMMA 薄膜材料的红外光学特性及由薄膜材料形成法一珀腔结构的透射率随外加电压的变化规律, 测定了折射率的色散 $n(\lambda)$ 、三阶极化率 $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ 和二次电光系数 (kerr 系数) R , 在室温下测得波长为 792.4 nm 时 $\chi^{(3)} = (2.0 - i0.32) \times 10^{-11}$ esu, $R = -(4.9 - i7.9) \times 10^{-20} \text{m}^2/\text{V}^2$.

关键词: 聚合物, 薄膜, 法一珀腔, 非线性光学.

引言

与无机晶体相比, 聚合物具有许多突出的优点, 有机共轭材料电子运动的独特性能使它在非线性光学中呈现出超快速、宽波段非共振应用和巨大的非线性光学效应^[1]. 同时, 它又具有结构多样性、可加工性和便于工艺成型等优点, 因此, 聚合物是一种具有潜在广阔应用前景的非线性光学材料.

1 聚合物薄膜的法一珀腔结构和实验装置

测量非线性光学材料的电光系数大多采用起偏器与检偏器, 在纵向或横向外电场下产生双折射效应^[2], 有关非线性极化率一般用倍频和四波混频方法^[3], 薄膜材料可通过法一珀腔透射率随外加电场变化的规律来确定非线性光学特性^[4]. 我们实验用的法一珀腔结构如图 1 所示. 在真空蒸涂 Al 层的玻璃底板上, 用高速旋转的方法甩上一层聚合物薄膜, 真

本文 1991 年 11 月 23 日收到, 修改稿 1992 年 3 月 20 日收到.

* 国家自然科学基金资助项目.

空加热以挥发残留的溶剂，再在其上表面蒸涂顶电极 Al 层，两个 Al 层的厚度各约为 20 nm，在 633 nm 波长的反射率约为 50%，因此 Al 层可兼作反射膜和外加电压的电极。聚合物材料是甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 中掺入偶氮染料分散红 I (DR) 组成的掺杂膜，它们的分子结构如图 2 所示。实验装置如图 3。钨带灯光经透镜与光阑会聚于 DR/PMMA 薄膜样品上，透射光经光栅单色仪分光后为光电倍增管所接收，光电信号输入 X-Y 记录仪，由直流稳压电源提供样品的偏置电压。

2 实验结果

2.1 折射率的色散 $n(\lambda)$

图 4 是聚合物 DR/PMMA 薄膜组成法—珀腔随波长变化的扫描透射光谱曲线，按零电压时相邻的峰值波长位置 $\lambda_N(0)$ 和 $\lambda_{N-1}(0)$ ，可从以下公式计算薄膜层厚度^[5]：

$$d = \frac{\lambda_N(0)\lambda_{N-1}(0)}{2n(0)[\lambda_{N-1}(0) - \lambda_N(0)]} \quad (1)$$

其中由测量得到 $\lambda_N(0) = 670 \text{ nm}$ 和 $\lambda_{N-1}(0) = 654 \text{ nm}$ ，取折射率 $n(0) = 1.52$ ^[6]，可算得峰值的序参数 $N = 42$ 和薄膜层厚度 $d = 9 \mu\text{m}$ ，这与我们与干涉法直接测量的数值基本相符。由图 4 可见法—珀腔光谱峰值间距并不相等，说明近红外波段存在折射率的色散现象，如图 5 所示。可给出经验公式为

$$n(\lambda) = [1.525^2 + 2.916 \times 10^{-4} \cdot \exp(5.803 \times 10^{-6} \cdot \lambda^2)]^{\frac{1}{2}}, \quad (2)$$

其中 λ 是波长，单位为 nm。

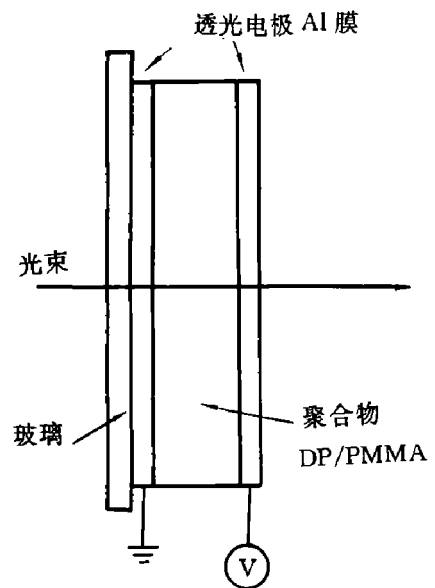


图 1 聚合物 DR/PMMA 薄膜的法—珀腔结构
Fig. 1 Fabry-Perot cavity structure of polymer DR/PMMA thin film

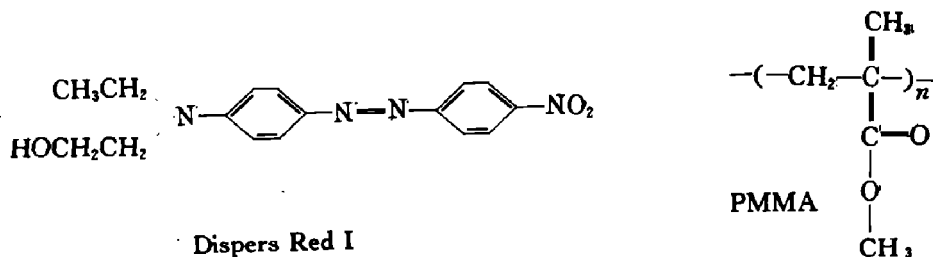


图 2 分散红 I (Disperse Red I) 和甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的分子结构
Fig. 2 The molecular structures of Disperse Red I and PMMA

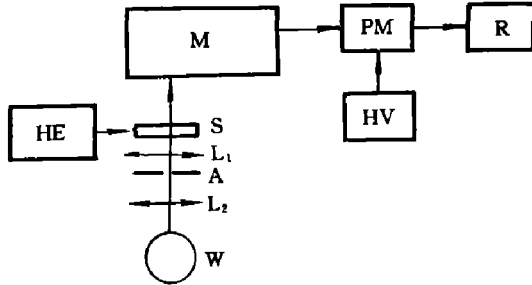


图 3 实验装置示意图

A——光阑, M——单色仪, HE——直流高压电源, W——钨带灯, PM——光电倍增管, S——样品, R——记录仪, HV——光电倍增管电源, L₁、L₂——透镜

Fig. 3 Schematic of experimental set-up
A——aperture, M——monochromator, HE——DC high voltage supplier, W——W-lamp, PM——photomultiplier, S——sample, R——recorder, HV——high voltage supplier for PM, L₁, L₂——lenses

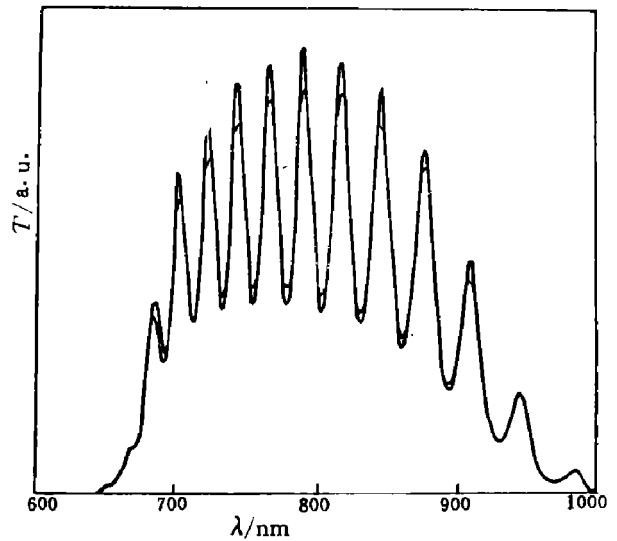


图 4 DR/PMMA 法-珀腔的近红外透射光谱 (零电压与 600 V 外电压)

Fig. 4 Near infrared transmission spectrum of DR/PMMA Fabry-Perot cavity (with and without the externally applied electric voltage 600 V)

2.2 三阶极化率 $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$

当法-珀腔样品外加电压为 600 V 时, 相应的电场为 $E(0) = 0.66 \text{ MV/cm}$, 聚合物

分子在外电场下的有序化取向可导致法-珀腔光谱峰值强度和峰值波长位置的变化. 在 792.4 nm 处峰值波长位置的移动量为 $\lambda_m(V) - \lambda_m(0) = 0.2 \text{ nm}$, 峰值强度的相对变化量为 $[T_m(0) - T_m(V)]/T_m(0) = 8\%$, 按经验公式 (2) 取折射率 $n(0) = 1.541$, 可计算折射率实部与虚部的变化量^[7]分别为

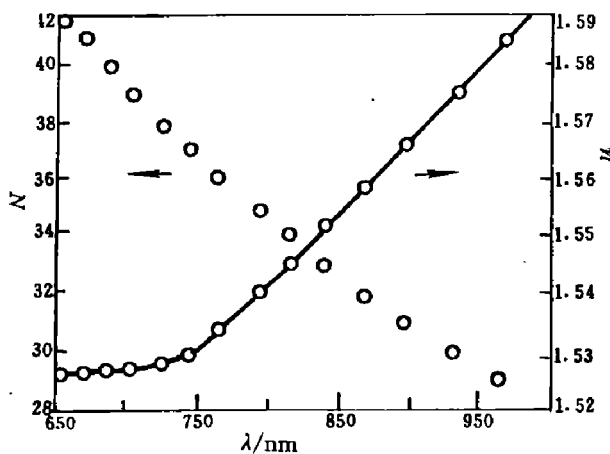


图 5 DR/PMMA 折射率和法-珀腔的序参数与近红外波长的关系

Fig. 5 Refractive index and order number of Fabry-Perot cavity for DR/PMMA as a function of near infrared wavelength

$$\Delta n(V) = n(0) \frac{\lambda_m(V) - \lambda_m(0)}{\lambda_m(0)} \quad (3)$$

$$= 3.9 \times 10^{-4},$$

$$\Delta K(V) = \lambda_m(0) \frac{T_m(0) - T_m(V)}{4\pi d T_m(0)} \quad (4)$$

$$= 6.3 \times 10^{-4}.$$

因此, 可得三阶极化率的实部 $\chi_r^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ 与虚部 $\chi_i^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ ^[8]分别为

$$\chi_r^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{n(0)\Delta n(V) + K(0)\Delta K(V)}{2\pi[E(0)]^2} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ esu}, \quad (5)$$

$$\chi_i^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0) = \frac{n(0)\Delta K(V) + K(0)\Delta n(V)}{2\pi[E(0)]^2} = 0.32 \times 10^{-11} \text{ esu}. \quad (6)$$

2.3 二次电光系数 R

按 Kerr 光电介质中二次电光系数的定义^[9] $\Delta[(n - ik)^{-2}] = R[E(0)]^2$, 可得

$$R = -\frac{2}{[E(0)]^2} \frac{\Delta n(V) - i\Delta K(V)}{[n(0) - iK(0)]^3} = -(4.9 - i7.9) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2. \quad (7)$$

我们通过测定施加电压后法-珀腔透射光谱峰值强度变化量和峰值波长位置移动量, 可以较为简便和直接地确定聚合物薄膜层 DR/PMMA 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 和二次电光系数 R , 我们的结果还表明, 虽然 DR/PMMA 聚合物在远离 485 nm 吸收峰^[8]的近红外区吸收很弱, 但仍具有较强的非线性光学效应.

参考文献

- 1 Boyd G T. *J. Opt. Soc. Am.* 1989;6:685
- 2 Shen Y R. *The Principles of Nonlinear Optics*, New York: Wiley, 1984
- 3 Hanna D C et al. *Nonlinear Optics of Free Atoms and Molecules*, New York: Springer, 1979
- 4 Uchiki H, Kobayashi T. *J. Appl. Phys.*, 1988;64:2625
- 5 Yariv A. *Introduction to Optical Electronics*, Holt, Rinehart and Winston, 1966.
- 6 Singer K D et al. *Appl. Phys. Lett.* 1988;53:1800.
- 7 Yariv A. *Quantum Electronics*, New York: Wiley, 1975.
- 8 王威礼等. *光学学报*, 1992;12:558
- 9 Yariv A, Yeh P. *Optical Waves in Crystals*, New York: Wiley, 1984

INFRARED NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF POLYMER DR/PMMA THIN FILM*

WANG WEILI, WANG DEHUANG

(*Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871, China*)

YE CHENG, DONG HAI'OU

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: The infrared nonlinear optical properties of polymer DR/PMMA thin film which is formed into a structure of Fabry-Perot cavity are reported in this paper. The dispersion of refractive index $n(\lambda)$, the third order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, 0, 0)$ and quadratic electro-optic coefficient R are determined by the law of transmission *vs.* externally applied electric voltage. At room temperature and at the wavelength of 792.4 nm, $\chi^{(3)}(2.0-i0.32)\times 10^{-11}$ esu and $R = -(4.9-i7.9)\times 10^{-20}$ m²/V² are obtained, respectively.

Key words: polymer, thin film, Fabry-Perot cavity, nonlinear optics.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China.