

偶氮液晶聚合物薄膜的二维偏振全息记录^{*}

田 勇 潘 煦 王长顺[†] 张小强 曾 艺

(上海交通大学物理系, 上海 200240)

(2009 年 1 月 7 日收到, 2009 年 2 月 3 日收到修改稿)

利用偏振全息记录的方法在一种含偶氮侧链的液晶聚合物薄膜中写入了二维偏振光栅. 实验采用两束正交偏振的 532 nm 线偏光作为写入光, 在样品同一点上分别记录了相互垂直的两个一维偏振光栅, 继而对所构成的二维偏振光栅的特性进行了研究. 实验结果表明: 二维光栅的衍射效率比一维光栅低, 其偏振特性是两个一维光栅元特性的叠加, 二维光栅衍射效率对入射光偏振态的依赖性和光栅的偏振转换性质来源于材料中线双折射和圆双折射的共同作用.

关键词: 偏振全息, 二维光栅, 偶氮液晶聚合物

PACC: 4240E, 4270G, 4225L, 4225J

1. 引 言

近年来, 人们对有机物材料的全息记录的研究很多^[1,2], 而对偏振全息记录的研究格外引人注目, 因为偏振光栅在衍射光波的同时还可以改变其偏振态, 在光存储和光通讯研究中有重要意义^[3-5]. 偏振全息记录通常由两束正交的线偏振光或圆偏振光来完成, 这种干涉场具有统一的光强, 而其偏振态在空间是周期性变化的, 这样就可以在偏振敏感材料中相应地记录纯相位调制的全息光栅. 在所使用到的有机物材料中, 含偶氮聚合物由于具有出色的光致取向和永久存储特性而深受相关工作者的青睐^[6]. 在可吸收的激光激励下, 偶氮分子由于发生反复的顺反异构过程而转动, 如果作用光是线偏振光, 则偶氮分子会被有序排列在垂直于光偏振的方向上, 从而样品薄膜表现出显著的光学各向异性^[7].

另一方面, 偏振全息研究中涉及的一般都是一维光栅, 即在样品单一方向上记录一组偏振调制光场的信息. 同时也有部分工作研究了二维偏振全息记录, 即在样品平面多个方向上记录一维偏振光栅^[8,9]. 二维偏振光栅通常可以用两种方法来记录: 多束光波干涉记录^[10]和分别记录多个一维光栅相叠加^[11]. 其中, 后者由于具有良好简易的可操作性

而被使用较多. 二维偏振光栅具有多束衍射信号, 同时各衍射信号都包含独特的偏振信息, 这些特点使二维偏振光栅在光信息测量、处理中有很大的应用前景^[12].

最近, 我们研究了一种含偶氮侧链液晶聚合物薄膜的光致双折射和一维偏振全息记录^[13,14], 该样品被证明具有出色的光存储特性. 本文实现了该样品薄膜中的二维偏振全息记录, 描述了二维偏振光栅的记录过程, 并着重分析了它们的偏振特性, 发现所记录的二维偏振光栅的特性表现为其两个一维光栅元性质的叠加.

2. 实 验

2.1. 样品

实验所用的液晶材料分子结构如图 1 所示, 该材料由组分 P_1 和 P_2 按 1:9 的投料比例聚合得到, 其中 P_1 具有低的玻璃化转变温度和宽的中间态, P_2 为偶氮功能团. 差示扫描量热仪(DSC)测量显示其玻璃化转变温度为 48.7°C, 材料具体的合成过程和吸收谱线可参见文献[15]. 制作薄膜时, 取少许粉末样品置于两块洁净的玻璃片之间, 加热至熔点(100°C左右)加以适当压力使薄膜均匀, 然后快速

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30675083)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cswang@sjtu.edu.cn

冷却到样品玻璃化温度以下,即可得到均匀的样品薄膜.实验所用薄膜的厚度约为 $10\ \mu\text{m}$,这种三层结构的样品在全息记录中不太可能有表面光栅产生.

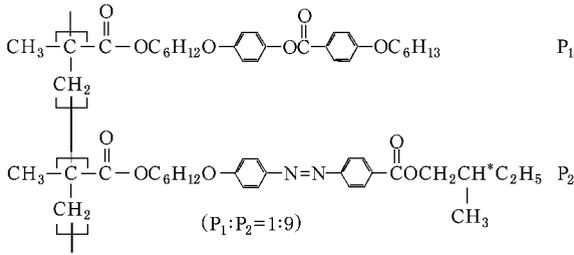


图 1 材料分子结构式

2.2. 实验装置

偏振全息记录由两束偏振相互正交(s 光和 p 光)光强相等($150\ \text{mW}/\text{cm}^2$)、波长为 $532\ \text{nm}$ 的 Nd:YAG 连续激光来完成,如图 2 所示. s 光和 p 光分别为偏振方向垂直和平行于入射面的线偏光,两束写入光的夹角约为 15° .如前文所述,这种干涉场强度一致,而其偏振态是空间调制的,如图 3 所示.相应地,被照射范围内样品分子取向是周期性变化的,这样就在薄膜中完成了偏振全息记录,其光栅矢量沿样品宽度方向(水平).实验采用一束偏振态可变的半导体 $650\ \text{nm}$ 激光作为探测光垂直入射样品,用以测量不同探测状态下光栅的衍射效率(衍射光强和探测总光强的比值).由于探测光的波长位于样品吸收带之外,并且在记录光照射下样品对其也没有吸收,所以该探测光不会对偏振全息记录有任何影响.进一步,利用可转动的样品架,可以在薄膜同一点上记录多个一维光栅,这样就完成了二维的偏振全息记录.另外,在实验中我们利用格兰棱镜和 $1/4$ 波片对衍射信号的偏振态进行了检测.所有实验都在室温下进行.

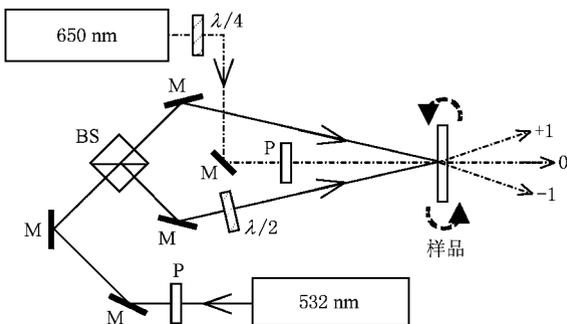


图 2 偏振全息记录光路图 BS, M, P, $\lambda/2$ 和 $\lambda/4$ 分别为分束镜、反射镜、偏振片、二分之一和四分之一波片

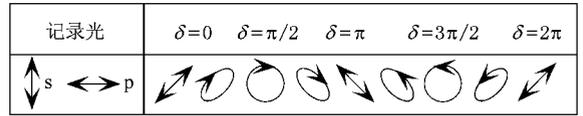


图 3 记录光干涉场偏振调制示意图 δ 为两束记录光的相位差

3. 实验结果和讨论

3.1. 一维偏振光栅的记录

图 4 显示了用 s 线偏光探测时,光栅 +1 级衍射效率随时间变化的曲线,它展示了光栅的实时记录过程.从图中可以看出,+1 级衍射光的强度在打开记录光后缓慢上升,继而逐渐达到一个稳定值.在关闭记录光之后,衍射光强有一个自发的上升过程,并最终达到一个更高的饱和值(约 12.38%).我们在该样品的一维偏振全息记录和光致双折射测量中也观察到类似现象^[14],同时这一现象被普遍认为是由一些偶氮分子(尤其是偶氮液晶材料)的自组织效应^[16,17]引起的:当关闭作用光后,大量未被光致取向的分子自发沿着已取向分子的方向排列,导致了分子取向度增大,薄膜内各向异性增强,从而也增强了偏振光栅中分子取向的调制.

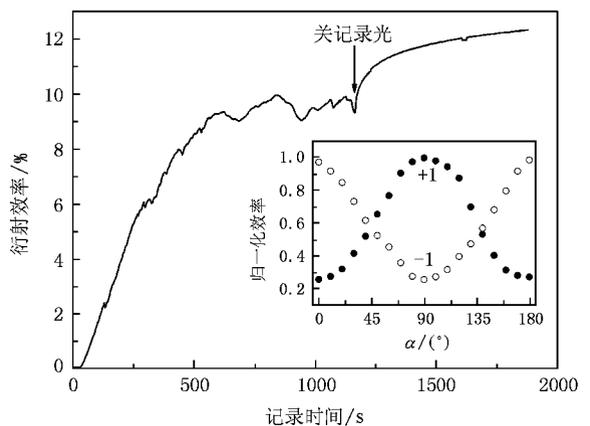


图 4 一维光栅 +1 级实时衍射效率 内插图为归一化 ± 1 级衍射效率与探测光偏振角度间的关系

记录结束后,我们对所得光栅的偏振特性进行了研究,包括观察光栅的偏振转换特性,以及探测光偏振状态对于 ± 1 级衍射效率的影响.实验结果表明,当探测光为 s 光时, ± 1 级衍射光均为 p 光;当探

测光为 p 光时, ± 1 级衍射光均为 s 光. 而当探测光为左旋或右旋圆偏振光时, ± 1 级衍射光均为右旋或左旋椭圆偏振光, 其中 $+1$ 级衍射光主轴沿水平方向, -1 级衍射光主轴沿竖直方向. 另外, 我们得到的衍射效率对线偏探测光偏振角度的依赖特性如图 4 中内插图所示, 其中 $\eta_{\pm 1}$ 代表 ± 1 级衍射效率, α 为线偏探测光偏振方向和水平方向的夹角. 由图 4 可得, $\eta_{\pm 1}(\alpha)$ 值的大小呈正弦分布, 当 $+1$ 级光的衍射效率达到最大值时, -1 级光的衍射效率恰好为最小值, 反之亦然. 这部分结果在文献 [13] 中已作了详细讨论, 特别是偏振转换和偏振依赖性质与材料中产生的圆双折射有关. 根据文献 [18, 19] 报道, 在一些偶氮材料薄膜中, 用圆偏振光作用也能产生双折射, 即圆双折射. 用正交线偏光记录偏振光栅时, 由于记录光干涉场含有圆偏光的成分, 所记录的光栅来源于圆双折射和线双折射的共同作用, 也同时具有较特别的偏振特性.

3.2. 二维偏振光栅的记录

在完成了一维记录后, 我们将样品逆时针旋转了 90° , 在同一点上再次写入光栅, 从而完成了含两个相互正交一维光栅元的二维光栅记录. 两次记录中写入光和探测光保持一致. 为叙述方便, 我们称先后记录的一维光栅分别为光栅 A 和 B. 在实验中发现, 随着光栅 B 的写入, 光栅 A 的衍射信号会表现出明显的衰减. 我们认为这一衰减主要是由于第一次记录中已取向的分子又发生了光致再取向, 第二次记录的光场对光栅 A 有很大程度的擦除作用. 在记录更多一维光栅时, 这一衰减现象更为明显. 为了得到两个衍射效率相当的光栅, 第二次记录中的写入光曝光时间需被控制在理想范围内. 我们在第二次记录中同时监测了两个光栅的行为, 所用的探测

光仍为 s 光. 考虑此时光栅 A 被逆时针转过 90° , 以及根据图 4 中内插图所示的衍射信号与探测偏振角度间的关系, 我们选择了具有可比性的两个衍射点: 光栅 A 的 -1 级和 B 的 $+1$ 级信号, 结果如图 5 所示. 图中曲线体现了光栅 B 的写入, 以及同时光栅 A 被迅速地擦除. 当记录时间约为 370 s 时, 两个衍射点的光强达到一致 (效率约 3.10%).

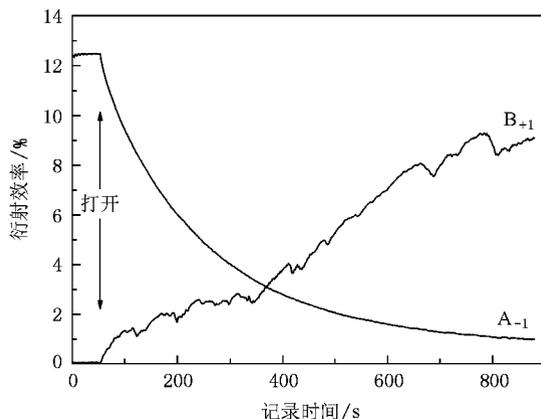


图 5 光栅 A 的 -1 级、光栅 B 的 $+1$ 级衍射效率随记录时间的变化

在记录好二维光栅后, 我们对其衍射图案进行了拍照. 图 6 展示了在相同强度、不同偏振态的探测光照射下的衍射图案. 由图 6 可见光栅的主一级衍射信号可明显观察到 ($A_{\pm 1}$ 和 $B_{\pm 1}$ 分别为光栅 A 和 B 的一级衍射信号), 另外还有一些强度较小的斜衍射信号. 图中 0 级点周围的散射光出现了明暗分明的格子形状. 关于这一现象的机制, 我们暂时还不太清楚, 但很明显这些格子图案与记录点上的二维周期结构有关, 相关研究还在进行中.

类似于 3.1 节中一维偏振光栅的研究, 我们也考察了二维光栅主一级衍射信号的偏振特性. 具体

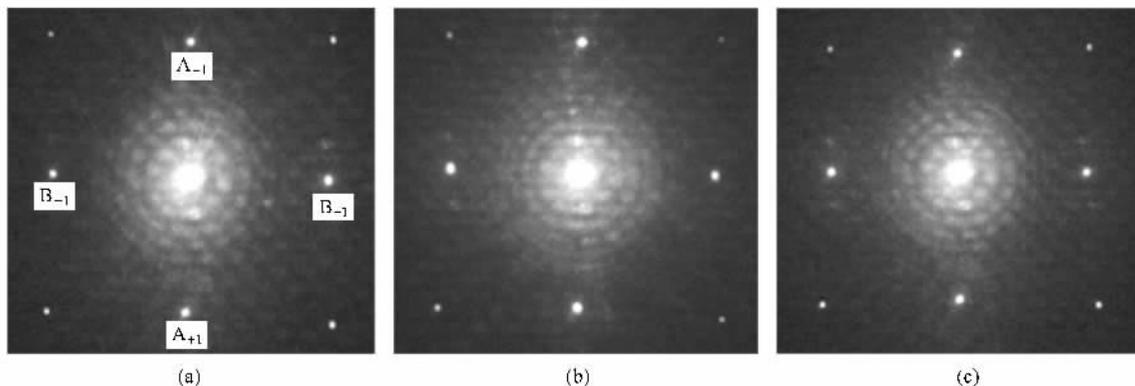


图 6 不同偏振态探测光照射下二维光栅的衍射图案 (a) s 光 (b) p 光 (c) 右旋圆偏光

结果在图 7 中给出,这里列出了四种偏振态探测下光栅的表现.结果表明,各衍射信号的强度对于探测偏振态仍具有依赖性,当探测光偏振态与写入光偏振态一致时(s 光或 p 光), $A_{\pm 1}$ 和 $B_{\pm 1}$ 分别达到极大或极小值.另一方面,二维光栅的偏振转换也表现出与一维光栅类似的特性,当探测光为 s 或 p 光时, $A_{\pm 1}$ 和 $B_{\pm 1}$ 衍射光均为 p 或 s 光.而当探测光为左旋或右旋圆偏振光(LCP 或 RCP)时, $A_{\pm 1}$ 和 $B_{\pm 1}$ 衍射光均为右旋或左旋椭圆偏振光,其中 A_{+1} 和 B_{-1} 衍射光主轴沿水平方向, A_{-1} 和 B_{+1} 衍射光主轴沿竖直方向.

探测光	A_{+1}	A_{-1}	B_{+1}	B_{-1}
 s	 0.80%	 3.14%	 3.28%	 0.83%
 p	 3.09%	 0.83%	 0.84%	 3.21%
 RCP	 1.95%	 1.98%	 2.05%	 2.01%
 LCP	 1.94%	 1.96%	 2.04%	 2.00%

图 7 不同偏振态探测下二维光栅一级衍射信号的效率及偏振转换情况

总结以上实验结果,B 的光栅矢量在水平方向上,其偏振特性与 2.1 节中一维偏振光栅特性类似.也就是说,样品中的一维光栅 B 并没有受到与其正交的一维光栅 A 的影响.参照文献 [13] 中的理论分析,我们分别对两个光栅元的特性进行相关讨论.光栅 B 的衍射光场表达式可由 $E_{\pm 1}^B = T_{\pm 1}^B \cdot E_{in}$ 推导得到,其中 E_{in} 为入射光场表达式, $T_{\pm 1}^B$ 为相应的光栅衍射矩阵(这里讨论含圆双折射的情况),

$$T_{\pm 1}^B = \frac{ie^{\mp i\theta}}{4} \begin{bmatrix} 0 & \Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C \\ \Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C & 0 \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中 $\Delta\varphi_L = 2\pi\Delta n_L d/\lambda$, $\Delta\varphi_C = 2\pi\Delta n_C d/\lambda$ 为薄膜双折射导致的相移, Δn_L 和 Δn_C 分别为线和圆双折射.为了清晰简化,我们对 E_{in} 采用归一化的表达式,并且推导结果只保留振幅和偏振态信息.当入射光为线偏光(LP)时, $E_{in} = (\cos\alpha \quad \sin\alpha)^T$,此时光栅 B 的衍射光场为

$$E_{\pm 1}^B(LP) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} (\Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C) \sin\alpha \\ (\Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C) \cos\alpha \end{pmatrix}. \quad (2)$$

在文献 [13] 中已报道该样品中产生的线双折射大于圆双折射,所以由(2)式可见,当入射光为 s 光或 p 光(α 为 90° 或 0°)时, ± 1 级衍射光为 p 光或 s 光.当探测光为圆偏振光时, $E_{in} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 \pm i)^T$,则

$$E_{\pm 1}^B(RCP) = \frac{1}{4\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C \\ -(\Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C) \end{pmatrix}, \quad (3)$$

$$E_{\pm 1}^B(LCP) = \frac{1}{4\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C \\ (\Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

同样因为 $\Delta\varphi_L > \Delta\varphi_C > 0$,故而(3),(4)式均表示主轴在水平或竖直方向上的椭圆,且其电矢量旋转方向与入射光相反.上述讨论的偏振转换结果与图 7 中光栅 B 的实验结果相符合.另外,光栅的理论衍射效率表达式可由公式 $\eta_{\pm 1} = |E_{\pm 1}|^2 / |E_{in}|^2$ 得到.样品中圆双折射的存在对于偏振光栅的偏振特性有着特别的意义,进一步的研究还在进行中.

对光栅 A 来说,记录好后,逆时针转过 90° ,其光栅矢量沿竖直方向.我们对光栅衍射矩阵进行坐标旋转处理,即 $E_{\pm 1}^A = R(-\beta)T_{\pm 1}^A R(\beta) \cdot E_{in}$.由于记录光场不变, $T_{\pm 1}^A$ 与(1)式中 $T_{\pm 1}^B$ 的表达式相同,另外旋转矩阵

$$R(\beta) = \begin{pmatrix} \cos\beta & \sin\beta \\ -\sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix}, \quad (5)$$

其中 β 为旋转的角度(这里取 90°).与光栅 B 的分析步骤相同,我们分别代入线偏振和圆偏振的入射光场,所得结果如下:

$$E_{\pm 1}^A(LP) = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} (\Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C) \sin\alpha \\ (\Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C) \cos\alpha \end{pmatrix}, \quad (6)$$

$$E_{\pm 1}^A(RCP) = \frac{1}{4\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C \\ -(\Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C) \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$E_{\pm 1}^A(LCP) = \frac{1}{4\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \Delta\varphi_L \mp \Delta\varphi_C \\ (\Delta\varphi_L \pm \Delta\varphi_C) \end{pmatrix}. \quad (8)$$

同理,由(6)–(8)式可以得到光栅 A 理论上的一级衍射信号信息,分析也与图 7 中光栅 A 的实验结果一致.

综上所述,实验中得到的二维衍射光栅是偏振型光栅,其作用效果相当于两个相互正交一维光栅元的叠加.另外,二维偏振光栅具有良好的稳定性和可重复擦写性.我们观察到二维光栅的衍射效率在室温下保持了近三个月仍无明显衰减,光栅可以通过加热样品或用非偏振汞光照射的方法进行擦除,样品在反复记录中并无疲劳现象出现.二维光栅的

这些优良特性同时也表明我们所使用的偶氮液晶材料是一种比较理想的光存储介质.

4. 结 论

用偏振全息记录光场,在含偶氮侧链的液晶材料中完成了二维偏振光栅的记录.实验中写入光为两束光强 150 mW/cm^2 、偏振态相互正交的 532 nm 线偏光(p 光和 s 光).记录过程采取了两次曝光的方法,在样品薄膜同一点上分别记录正交的两个一维偏振光栅,使其构成二维光栅.二维光栅衍射效率相比一维光栅有明显减小,这是由于在二维光栅记录

中,光场写入第二个一维光栅时对已记录好的一维光栅有显著的擦除作用.进一步,我们对所得的二维光栅各主一级衍射信号进行了偏振特性的研究,发现它们的衍射效率对探测光的偏振态具有依赖性,同时二维光栅具有偏振转换功能,并且这些特性与一维偏振光栅特性类似.实验结果和理论分析表明,二维光栅的偏振特性是各一维偏振光栅元特性的叠加,两个光栅元对入射光的衍射是独立的,并且其特性来源于线双折射和圆双折射的共同作用.另外,实验所记录的二维偏振光栅具有良好的重复擦写性和稳定性,这些特点也使其在实际应用中具有重要价值.

-
- [1] Zilker S J, Bieringer T, Haarer D, Stein R S, van Egmond J W, Kostromine S G 1998 *Adv. Mater.* **10** 855
- [2] Yao B L, Ren Z W, Menke N, Wang Y L, Zheng Y, Lei M, Chen G F, Hampp N 2005 *Appl. Opt.* **44** 7344
- [3] Cipparrone G, Mazzulla A, Russo G 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1186
- [4] Raschella R, Marino L G, Lottici P P, Bersani D 2003 *Opt. Lett.* **28** 2240
- [5] Wang Y L, Yao B L, Chen Y, Fan M G, Zheng Y, Menke N M L, Lei M, Chen G F, Han Y, Yan Q Q, Meng X J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 66 (in Chinese) [王英利、姚保利、陈 懿、樊美公、郑媛、门克内木乐、雷 铭、陈国夫、韩 勇、闫起强、孟宪娟 2004 物理学报 **53** 66]
- [6] Natansohn A, Rochon P 2002 *Chem. Rev.* **102** 4139
- [7] Barrett C, Natansohn A, Rochon P 1994 *Macromolecules* **27** 4781
- [8] Provenzano C, Pagliusi P, Cipparrone G 2007 *Opt. Express* **15** 5872
- [9] Wu W Y, Li M S, Lin H C, Fuh A Y G 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083119
- [10] Gorkhali S P, Cloutier S G, Crawford G P 2006 *Opt. Lett.* **31** 3336
- [11] Gorkhali S P, Eakin J N, Radcliffe M D, Callan-Jones A, Pelcovits R A 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 123102
- [12] Ono H, Emoto A, Kawatsuki N, Hasegawa T 2003 *Opt. Express* **11** 2379
- [13] Pan X, Wang C S, Xu H T, Wang C Y, Zhang X Q 2007 *Appl. Phys. B* **86** 693
- [14] Pan X, Wang C S, Zhang X Q 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3227
- [15] Tian Y Q, Xie J L, Wang C S, Zhao Y Y, Fei H S 1999 *Polymer* **40** 3835
- [16] Zilker S J, Huber M R, Bieringer T, Haarer D 1999 *Appl. Phys. B* **68** 893
- [17] Minabe J, Kawano K 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** 4123
- [18] Nikolova L, Todorov T, Ivanov M, Andruzzi F, Hvilsted S, Ramanujam P S 1996 *Appl. Opt.* **35** 3835
- [19] Ono H, Takahashi F, Emoto A, Kawatsuki N 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 053508

Two-dimensional polarization holographic recordings in azobenzene liquid-crystalline polymer thin films^{*}

Tian Yong Pan Xu Wang Chang-Shun[†] Zhang Xiao-Qiang Zeng Yi

(*Department of Physics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

(Received 7 January 2009 ; revised manuscript received 3 February 2009)

Abstract

Two-dimensional (2D) polarization holographic recordings were accomplished in azobenzene side-chain liquid-crystalline polymer thin films. The 2D polarization grating makes up of two orthogonal 1D polarization gratings, which were written at the same place by two orthogonally linearly polarized 532 nm beams. It is found that the diffraction efficiency of 2D grating is lower than that of 1D grating, and the 2D grating acts as the integration of its componential 1D gratings. Furthermore, we find that the polarization dependency of diffraction efficiency and the polarization conversions arise from the collaboration of linear and circular birefringence.

Keywords : polarization holography, two-dimensional grating, azobenzene liquid-crystalline polymer

PACC : 4240E, 4270G, 4225L, 4225J

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10675083).

[†] Corresponding author. E-mail : cswang@sjtu.edu.cn