

不同类型偶氮材料光致双折射的温度特性研究

吕子瑶 潘雨佳 王长顺

Temperature dependent characteristics of photo-induced birefringence in different types of azo materials

Lyu Zi-Yao Pan Yu-Jia Wang Chang-Shun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 244203 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.244203

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.244203>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

偏振型干涉成像光谱仪中 Savart 偏光镜通光孔径的研究

[Analysis of the clear aperture of Savart plates in polarization interference imaging spectrometer](#)

物理学报.2015, 64(22): 224206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224206>

基于液晶空间光调制器的全息显示

[Holographic display based on liquid crystal spatial light modulator](#)

物理学报.2015, 64(12): 124213 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.124213>

拉曼效应对低双折射光纤偏振特性的影响

[Influence of Raman effect on the state of polarization evolution in a low-birefringence fiber](#)

物理学报.2014, 63(10): 104204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.104204>

HeNe 双频激光器频差的激光内雕赋值法

[Laser-micro-engraving method to modify frequency difference of two-frequency HeNe lasers](#)

物理学报.2014, 63(6): 064201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.064201>

一种液晶透镜盒间隙的测试方法

[A measurement method of cell gap for liquid crystal lens](#)

物理学报.2013, 62(17): 174210 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.174210>

不同类型偶氮材料光致双折射的温度特性研究*

吕子瑶 潘雨佳 王长顺†

(上海交通大学物理与天文学院, 区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室, 上海 200240)

(2017年6月14日收到; 2017年7月23日收到修改稿)

在不同温度下, 分别测量了掺杂偶氮材料、偶氮聚合物和偶氮液晶聚合物的光致双折射行为, 并利用双e指数模型对光致双折射的动力学过程进行了拟合. 实验结果表明, 偶氮材料的光致双折射源于偶氮分子的光致异构和光致分子取向, 光致双折射大小随温度的升高表现出先增大后减小的趋势. 在抽运光的作用下, 含偶氮材料的光致双折射包含一个由偶氮分子取向引起的快过程和一个由偶氮分子带动大分子取向引起的慢过程. 关闭抽运光后, 掺杂偶氮材料和偶氮聚合物表现为可逆的弛豫, 而偶氮液晶聚合物则展现出长久光存储特性.

关键词: 光致双折射, 速率常数, 偶氮材料, 偏振全息

PACS: 42.25.Lc, 42.79.Kr, 42.70.Df, 42.40.-i

DOI: 10.7498/aps.66.244203

1 引言

有机聚合物光学功能材料因其具有巨大的光学非线性系数、较低的介电常数、快速的光学响应以及材料体系多样化等优点, 在光通信和光存储等诸多领域得到了广泛研究和应用. 在众多的有机聚合物光学材料中, 具有光致双折射的偏振敏感光学功能材料, 由于其在信息光学、全光极化、集成光学等方面的应用价值, 特别是作为偏振全息的记录介质备受关注^[1-3]. 实现偏振全息记录的必要条件是记录材料需要具有光致各向异性. 多年来, 光致变色材料、光交联聚合物、UV固化聚合物, 尤其是含偶氮聚合物材料, 作为偏振敏感光致各向异性记录介质具有极高的光学灵敏度和空间分辨率被广泛研究^[4-9]. 偶氮聚合物是指在分子结构中包含有偶氮苯生色团的高分子材料, 因其具有独特的光响应性而受到人们的广泛关注^[10-13]. 偶氮基团是体现此类聚合物功能的基本单元. 偶氮分子存在热力学稳定的反式(trans)和亚稳定的顺式(cis)两种异构体, 偶氮分子在一定波长的光照射下, 会发

生可逆的顺反异构化, 且在线偏振光作用下, 偶氮分子的取向将发生改变, 并倾向于在光偏振的垂直方向上重新取向, 如图1所示, 从而导致光致双折射^[14-16]. 这种光致分子重新取向效应对于开展偏振全息、光控液晶取向、光开关等领域的研究具有重要的意义^[17-20].

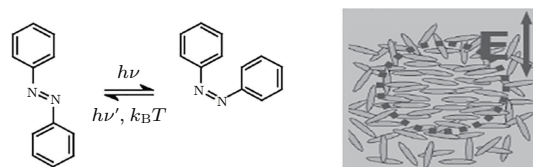


图1 偶氮分子的光致异构和光致各向异性

Fig. 1. Photo-induced isomerization and photo-induced anisotropy of azo molecules.

然而, 到目前为止偏振全息的发展离实际应用还有一定距离, 偏振全息光栅独特的优点还未得到充分利用和普遍应用. 其根本原因还在于偏振敏感记录材料的综合性能指标尚不理想, 仍有许多问题亟待解决. 光致双折射值是衡量材料光敏特性及光致各向异性大小的重要标志之一, 光致双折射的大小本质上反映了偏振全息光栅所能达到的衍射效

* 国家自然科学基金(批准号: 11574211)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cswang@sztu.edu.cn

率大小. 因此, 探究不同类型含偶氮材料的光致双折射的动力学过程及其温度依赖关系对于制备新型偏振敏感记录介质和开展偏振全息等方面的应用至关重要. 本文通过测量不同温度下偶氮样品光致双折射值的动力学变化, 并基于双e指数函数拟合的速率常数, 研究了宾主掺杂、侧链聚合物及液晶聚合物三种类型含偶氮样品的光致双折射特性.

2 实验

2.1 样品

实验中选取三种不同类型的含偶氮材料作为样品, 分别为掺杂偶氮材料、偶氮聚合物及偶氮液晶聚合物. 掺杂偶氮样品为甲基橙 (MO) 掺杂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 薄膜. 其制备过程如下: 将MO染料和PVP按1:10的质量比溶解在蒸馏水中, 超声处理后, 取少许的混合溶液旋涂在洁净的玻璃片上, 真空烘干后可获得MO/PVP薄膜样品, 薄膜厚度约为2 μm. 偶氮染料MO的分子式如图2(a)所示,

偶氮掺杂MO/PVP样品的紫外可见吸收光谱如图3(a)所示. 偶氮聚合物样品的制作过程为: 分别将0.1 mol的咪唑单体, 0.1 mol的偶氮单体以及0.8 mol的甲基丙烯酸丁酯共溶于100 ml的四氢呋喃 (THF) 中, 加入2%的偶氮双异丁腈 (AIBN) 引发剂, 溶液加热到60 °C, 聚合反应后得到含偶氮的三元聚合物. 取样品粉末少许, 将其置于两块洁净的玻璃片之间, 在适当压力下加热至熔点 (80 °C左右), 然后快速冷却到样品玻璃化转变温度以下, 得到均匀的薄膜, 薄膜的厚度约为8 μm. 偶氮聚合物的分子式如图2(b)所示, 三聚物中偶氮功能团是以共价键的形式接到聚合物的侧链上, 差示扫描量热 (DSC) 数据显示它的玻璃化转变温度为50 °C, 其紫外-可见吸收光谱如图3(b)所示. 偶氮液晶聚合物样品的分子式如图2(c)所示. 其制备过程和紫外-可见吸收光谱可参考文献[21]. DSC测量数据显示其玻璃化转变温度为48.7 °C. 薄膜样品的厚度约为10 μm.

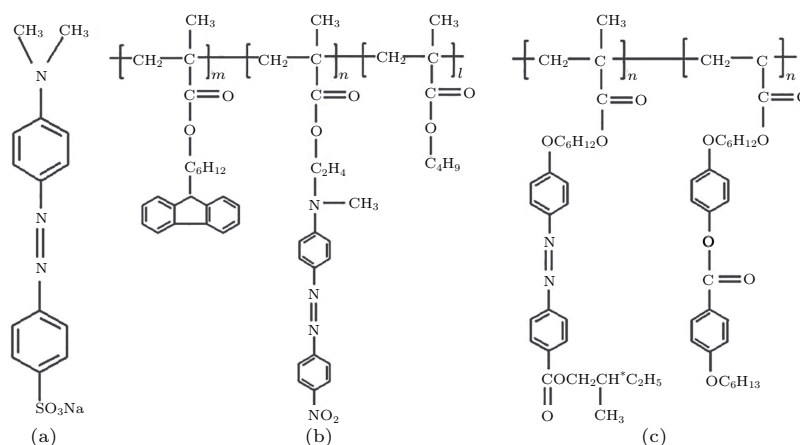


图2 三种偶氮样品分子式 (a) MO染料分子; (b) 偶氮聚合物; (c) 偶氮液晶聚合物

Fig. 2. Molecular formulas of three types of azo samples: (a) MO molecule; (b) azo polymer; (c) azo liquid crystal polymer.

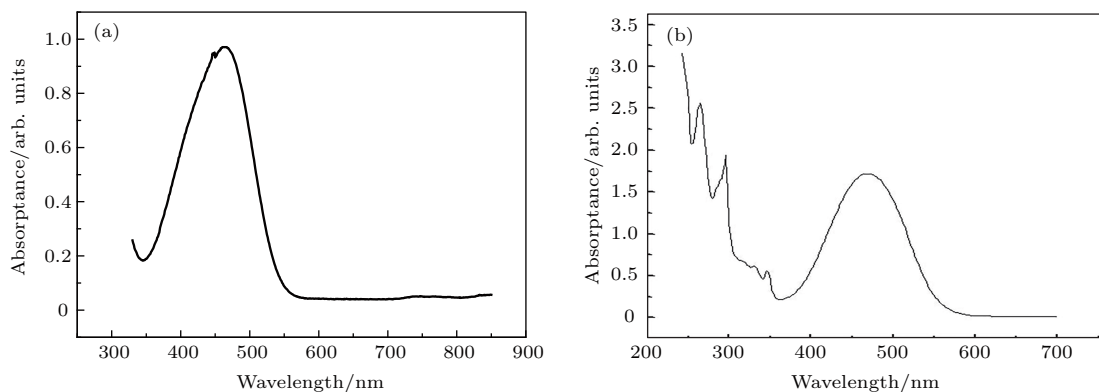


图3 样品的紫外-可见吸收光谱 (a) MO/PVP薄膜; (b) 偶氮聚合物

Fig. 3. UV-Vis absorption spectrum: (a) MO/PVP film; (b) azo polymer.

2.2 光致双折射测量

偶氮材料的光致双折射的测量原理如图4所示. 设偶氮样品薄膜在光照前是各向同性的. 样品薄膜处于直角坐标系的 x - y 平面内, 厚度为 d , 抽运光的偏振方向平行于直角坐标系的 x 轴. 通过可逆的异构化过程, 样品中偶氮分子的取向将平行于 y 轴. 设折射率椭球的长轴和短轴方向分别平行于 x 轴和 y 轴, 介质折射率椭球长轴方向的折射率为 n_x , 短轴方向的折射率为 n_y . 令一束强度为 I_0 的探测光垂直于样品的表面入射, 其偏振方向与 x 轴的夹角为 θ . 如果所探测的样品已具有光致双折射, 那么探测光透过样品后, 其偏振状态将发生变化, 不再是线偏振光, 而变为椭圆偏振光. 在样品表面 ($z = 0$), 探测光的强度在 x 轴和 y 轴方向上的分量分别为 I_x 和 I_y , 则光致双折射值可通过如下方法获得.

根据图4, 在样品表面 ($z = 0$) 处 x - y 方向上的探测光场强 $E_x(0)$ 和 $E_y(0)$ 为

$$E_x(0) = E \cos \theta e^{i(\varphi_0 + \omega t)}, \quad (1)$$

$$E_y(0) = E \sin \theta e^{i(\varphi_0 + \omega t)}, \quad (2)$$

其中, φ_0 为探测光在样品前表面出的初相位, ω 为探测光的圆频率, t 为探测光的传播时间, E 为入射探测光光场场强, $E_x(0)$ 为样品前表面上 x 方向的场强, $E_y(0)$ 为样品前表面上 y 方向的场强. 探测光透过薄膜后, 在样品后表面 ($z = d$) 上, x 和 y 方向的探测光场强 $E_x(d)$ 和 $E_y(d)$ 分别为

$$E_x(d) = E \cos \theta e^{[i(\varphi_0 + \omega t - \frac{2\pi n_x d}{\lambda}) - \frac{\kappa_x d}{2}]}, \quad (3)$$

$$E_y(d) = E \sin \theta e^{[i(\varphi_0 + \omega t - \frac{2\pi n_y d}{\lambda}) - \frac{\kappa_y d}{2}]}, \quad (4)$$

其中, κ_x 和 κ_y 分别是 x 轴和 y 轴上样品对探测光的吸收率, λ 为探测光的光波长. 因为样品放在一对相互垂直的偏振片之间, 因此透过偏振片的场强 E_T 为

$$E_T = [E_x(d) \sin \theta - E_y(d) \cos \theta] e^{-\frac{i2\pi L}{\lambda}}, \quad (5)$$

其中 L 是样品后表面与偏振片之间的距离. 由 $I = |\mathbf{E}|$ (I 为探测光光强, \mathbf{E} 为探测光光场场强) 可得透过光强 I_T 为

$$I_T = \frac{I_0}{4} \sin^2(2\theta) \left[e^{-\kappa_x d} + e^{-\kappa_y d} - 2 e^{-\frac{\kappa_x + \kappa_y}{2} d} \cos(\Delta\varphi) \right], \quad (6)$$

其中 $\Delta\varphi = \frac{2\pi(n_x - n_y)d}{\lambda} = \frac{2\pi\Delta n d}{\lambda}$, 这就是双折射导致的相位差. 如果样品对探测光的吸收是各向同性的, 则吸收率 $\kappa_x = \kappa_y = \kappa$, (6) 式可以简化为

$$I_T = I_0 \sin^2(2\theta) \sin^2 \frac{\Delta\varphi}{2} e^{-\kappa d}. \quad (7)$$

本实验中, 为了使测量信号最大, 取 $\theta = 45^\circ$, 且探测光处于样品吸收带之外, 因此吸收率 $\kappa = 0$. 在这种情况下, 透射光强 I_T 变为

$$I_T = I_0 \sin^2 \left(\frac{\pi\Delta n d}{\lambda} \right), \quad (8)$$

得到光致双折射值 Δn 为

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{\frac{I_T}{I_0}}. \quad (9)$$

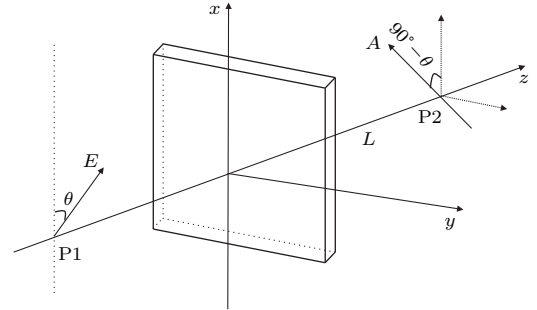


图4 光致双折射测量原理示意图 (P1, 起偏器; P2, 检偏器)

Fig. 4. The principle of the photo-induced birefringence measurement (P1, polarizer; P2, analyzer).

基于三种不同类型的含偶氮样品的紫外-可见吸收光谱, 采用波长为 650 nm 的半导体激光作为探测光, 选用波长为 532 nm 的 Nd:YAG 激光作为抽运光束照射样品. 光致双折射的测量光路布置如图5所示, 偶氮样品被放置在正交的起偏器和检偏器之间 (与竖直方向分别成 $\pm 45^\circ$), 抽运光偏振方向设定为竖直方向, 探测光垂直入射到样品表面, 其偏振方向设定为与竖直方向成 45° . 抽运光和探测光在样品前表面相交, 其夹角为 30° 左右. 为了减小杂散光的影响, 在探测光路中放置一个斩波器, 光致双折射信号经锁相放大器 (NF-LI5640) 处理后由电脑记录. 依据不同类型偶氮材料玻璃化转变温度的不同选取了不同的温度测量范围. 实验中, 通过调节样品温度, 在不同温度下分别记录了掺杂偶氮材料、偶氮聚合物和偶氮液晶聚合物三种类型样品的光致双折射的动力过程.

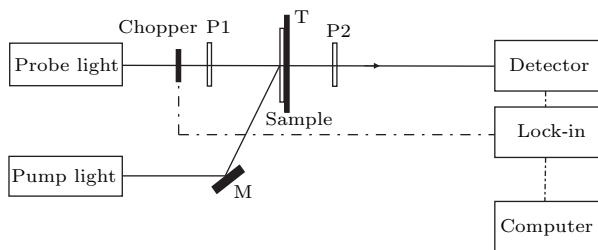


图5 光致双折射测量光路 (P1, +45° 起偏器; P2, -45° 检偏器; M, 反射镜; T, 变温装置)

Fig. 5. The optical path of the photo-induced birefringence measurement (P1, +45° polarizer; P2, -45° analyzer; M, reflector; T, temperature changing device).

3 结果与讨论

图6展示了在不同温度下三种含偶氮样品的光致双折射随时间的变化曲线. 其中图6(a)为MO/PVP薄膜, 图6(b)为偶氮聚合物薄膜, 图6(c)为偶氮液晶聚合物薄膜. 在抽运光开启前, 对于三种无定形的偶氮材料, 薄膜样品内的分子是各向同性的无规则排列, 探测光通过该样品时偏振方向不会发生改变, 所以探测光无法通过正交的偏振片, 没有信号被检测到, 此时双折射信号为零. 打开抽运光后, 从图6可以看出, 三种不同类型的含偶氮材料的光致双折射上升过程都可以分为两个阶段: 一个快过程和一个慢过程. 在抽运光的照射下, 起始阶段光致双折射表现为迅速上升, 随后上升过程趋于平缓并逐渐达到饱和. 光致双折射的饱和值随着样品温度的升高而变大; 而当温度超过一定值时, 光致双折射的饱和值随样品温度的升高而下降. 对于偶氮液晶聚合物样品, 其光致双折射值明显高于掺杂偶氮样品和偶氮聚合物样品, 在玻璃化转变温度附近, 其光致双折射值出现快速上升而后回落的行为. 偶氮分子存在反式和顺式两种异构体, 在抽运光的照射下, 偶氮分子将会发生可逆的顺反异构化反应. 如果把偶氮基团连接到聚合物链上, 这种可逆的光致异构化可引起一系列的生色团和聚合物链段的运动. 即使将少量偶氮染料溶解或分散在液晶中, 其顺反异构过程也会影响到周围环境, 甚至整个液晶相态. 在线偏振光的作用下, 通过这种可逆的异构化过程, 偶氮分子的取向将发生改变, 并倾向于在光偏振方向的垂直方向上重新取向, 导致一定程度的有序分布, 从而产生光致各向异性. 光致各向异性产生的同时, 样品也具有了光致双折射. 由于双折射效应, 通过样品的探测光

会在其偏振的垂直方向上产生分量, 这样就有信号被检测到. 因此, 偶氮样品的光致双折射现象源于偶氮分子的光致异构化和光致分子取向. 偶氮材料的光致异构和光致取向过程取决于照射光波长、偏振状态和功率大小, 并依赖于偶氮分子的周围环境和样品温度 [22].

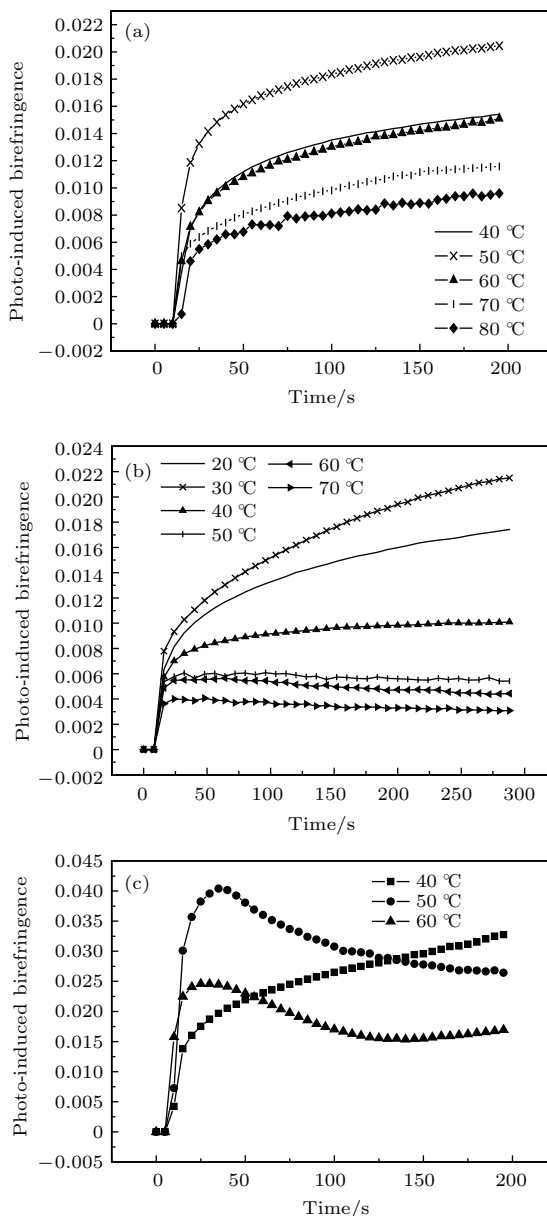


图6 不同温度下三种样品光致双折射的动力学行为 (a) MO/PVP 薄膜; (b) 偶氮聚合物薄膜; (c) 偶氮液晶聚合物薄膜

Fig. 6. Dynamic behaviors of photo-induced birefringence of three samples at different temperatures: (a) MO/PVP film; (b) azo polymer film; (c) azo liquid crystal polymer film.

偶氮材料光致双折射的温度依赖特性可用一个竞争机制来理解. 光致双折射数值的大小取决于

偶氮基团的光致取向和无规则热运动的相互作用; 在低于样品的玻璃化转变温度范围内, 由于抽运光的作用, 样品温度的升高有助于偶氮分子的取向重排, 因此可获得较大的光致双折射数值. 当样品温度高于玻璃化转变温度后, 分子链段开始运动, 偶氮组分及聚合物分子的无规则热运动加剧, 会破坏聚合物分子取向, 从而导致光致双折射值的下降, 但是光致双折射行为转变的温度并不严格位于玻璃化转变温度处, 抽运光的光强也有一定的影响; 当抽运光的光强较高时, 光致双折射行为转变的温度较高, 反之则温度较低. 相比较来看, 掺杂偶氮材料和偶氮聚合物光致双折射的温度特性基本类似, 而偶氮液晶聚合物由于液晶分子的集体效应, 可导致所谓的协同运动^[23], 从而可产生剧烈的取向变化和较大的光致双折射值.

为了进一步了解含偶氮材料光致双折射的温度依赖关系, 利用双e指数函数分别对不同温度下偶氮掺杂和偶氮聚合物样品的光致双折射动力学过程进行了数值拟合与比较分析.

双e指数模型为

$$\Delta n = A(1 - e^{-K_a t}) + B(1 - e^{-K_b t}), \quad (10)$$

其中, Δn 为光致双折射值; A, B 为系数; K_a 和 K_b 分别为快过程和慢过程的速率常数; t 为时间. 经分析, 速率常数在一定程度上表现出分子有序排列的运动速率, 曲线的上升表示分子排列有序化的速率加快, 曲线的下降表示分子排列趋于无序的速率增加.

掺杂偶氮材料样品的拟合结果如图7所示; 快过程和慢过程的拟合数值如表1所列; K_a 和 K_b 的温度特性曲线如图8所示; 偶氮聚合物样品的拟合结果如图9所示; 快过程和慢过程的拟合数值如表2所列; 得到 K_a 和 K_b 的温度特性曲线, 如图10所示.

表1 掺杂偶氮材料样品的速率常数

Table 1. Velocity constants of the doped with azo materials sample.

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$K_a/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$K_b/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
40	3.72245×10^{-4}	7.60504×10^{-6}
50	6.48041×10^{-4}	9.88153×10^{-6}
60	8.40052×10^{-4}	1.27782×10^{-5}
70	1.22636×10^{-2}	1.46452×10^{-5}
80	2.77199×10^{-4}	9.16946×10^{-6}

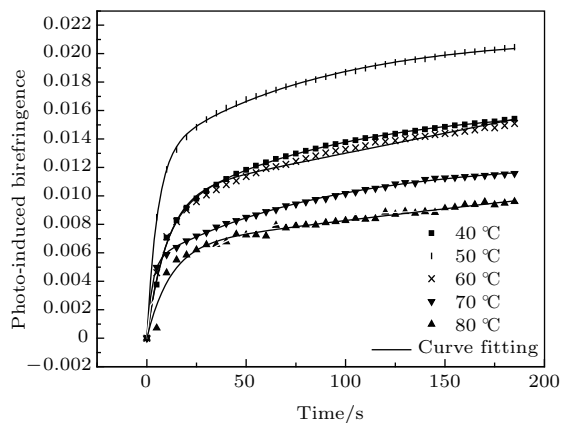


图7 掺杂偶氮材料样品的拟合曲线

Fig. 7. Fitting curves of the doped azo sample.

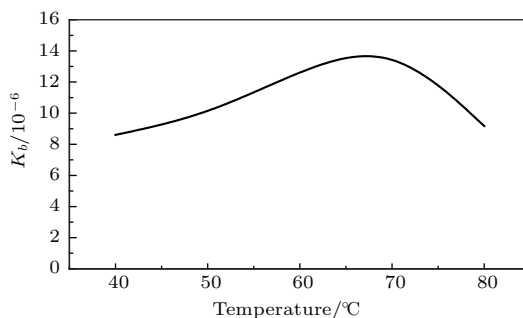
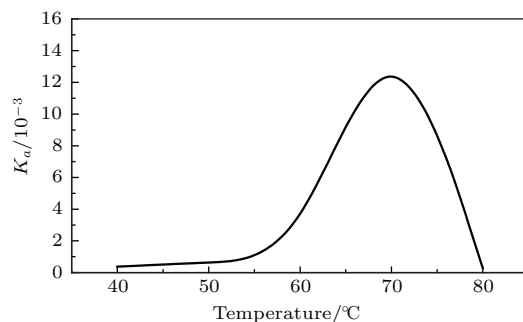


图8 掺杂偶氮材料样品速率常数的温度特性曲线

Fig. 8. Temperature characteristic curves of velocity constants of the doped azo material sample.

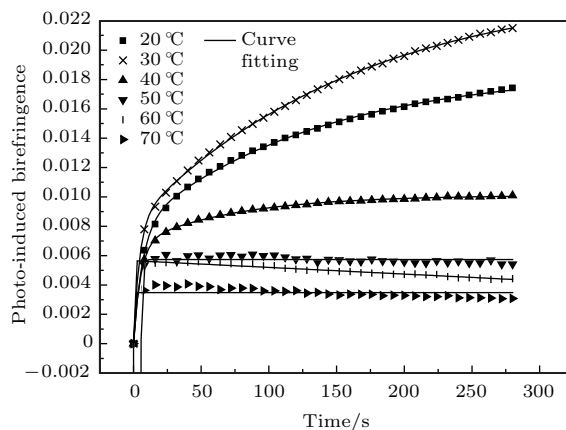


图9 偶氮聚合物样品的拟合曲线

Fig. 9. Fitting curves of the azo polymer sample.

表2 偶氮液晶材料样品的速率常数

Table 2. Velocity constants of the azo liquid crystal material sample.

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$K_a/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$K_b/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
20	1.79274×10^{-4}	2.45814×10^{-6}
30	2.46905×10^{-4}	3.81083×10^{-6}
40	3.92975×10^{-4}	1.60601×10^{-5}
50	1.75214×10^{-3}	2.14306×10^{-4}
60	2.32115×10^{-3}	2.14418×10^{-4}
70	2.14356×10^{-3}	1.69115×10^{-4}

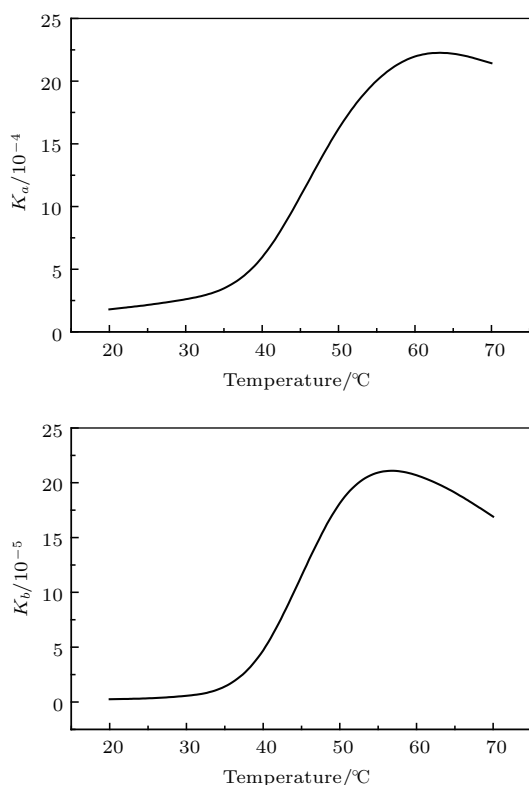


图10 偶氮聚合物材料样品速率常数的温度特性曲线
Fig. 10. Temperature characteristic curves of velocity constants of the azo polymer sample.

变温过程中, 快过程和慢过程的速率常数的变化行为与增大抽运光光强时的行为不同^[24,25], 光致双折射的快过程的机理可理解为抽运光使偶氮小分子或聚合物的含偶氮支链进行光致取向; 而慢过程可理解为偶氮小分子或偶氮支链带动大分子运动而产生. 图8表明: 掺杂偶氮材料的速率常数 K_a 和 K_b 在实验温度范围内的基本表现出同步变化. 由于偶氮小分子的运动除了受抽运光和温度影响外, 还受大分子的限制, 偶氮小分子的光致取向位置局限于大分子的排列空隙中. 在低于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

的区间内, 由于大分子的运动速率较低、排列紧密, 因此偶氮小分子不易运动, 速率常数上升缓慢; 随着温度的上升, 偶氮小分子易于带动大分子运动, 表现为速率常数 K_a 和 K_b 的迅速增大; 继续上升温度, 分子无规则热运动变得剧烈, 有序排列速率下降, 因此曲线下降.

图10显示了偶氮聚合物的快过程和慢过程速率常数总体上都随温度的升高而非线性增大; 当温度超过玻璃化转变温度一定范围时, 速率常数开始下降, 此行为与实验之前的预期相符. 前面提到, 快过程和慢过程分别对应了支链和主链的运动. 由于支链分子量小而且含有偶氮分子, 因此支链首先在抽运光的作用下移动, 并且移动速率较快; 由于支链的运动, 聚合物大分子的主链也会随之运动; 随着温度的上升, 分子光致取向的运动速率加快, 表现为图10中所示的速率常数 K_a 和 K_b 的增加; 继续升高温度, 分子无规则运动加剧, 有序运动减弱, 速率系数开始下降. 由于偶氮聚合物中, 偶氮分子和大分子链接更加紧密, 所以其速率常数的变化行为与掺杂偶氮材料有所不同.

图11为关闭抽运光照射后, 不同温度下三种偶氮材料光致双折射的弛豫过程, 其中图11(a)为MO/PVP薄膜, 图11(b)为偶氮聚合物薄膜, 图11(c)为偶氮液晶聚合物薄膜. 如图11所示, 当关掉抽运光后, 掺杂偶氮材料和偶氮聚合物的光致双折射值快速下降, 随后随时间的推移逐渐变小, 类似于光致双折射的建立过程, 同样可以分为一个快过程和一个慢过程, 表现为可逆的弛豫行为, 偶氮基团发生解取向运动.

而对于偶氮液晶聚合物样品, 实验发现, 在高于玻璃化转变温度时仍存在光致双折射效应, 只有当样品温度接近清亮点温度 ($96.9\text{ }^{\circ}\text{C}$) 时, 光致双折射才会消失. 一个特别需要关注的实验现象是: 当关闭抽运光之后, 其光致双折射的大小基本保持不变 ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 关闭抽运光后, 起始阶段的下降部分源于前述的上冲后回落行为). 这表明所考察的偶氮苯聚合物液晶样品具有长久光存储特性. 这种记录效应与偶氮分子的异构化过程及材料的液晶行为有关, 其长久存储特性可解释为: 产生的光致取向和光致双折射稳定地存储在液晶的聚集相中; 当停止抽运光的作用后, 偶氮分子“冻结”在新的分子取向上, 形成稳定的记录状态, 从而可实现长久存储. 此外, 当记录的光致双折射用加热或圆偏光照射方法擦除后, 在相同条件下可以产

生相同大小的光致双折射. 三种类型的含偶氮聚合物样品, 在超过150次的写入-擦除实验后均未表现出明显的疲劳现象.

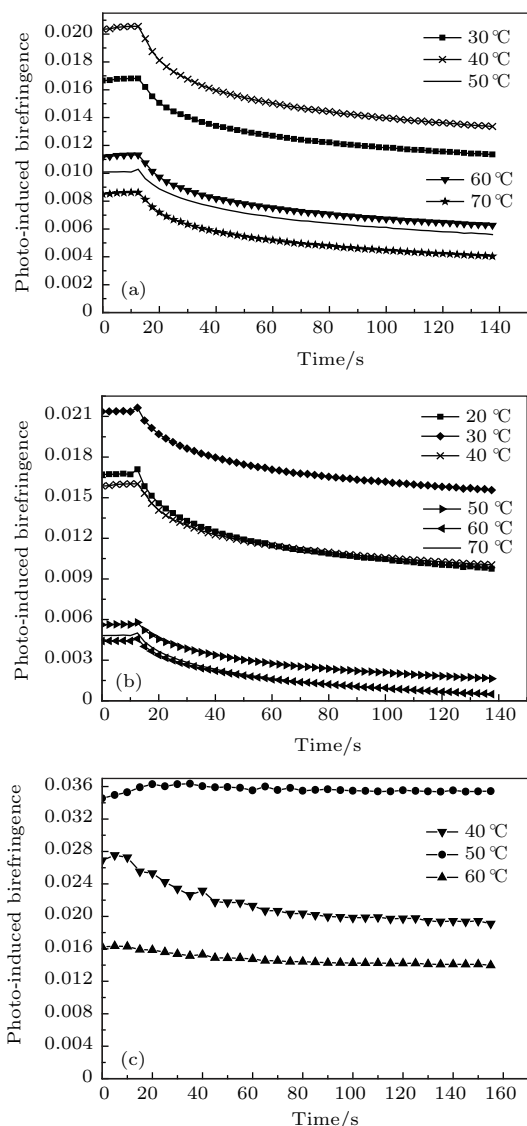


图 11 停止抽运光作用后, 三种样品光致双折射的弛豫过程 (a) MO/PVP 薄膜; (b) 偶氮聚合物薄膜; (c) 偶氮液晶聚合物薄膜

Fig. 11. Relaxation processes of photo-induced birefringence of three samples after stopping pumping light: (a) MO/PVP film; (b) azo polymer film; (c) azo liquid crystalline polymer film.

4 结 论

基于偶氮分子的光致顺反异构化和光致分子取向, 在 532 nm 连续激光照射下, 利用 650 nm 作为探测光, 在不同温度下, 分别测量了三种不同类型含偶氮样品的光致双折射行为. 结果显示, 在抽运光的作用下, 偶氮材料的光致双折射数值表现为起始快速上升和随后平缓并趋于饱和的行为. 光致

双折射值随温度的升高表现出先增大后减小的趋势, 这种温度依赖关系是偶氮分子光致取向和无规则热运动共同作用的结果. 相比较于掺杂偶氮材料和偶氮聚合物, 偶氮液晶聚合物不仅表现出大的光致双折射值, 而且关闭抽运光作用后, 其光致双折射的大小基本上没有衰减, 具有长久光存储特性. 这表明偶氮液晶聚合物材料是一种比较理想的偏振敏感光学记录介质, 有望应用于光存储、偏振全息及光信息处理等领域.

参考文献

- [1] Nersisyan S R, Tabiryany N V, Steeves D M, Kimball B R 2010 *Proc. SPIE* **7775** 77750U
- [2] Huang S G, Gu W Y, Ma H Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4211 (in Chinese) [黄善国, 顾晓仪, 马海强 2004 物理学报 **53** 4211]
- [3] 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
- [4] He T C, Wang C S, Pan X, Yang H, Lu G Y 2009 *Opt. Lett.* **34** 665
- [5] Guo M, Xu Z D, Wang X G 2008 *Opt. Mater.* **31** 412
- [6] 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) [王英丽, 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]
- [7] Zhou J L, Shen J, Yang J J, Ke Y, Wang K Y, Zhang Q J 2006 *Opt. Lett.* **31** 1370
- [8] Provenzano C, Pagliusi P, Mazzulla A, Cipparrone G 2010 *Opt. Lett.* **35** 1822
- [9] Yamamoto T, Hasegawa M, Kanazawa A, Shiono T, Ikeda T 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 337
- [10] Qi S W, Yang X Q, Chen K, Zhang C P, Zhang L S, Wang X Y, Xu T, Liu Y L, Zhang G Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3189 (in Chinese) [祁胜文, 杨秀芹, 陈宽, 张春平, 张连顺, 王新宇, 许棠, 刘永亮, 张光寅 2005 物理学报 **54** 3189]
- [11] Ambrosio A, Maddalena P, Marrucci L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 146102
- [12] Feldmann D, Maduar S R, Santer M, Vinogradova N, Santer S 2016 *Sci. Rep.* **6** 36443
- [13] Wie J J, Shankar M R, White T J 2016 *Nat. Commun.* **7** 13260
- [14] Sarkissian H, Serak S V, Tabiryany N V, Glebov L B, Rotar V, Zeldovich B Y 2006 *Opt. Lett.* **31** 2248
- [15] Natansohn A, Rochon P 2002 *Chem. Rev.* **102** 4139
- [16] Wei H Y, Cao L C, Xu Z F, He Q S, Jin G F, Gu C 2006 *Opt. Express* **14** 5135
- [17] Ruiz U, Pagliusi P, Provenzano C, Shibaevand V P, Cipparrone G 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 2964
- [18] Ikeda T, Tsutsumi O 1995 *Science* **268** 1873
- [19] Morikawa Y, Nagano S, Watanabe K, Kamata K, Iyoda T, Seki T 2006 *Adv. Mater.* **18** 883

- [20] Pan S, Ni M, Mu B, Li Q, Hu X, Lin C, Chen D, Wang L Y 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3571
- [21] Tian Y Q, Xie J L, Wang C S, Zhao Y Y, Fei H S 1999 *Polymer* **40** 3835
- [22] Blanche P A, Lemaire C, Maertens C, Dubois P, Jérôme R 2000 *J. Opt. Soc. Am. B* **17** 729
- [23] Si J H, Qiu J R, Guo J Y, Qian G D, Wang M Q, Hirao K 2003 *Appl. Opt.* **42** 7170
- [24] Natansohn A, Rochon P 1998 *Macromolecules* **31** 7960
- [25] Hore D, Natansohn A, Rochon P 1998 *Can. J. Chem.* **76** 1648

Temperature dependent characteristics of photo-induced birefringence in different types of azo materials*

Lyu Zi-Yao Pan Yu-Jia Wang Chang-Shun[†]

(State Key Laboratory of Advanced Optical Communication Systems and Networks, School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 14 June 2017; revised manuscript received 23 July 2017)

Abstract

At different temperatures, a semiconductor laser with a wavelength of 650 nm is used as probe light, and an Nd:YAG continuous laser with a wavelength of 532 nm is selected as pump light. The azo samples are placed between a pair of orthogonal polarizers with the vertical direction clockwise and counterclockwise 45 degrees, respectively. The polarization direction of the pump light is set to be the vertical direction. In order to reduce the effect of the stray light, a chopper is placed in the optical path of the probe light. The signal of photo-induced birefringence is recorded by a phase-locked amplifier (NF-LI5640). The photo-induced birefringences of the doped azo material, the azo polymer and the azo liquid crystal polymer are measured respectively, and the dynamic processes of photo-induced birefringence are fitted by a double e-index model. The experimental results show that with the influence of the pump light, photo-induced birefringences of the three types of azo materials rise rapidly at first and then gradually tend to reach their own saturation state because of the photo-induced cis and trans isomerism and the photo-induced molecular orientation properties of azo molecules. The photo-induced birefringence shows a tendency to increase at first and then decrease with the temperature increasing, which can be understood as a competitive mechanism. The photo-induced birefringence depends on the photo-induced orientation and irregular thermal motions of azo groups. In the range below the glass transition temperature of the samples, the increase of the temperature of samples contributes to the rearrangement of the azo molecules due to the influence of the pump light. When the temperature of the samples is higher than the glass transition temperature, molecular chains begin to move. The irregular thermal motions of azo components and polymer molecules are aggravated. This destroys the orientations of the polymer molecules and results in the drop of the photo-induced birefringence. Comparing the doped azo material with the azo polymer sample, the azo liquid crystal polymer sample exhibits not only a larger photo-birefringence, but also the photo-induced birefringence that does not change obviously after the pump light has been turned off, which means that the azo liquid crystal polymer sample has long optical storage properties. This shows that the azo liquid crystal polymer material is an ideal polarization-sensitive optical recording medium, which is expected to be used in the fields of optical storage, polarization holography and optical information processing.

Keywords: photo-induced birefringence, velocity constant, azo materials, polarization holography

PACS: 42.25.Lc, 42.79.Kr, 42.70.Df, 42.40.-i

DOI: 10.7498/aps.66.244203

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574211).

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