

# 新型含偶氮聚合物薄膜表面微结构的刻写研究\*

许洪涛<sup>1</sup> 蔡志岗<sup>2</sup> 王长顺<sup>1</sup>

(1 上海交通大学物理系光学与光子学研究所, 上海 200240)

(2 中山大学光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

**摘 要** 基于偶氮苯聚合物的光致异构和光致取向特性, 开展了双偶氮苯功能化聚合物薄膜表面微结构的“刻写”研究. 利用两束相干光照射, 在样品表面“刻写”出了亚微米量级的光栅结构; 利用分步法在样品表面制作出了清晰的“三角格子”等花样微结构, 证明了双偶氮苯功能化聚合物对于表面微结构的制作有较强的可操作性. 通过对比单偶氮和双偶氮材料的实验结果, 证明了双偶氮聚合物具有响应时间快、衍射效率高等特点, 并由此讨论了偶氮苯聚合物薄膜表面微结构的形成机理及其偏振选择性.

**关键词** 非线性光学; 双偶氮苯聚合物; 表面微结构; 光致异构; 光致取向

**中图分类号** O484. 4<sup>+</sup>1; O631. 2<sup>+</sup>4

**文献标识码** A

## 0 引言

偶氮苯功能化聚合物是一种新型的光学材料, 具有品种多、稳定性好、易于合成等优点. 它具有独特的光学性质, 其中光致双折射及光刻表面光栅的研究已成为近来国内外专家关注的焦点<sup>[1~9]</sup>. 本文使用了一种新型的偶氮苯材料 P(MMA-co-GO13), 这是一种双偶氮苯功能化聚合物, 在生色团分子上有两个 N=N 偶氮基团. 已有研究发现, 双偶氮苯聚合物具有较大的三阶非线性极化率和超快的响应过程, 并能应用于全光开关器件<sup>[10]</sup>. 但是, 利用双偶氮苯聚合物薄膜制作光刻表面光栅结构的工

作, 目前还未见报道. 利用两束偏振激光同时照射样品表面, 在双偶氮苯功能化聚合物薄膜表面得到了表面光栅. 与单偶氮样品相比, 利用双偶氮苯聚合物制作表面微结构, 时间响应更快、表面光栅的衍射效率更高.

## 1 实验

实验中使用的单偶氮苯功能化聚合物 P(MMA-co-GA) 和双偶氮苯功能化聚合物 P(MMA-co-GO13) 样品均由中山大学高分子所提供. 其分子结构如图 1.

薄膜制备采用旋转涂膜法: 将 P(MMA-co-GA)、

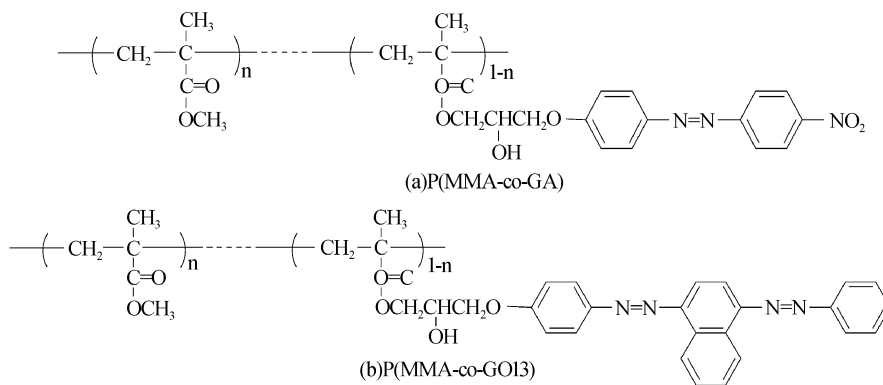


图 1 偶氮苯聚合物分子结构式

Fig. 1 The molecule structure

P(MMA-co-GO13) 分别溶于一定量的 DOX 中, 超声波混合 30 min 后过滤, 在洁净的玻璃片上旋涂少量溶液, 先在干燥器中存放样品 1 昼夜, 然后在 50℃ 下真空干燥 8 h, 最后得到均匀透明的聚合物薄膜, 薄膜厚度约为 10 μm.

选择波长为 532 nm 的半导体激光器作为光源. 实验装置如图 2. 在光路中利用格兰棱镜, 使出射的激光变成线偏振光 P 光, 利用分束镜, 将光束分为强度相等的两束光, 并使两束光到达样品表面的光程相等. 实验中, 为了增加照射到样品表面的光强, 在光束到达样品之前放置一凸透镜, 两束光在样品上的夹角为 22.9°, 在这个角度下, 可以得到尺度较小的光栅<sup>[11]</sup>.

\* 上海应用材料科技合作共同研究计划(0416)资助项目

Tel: 021-54743167 Email: htxu@msn.com

收稿日期: 2004-01-15

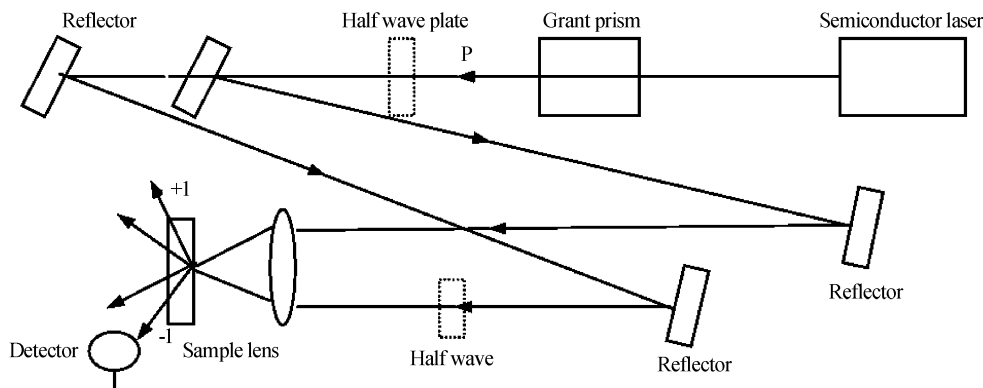


图 2 实验光路图  
Fig. 2 The sketch of the equipment

为了简单起见,探测自衍射信号,也即测量表面光栅对写入光的一级衍射信号.一阶衍射光的强度代表了光栅的强度,通过检测一阶衍射光的强度变化来检测光栅的形成过程.实验中,利用函数记录仪记录一阶衍射信号随时间的变化曲线.通过格兰棱镜后的光束为 P 偏振光,利用两片 1/2 波片,可以控制两束光的偏振方向,分别可作出 P-P, P-S, S-S

的组合,在实验中发现 S-S 光照射样品时并没有明显的变化,所以在本文中不作讨论.只作出 P-P, P-S 光照射样品所产生的反应现象的对比.

## 2 结果及讨论

将单偶氮和双偶氮样品一阶衍射光的  $I-t$  变化曲线进行对比,如图 3.

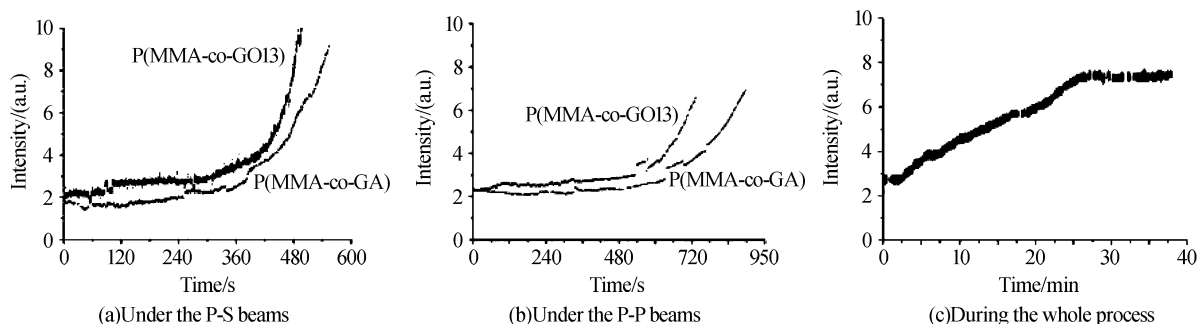
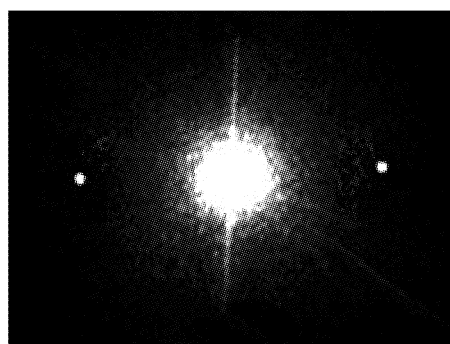


图 3 单偶氮与双偶氮样品一阶衍射光强变化曲线  
Fig. 3 The curve of diffraction intensity

由图 3 可知,经过 P-P 光和 P-S 光的照射后,单偶氮样品和双偶氮样品的一阶衍射光强都首先经历一个平稳的无明显变化的过程,然后在某一时刻突然爆发性上升,光强增强的速度很快,而双偶氮的这一刻要早于单偶氮.而且在整个过程中,双偶氮

样品衍射光的强度及增强速度都要高于单偶氮样品,也即双偶氮薄膜表面的光栅有更大的衍射效率.观察图 3(c),在照射一段时间后,一阶衍射光已经稳定,可知光栅已经形成.经过波长为 633 nm 的氦氖激光探测,得到如图 4 的衍射图样,利用显微拍照



(a)P(MMA-co-GA)

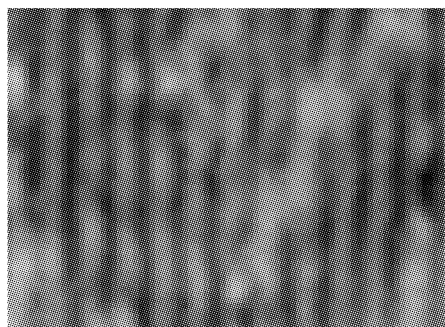


(b)P(MMA-co-GO13)

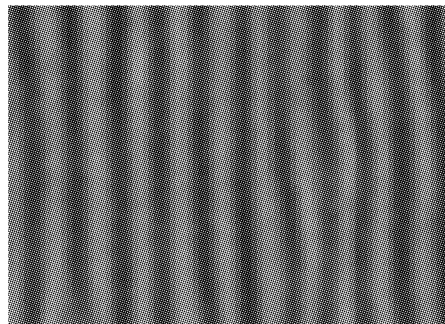
图 4 He-Ne 激光束照射在样品上的衍射图像  
Fig. 4 The photograph of the diffraction pattern of the He-Ne laser beam on the observation plane

的方法分别得到单偶氮和双偶氮薄膜表面如图 5 的显微照片. 经过测量, 得知光栅的周期大约为 0.70  $\mu\text{m}$ , 这个结果符合 S. Bian 的梯度力理论所得到的微结构周期

$$\frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [11]$$



(a)P(MMA-co-GO13)



(b)P(MMA-co-GA)

图 5 聚合物表面微结构照片 ( $\times 400$ )

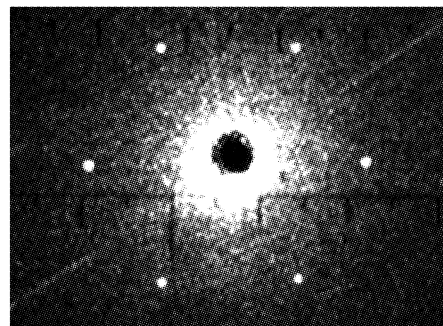
Fig. 5 The photograph of the microstructures polymer films ( $\times 400$ )

而在以上照片中, 发现光栅有变形现象, 这可能是由于聚焦后光强变大, 介质被烧坏; 也可能是由于光漂白效应的作用<sup>[12]</sup>. 其具体原因, 将在以后工作中研究.

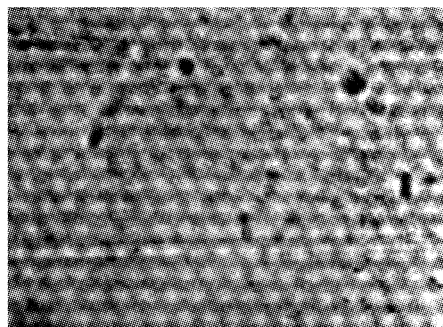
由以上实验可以看出, 双偶氮材料和单偶氮材料一样, 也可以形成表面微结构, 而且响应时间更短, 衍射效率更高. 实验中所用的样品 P(MMA-co-GA)型单偶氮和 P(MMA-co-GO13)型双偶氮从分子结构上看, 主链完全相同, 其差异只存在于生色团, 而其二者的微结构形成过程却有一定的差别, 这恰恰证实了偶氮苯聚合物薄膜表面光致微结构的形成与偶氮生色团有着密切的关系.

本文又利用分步法<sup>[13]</sup>在双偶氮样品上刻写了多种花样微结构, 图 6 为分三步在样品表面“刻写”的三角格子的衍射图样及微结构显微图片. 可见, 在双偶氮样品表面“刻写”多种花样微结构也有很强的可操作性.

国际上已经有很多工作小组对偶氮苯功能化聚合物表面光栅的形成进行了探讨. 虽然他们提出了不同的理论模型来解释这一现象, 但是目前为止还没有一个公认的解释. 目前被广泛认同的主要是



(a)The diffraction pattern of frignonal structure



(b)The microgram of frignonal structure ( $\times 200$ )

图 6 三角格子微结构 He-Ne 激光衍射图样及显微照片  
Fig. 6 The photograph of the diffraction pattern and the microstructures

S. Bian 的光强梯度力模型<sup>[11]</sup>, 而针对 P+S 情况下的偏振干涉, 又有人提出光异构取向场模型对光强梯度力进行了补充<sup>[13]</sup>. 无论是光强场还是取向场都是周期场, 都将在样品中形成周期性的梯度力, 利用偶氮材料光致分子取向改变的特性, 使得分子在宏观上产生移动, 从而形成表面的周期性凹凸结构. 而无论是分子取向改变需要的自由体积, 还是分子宏观移动所需要的空间在正常情况下是无法提供的. 这就要求激光照射样品表面一段时间, 使样品表面温度不断上升, 而在微观上则表现为分子的热运动加剧, 这样两个分子之间将在瞬间产生一个很小的空间, 这个小空间满足了分子异构的自由体积要求, 分子的转动才可以顺利进行; 在分子转动的过程中, 势必会产生相对更大的空间, 这一空间正好满足了分子移动的需要. 这就解释了为什么一阶光强在照射一段时间后才有一个爆发性的增大.

实验发现, 双偶氮材料的这一爆发时刻要比单偶氮材料来的早, 这是由于偶氮苯样品的侧链生色团对主链有驱动能力, 含两个  $N=N$  双键的双偶氮比含一个  $N=N$  双键的单偶氮有更大的分子长宽比, 转动更灵活, 并且双偶氮苯的两个偶氮苯基, 增加了共轭体系的离域性, 在光致异构化过程中发生分子异构变形的速度就会更快<sup>[14]</sup>. 另一方面, 双偶氮分子的极性比单偶氮分子更大, 有更大的偶极距, 受到更大的梯度力, 因此移动速度更快, 更快地形成光栅结构. 不难看出, 这个现象也恰恰证实了梯度

力模型的合理性。

### 3 结论

综上所述,双偶氮聚合物材料表面可以“刻写”表面光栅结构,并可以通过多步操作“刻写”比较复杂的花样表面微结构;而且双偶氮聚合物材料在“刻写”表面光栅结构的过程中比单偶氮聚合物材料的响应时间更快,得到表面光栅的衍射效率也更高。通过进一步研究,有望通过材料表面微结构的“刻写”实现更加快速、高效的光信息存储。

#### 参考文献

- 1 Todorov T, Nikolova L, Tomova N. Polarization holography: a new high-efficiency organic material with reversible photo-induced birefringence. *Appl Opt*, 1984, **23**(23):4309~4312
- 2 Todorov T, Tomova N, Nibolova L. High-sensitivity material with reversible photo-induced anisotropy. *Opt Commun*, 1983, **47**(2):123~126
- 3 Couture J A, Lessard R A. Modulation transfer function measurement for thin layers of azo dyes in PVA matrix used as an optical recording material. *Appl Opt*, 1988, **27**(16):3368~3374
- 4 Bian S, Kumar J, Tripathy S, *et al.* Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films. *Appl Phys*, 1999, **86**(8):4498~4508
- 5 Kim D Y, Li L, Kumar J. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**(10):1166~1168
- 6 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Appl Phys Lett*, 1995, **66**(2):136~139

- 7 王长顺,杨延强,邱勇,等.偶氮苯侧链聚合物液晶薄膜的光致双折射和永久光学性存储研究. *光子学报*, 1998, **27**(10):906~910  
Wang C S, Yang Y Q, Qiu Y, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27**(10):906~910
- 8 冯忠耀,忽满利,马辉,等.偶氮苯共聚 PMMA 薄膜的光致双折射特性研究. *光子学报*, 2004, **33**(8):974~977  
Feng Z Y, Hu M L, Ma H, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(8):974~977
- 9 谢仲辉,黄淳,黄新邦,等.偶氮苯聚合物的光致异构与分子链段的取向效应. *光子学报*, 1998, **27**(8):699~703  
Xie Z H, Huang C, Huang X B, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 1998, **27**(8):699~703
- 10 Huang Y, Sun Z, Ding L, *et al.* A new polymeric material for optical switching. *Appl Phys (B)*, 1999, **68**(2):217~220
- 11 Bian S, Li L, Kumar J. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Appl Phys Lett*, 1998, **73**(13):1817~1819
- 12 Wang C S, Fei H S, Qiu Y, *et al.* Photoinduced birefringence and reversible optical storage in liquid-crystalline azobenzene side-chain polymers. *Appl Phys Lett*, 1999, **74**(1):19~22
- 13 徐宇科,蔡志岗,齐晓玲,等.在聚合物表面刻写方格子的新方法及其理论研究. *光学学报*, 2004, **24**(11):1455~1458  
Xu Y K, Cai Z G, Qi X L, *et al.* *Acta Optical Sinica*, 2004, **24**(11):1455~1458
- 14 Meng X, Natansohn A, Rochon P. Azo polymers for reversible optical storage: 13. Photoorientation of rigid side groups containing two azo bonds. *Polymer*, 1997, **38**(11):2677~2682

## A Study of the Writing Microstructures on the Surface of Azobenzene Polymers

Xu Hongtao<sup>1,2</sup>, Cai Zhigang<sup>2</sup>, Wang Changshun<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Optics and Photonics, Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

<sup>2</sup> The state key laboratory of optoelectronic materials and technologies, Zhongshan University, Guangzhou 510275

Received date: 2005-01-15

**Abstract** Based on photoisomerizations and photoinduced alignments of an amorphous copolymer containing azobenzene groups, the writing process of the surface microstructures was studied. Some pattern structures were written on the sample surface by irradiation with two coherent laser beams. The forming mechanism and the polarization selectivity of the microstructure on the polymer surface was discussed by contrasting the phenomenons of azobenzene and di-azobenzene during the experiment.

**Keywords** Nonlinear optics; Di-azobenzene polymer; Surface microstructure; Photoisomerization; Photoinduced alignment



**Xu Hongtao** was born in Huinan, Jilin Province. He received his bachelor degree in Department of Physics of Zhongshan University in 2004. Now he is studying for his master degree in Shanghai Jiaotong University. He is engaged in the research of the nonlinear optics in organic polymers and optical storage.