

文章编号 1674-2915(2011)01-0082-04

皮秒激光透射率法表征高分子薄膜 双光子吸收截面

苏少昌^{1,2}, 王希军¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130031;
2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 为了有效地测量有机薄膜的双光子吸收截面, 针对较薄有机薄膜(约 60 μm) 和有限激发光源功率, 提出了基于非线性透射率测量法的皮秒激光脉冲激发等效多层膜非线性透射率法来实现双光子吸收截面的测量。首先在 PC 材料基板上旋涂偶氮染料薄膜, 将带有偶氮薄膜的 PC 基板剪切成小块(20 mm \times 20 mm), 并将 5 块叠加起来作为测量样品, 然后采用 LD 泵浦的 Nd:YVO₄ 皮秒锁模激光器(脉冲宽度为 20 ps、重复频率为 56.8 MHz、输出波长为 1 064 nm) 激发样品。在实验中, 通过测量样品的非线性透射率, 拟合偶氮样品的透射率曲线, 最终得到了双光子吸收截面(634.2 GM)。与其他测量方法相比, 此方法简单、有效。

关键词: 高分子薄膜; 双光子吸收截面; 非线性透射率法; 皮秒激光

中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

Measurement of TPA cross-section of organic material films based on picosecond laser nonlinear transmittance method

SU Shao-chang^{1,2}, WANG Xi-jun¹

(1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,*
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract: In order to measure the Two Photon Absorption (TPA) cross section of organic material films, a new approach to measure the TPA cross section of a azo dye film based on the nonlinear transmission methods by a low power picosecond Nd:YVO₄ laser was presented. Firstly, a multi-layered equivalent film sample (5 layers, 20 mm \times 20 mm) with the same thickness for each layer was prepared. The film from an azo dye material was spun and coated on a large PC substrate and then it was cut into 20 mm \times 20 mm clips. Furthermore, a mode-locked Nd:YVO₄ picosecond laser (1 064 nm, 56.8 MHz, 20 ps) was chosen as the pump source to excite the sample. Finally, the nonlinear transmittance of the five-equivalent layer film was measured and the curve of

收稿日期: 2010-08-17; 修订日期: 2010-10-25

基金项目: 应用光学国家重点实验室应用光学基金资助项目 (DA04Q05)

the experimental data was fitted. Obtained result shows the value of the TPA cross section of this dye molecule is 634.2 GM. Compared with other methods, this experimental scheme is very simple and valid.

Key words: organic material film; Two Photon Absorption (TPA) cross-section; nonlinear transmittance method; picosecond laser

1 引言

有机双光子材料在三维光存储^[1,2]、三维微加工^[3,4]、双光子荧光显微术^[5-7]、双光子上转换激光^[8-10]、光限幅^[11-13]以及光动力学治疗术^[14,15]等高科技领域中具有诱人的应用前景,受到国内外研究者的高度重视。双光子吸收截面是衡量材料双光子吸收能力的物理参数,为了准确地测量材料的双光子吸收截面,在过去的几十年中,多种测量双光子吸收截面的方法陆续得到了发展,其中包括非线性透过率法,Z扫描技术,双光子诱导荧光法等^[16-18]。

非线性透过率法是直接测量透射光强随入射光强的变化情况而得出双光子吸收截面的一种方法。本文基于非线性透过率法,用皮秒激光器对双光子材料薄膜进行了实验研究,该项研究以往未见有公开的报道。

2 测量原理

实验中采用非线性透过率法^[19]对实验样品进行测量,透过率与双光子系数的关系为:

$$T_N = \frac{\ln(1 + \beta I l)}{\beta I l}, \quad (1)$$

式中, T_N 为透过率, β 为双光子吸收系数, l 为薄膜厚度, I 为入射光强。如果介质的分子数密度为 N ,则可得双光子吸收系数 β 与双光子吸收截面值 δ 的关系为:

$$h\nu\beta = \delta N, \quad (2)$$

式中, h 为普朗克常数; ν 为入射光频率; N 为样品的分子数密度。

为了测量偶氮染料的双光子吸收截面,在实验中必须发生明显的双光子吸收现象。由双光子吸收理论可以知道,要发生明显的双光子吸收有两种途径,一种是增大入射光强;另一种是增加入

射光在样品中的通光长度,增加薄膜厚度。由于实验条件限制,增加入射光强和增加单层膜的厚度在现阶段很难实现,于是本文考虑用多层膜叠加法增加膜厚,即在大的PC基底上旋涂偶氮染料薄膜,然后切割为等大的小片,再把5片叠加起来两端夹紧作为实验中测量样品。测试中必须考虑各界面的反射效应。

如图1所示,假定在空气中测量样品,则界面1两边介质为空气与待测样品,界面2两边介质为样品与基底,界面3两边为基底与空气。设空气、样品、基底的折射率分别为 n_0, n_1, n_2 ,则由菲涅耳定理可得,当光正入射时各界面的反射率分别为:

$$\rho_1 = \left(\frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0}\right)^2, \quad (3)$$

$$\rho_2 = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right)^2, \quad (4)$$

$$\rho_3 = \left(\frac{n_0 - n_2}{n_0 + n_2}\right)^2. \quad (5)$$

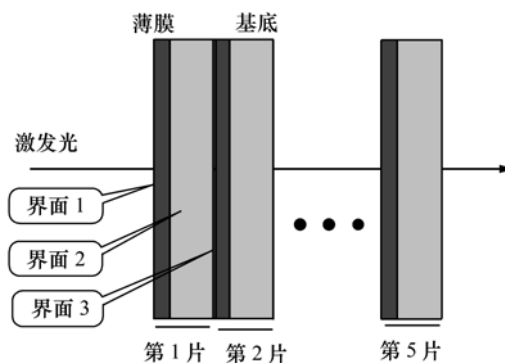


图1 多层膜叠加模型图

Fig.1 Multi-layered equivalent film

经过5层叠加膜后由界面反射效应引起的透过率为:

$$T' = (1 - \rho_1)^5 (1 - \rho_2)^5 (1 - \rho_3)^5. \quad (6)$$

如果入射到第一界面的激发光强度为 I ,则 $T' \times I$ 即可作为测量多层膜样品非线性透过率时

的入射光强。通过改变光强,测量一系列功率值 P 和透过率 T ,然后通过式(1)进行曲线拟合,可以求得非线性吸收系数 β ,进一步得到双光子吸收截面 δ 。

3 薄膜制备

按 0.1 mol/L 配制偶氮染料 (Azo Dye) 丙酮溶液,制作膜片时首先要对 PC 衬底进行清洗,基底为特制的 PC 料(折射率为 1.59,对 1 064 nm 高透,线性吸收仅为 $1.3 \times 10.6/\mu\text{m}$),厚度为 1.0 mm,步骤如下:

- (1)用去离子水超声 30 min;
- (2)用乙醇超声 30 min;
- (3)用去离子水超声 30 min;
- (4)用异丙醇超声 30 min;
- (5)用去离子水超声 30 min;
- (6)用丙酮超声 30 min;
- (7)通风橱内烘干。

在旋涂之前需要先将配制好的染料溶液经过搅拌和微孔过滤器过滤并用超声使之均匀。然后将洗净的基片吸附在甩膜机上,用针筒抽取部分溶液,均匀而缓慢地滴在衬底上,以溶液布满基片为宜。溶液刚滴在基底上时可能会有气泡,此时应先将其静置几分钟,待气泡消失,再设置好转速时间,通过基底的高速旋转,得到高分子薄膜。然后在 60 °C 通风橱烘干 10 min,置入 80 °C 真空烘箱 24 h。最后选择在 150 °C 氮气流条件下恒温处理 25 min,进一步去除溶剂。制膜条件为:转速 2.2 kr/min,旋涂时间 12 s。

采用法国 Jobin Yvon 公司生产的变角度宽光谱椭圆偏振光谱仪 (UVISEL,入射角 55 ~ 80° 可调)对膜厚及其折射率进行测量,测得薄膜样品厚度为 60 μm ,折射率为 1.329。测量发现薄膜表面没有明显的颗粒,均匀性良好。由配制偶氮染料 (Azo Dye) 的浓度为 0.1 mol/L,可得薄膜的分子数密度为 $6.022 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 。

参考文献:

- [1] PARTENOPOULOS D A,RENTZEPIS P M. 3-Dimensional optical storage memory[J]. *Science*,1989,245:843-845.

4 实验结果

图 2 给出了偶氮染料的实验测试数据及拟合曲线,其中取空气的折射率 n_0 、样品的折射率 n_1 和基底的折射率 n_2 分别为 1.0,1.32 和 1.59。最后拟合得到偶氮染料的双光子吸收系数 β 值为 2.04 (cm/GW),对应的双光子吸收截面 δ 值为 634.2 GM。

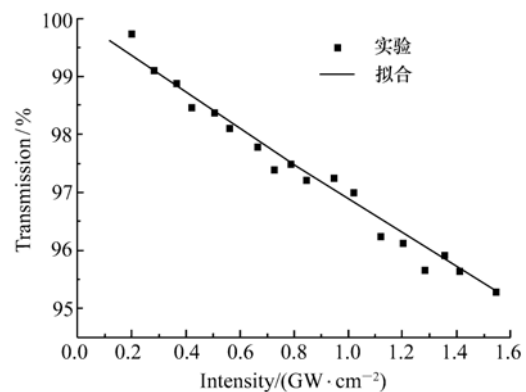


图 2 偶氮透过率曲线

Fig. 2 Transmittance of azo dye films

5 结论

对双光子诱导透射率进行研究并提出了一种新颖的处理方法,该方法不仅能对溶液进行测量,还可以对薄膜,尤其是可对多层膜叠加进行测量。与其它双光子吸收截面的测试方法如诱导荧光法及 Z 扫描法相比较,双光子诱导透射率法具有测试装置简单,数据处理相对容易,测试中不需要知道样品的荧光量子产率等优点,其缺点是难以排除其它非线性效应带来的影响。不过,就目前而言,任何一种双光子吸收截面的表征方法的准确度都在一个数量级以内,因此“界面反射效应排除法”对估测样品截面量级而言是可行的。

- [2] CUMPSTON B H, ANANTHAVEL S P, BARLOW S, *et al.*. Two-photon polymerization initiators for three dimensional optical data storage and microfabrication[J]. *Nature*, 1999, 398:51-54.
- [3] ZHOU W, KUEBLER S M, BRAUN K L, *et al.*. An efficient two-photon generated photoacid applied to positive tone 3D microfabrication[J]. *Science*, 2002, 296:1106-1109.
- [4] XING J F, DONG X Z, KAWATA S, *et al.*. Improving spatial resolution of two-photon microfabrication by using photoinitiator with high initiating efficiency[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90:131106.
- [5] DENK W, STRICKLER J H, WEBB W W. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy[J]. *Science*, 1990, 248:73-76.
- [6] BELFIELD K D, BONDAR M V, HERNANDEZ F E, *et al.*. Two-photon absorption cross section determination for fluorene derivatives: analysis of the methodology and elucidation of the origin of the absorption processes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111:12723-12729.
- [7] PHAN T G, BULLEN A. Practical intravital two-photon microscopy for immunological research: faster, brighter, deeper[J]. *Immunology and Cell Biology*, 2010, 88:438-444.
- [8] KOHLER R H, CAO J, ZIPFEL W R, *et al.*. Exchange of protein molecules through connections between higher plant plastids[J]. *Science*, 1997, 276:2039-2042.
- [9] HE G S, YUAN L, CUI Y, *et al.*. Studies of two-photon pumped frequency-upconverted lasing properties of a new dye material[J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, 81:2529-2537.
- [10] HE G S, ZHAO C F, BHAWALKAR J D, *et al.*. Two-photon pumped cavity lasing in novel dye doped bulk matrix rods[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67:3703-3705.
- [11] SPANGLER C W. Recent development in the design of organic materials for optical limiting[J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9:2013-2020.
- [12] MOREL Y, IBANEZ A, ANDRAUD C, *et al.*. Nonlinear absorption spectra of transparent organic crystals for optical limiting applications at visible wavelengths[J]. *Synthetic Metals*, 2000, 115:265-268.
- [13] MIAH M I. Stimulated photoluminescence and optical limiting in CdI₂[J]. *Optical Materials*, 2002, 20(4):279-282.
- [14] ISHII K, SHIINE M, HOSHINO S I, *et al.*. Control of photobleaching in photodynamic therapy using the photodecarbonylation reaction of ruthenium phthalocyanine complexes via stepwise two-photon excitation[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112:3138-3143.
- [15] ZHUO SH M, CHEM J X, JIANG X SH, *et al.*. Extracting diagnostic stromal organization features based on intrinsic two-photon excited fluorescence and second-harmonic generation signals[J]. *J. Biomed. Opt.*, 2009, 14(2):020503.
- [16] TWAROWSKI A J, KLIGER D S. Multiphoton absorption spectra using thermal blooming[J]. *Chem. Phys.*, 1977, 20:259-264.
- [17] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T, *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, 26:760-769.
- [18] HERMANN J P, DUCUING J. Absolute measurement of two-photon cross sections[J]. *Phys. Rev. A*, 1972, 5:2557-2568.
- [19] BOGGESS T F, BOHNERT K M, MANSOUR K, *et al.*. Simultaneous measurement of the two-photon coefficient and free-carrier cross section above the bandgap of crystalline silicon[J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1986, 22:360-368.

作者简介:苏少昌(1978—),男,河北人,博士研究生,主要从事大功率固体激光器的研究。E-mail:susc403@163.com
王希军(1963—),男,吉林人,研究员,博士后,博士生导师,主要从事大功率固体激光器及其相关技术的研究。
E-mail:xjwang@ciomp.ac.cn