

文章编号:1007-2780(2016)02-0131-07

偶氮掺杂液晶中热致光学非线性的测量

周鹏程, 李 燕, 陈超平, 李 潇, 刘澍鑫,

袁亚超, 荣 娜, 黄帅佳, 王科宇, 苏翼凯*

(上海交通大学 电子工程系, 上海 200240)

摘要:偶氮掺杂液晶具有非常强的三阶光学非线性,其非线性机理包括光致热效应等多种物理机理。为了测量偶氮掺杂液晶三阶光学非线性,本文采用非线性干涉法,定量测量了波长 632.8 nm 下,光强变化所引起的折射率改变。为了测量得到热效应对掺杂液晶非线性的贡献,我们提出了温度等效法,通过在暗室中加热掺杂液晶样品产生与光照时相同的温度变化,模拟出等效的热效应,从而将热效应从多种非线性机理中单独区分出来;通过测量此时的折射率改变,以及对应的温度和光强变化,得到了热效应导致的光学非线性。为了提高非线性干涉方法的灵敏度和消除环境震动带来的误差,本文采用了双路干涉的方法,使得测量精确性大为提高。测量结果表明:在波长 632.8 nm 下,掺杂液晶三阶非线性系数 n_2 为 $0.268 \text{ cm}^2/\text{W}$,其中热效应的贡献为 $0.091 \text{ cm}^2/\text{W}$ 。

关 键 词:三阶非线性效应;偶氮掺杂液晶;热效应;温度等效法;双路干涉法

中图分类号:O437 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20163102.0131

Measurement of optical nonlinearity originating from photo-induced thermal effect for azo-dye-doped liquid crystal

ZHOU Peng-cheng, LI Yan, CHEN Chao-ping, LI Xiao, LIU Shu-xin,
YUAN Ya-chao, RONG Na, HUANG Shuai-jia, WANG Ke-yu, SU Yi-kai**(Department of Electronic Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)*

Abstract: The azo-dye-doped liquid crystals (ADDLCs) have strong third-order optical nonlinearity, which arises from multiple nonlinear mechanisms, including photo-induced thermal effect and isomerization effect, etc. In this paper, in order to obtain the value of third-order optical nonlinearity in ADDLCs, we use a method of nonlinear interferometry to measure the change of refractive index at the wavelength 632.8 nm, deriving from intensity's change. A temperature equivalent method is proposed to quantitatively measure the contribution of thermal effect to the third-order optical nonlinearity, which simulates equivalent thermal effect through heating the ADDLC sample and producing the same temperature change as the irradiation light induces. Through this method, the thermal effect can

收稿日期:2015-07-20; **修订日期:**2015-08-12.

基金项目:973 项目(No. 2013CB328804);国家自然科学基金(No. 61307028; No. 61405114);上海市科委基金项目(No. 13ZR1420000; No. 14ZR1422300)

Supported by National Basic Research Program of China(No. 2013CB328804); National Natural Science Foundation of China(No. 61307028; No. 61405114); Shanghai Committee of Science and Technology(No. 13ZR1420000; No. 14ZR1422300)

* 通信联系人, E-mail: yikaisu@sjtu.edu.cn

be distinguished from multiple nonlinear effects. By measuring the change of refractive index and the corresponding temperature and intensity changes, we have obtained the value of third-order optical nonlinearity originating from thermal effect. Besides, a double-beam interferometry is used to improve the accuracy of measurement and eliminate the error from environmental shock, which increases the accuracy substantially. The measurement results show that, at the wavelength 632.8 nm, the third-order optical nonlinear coefficient n_2 of DR1-doped LC is $0.268 \text{ cm}^2/\text{W}$, to which the contribution of thermal effect is $0.091 \text{ cm}^2/\text{W}$.

Key words: third-order optical nonlinearity; azo-dye-doped liquid crystal; thermal effect; temperature equivalent method; double-beam interferometry

1 引言

全息显示能够完美再现自然界中的光波信息,满足人眼所需的全部视觉信息,产生如同来自于真实自然场景的立体视觉,被公认为极具发展前景的 3D 显示技术^[1-2]。近来,动态可刷新的全息显示技术成为显示领域的热点,倍受产业界和学界的关注。基于硅基液晶(Lcos^[3]或数字微镜(DMD)^[4]等电光调制技术的动态全息显示由于技术条件的限制,目前成本较高,而显示尺寸和可视角度非常小,难以满足实际的工程和商业使用^[5]。为改善动态全息显示的性能,以亚利桑那大学的 Blanche 等人为代表的研究者^[6-7]提出基于光光调制方式,采用可刷新的光折变材料记录全息图,实现了大尺寸、低成本、动态可刷新的全息显示,因此受到了全球学术界的广泛关注。对于光光调制的动态全息显示^[6-10],其性能很大程度上由所用的光折变材料决定。Blanche 等人采用的聚合物光折变材料的图像写入和擦除时间较大,使其显示系统的图像刷新速度仅为 0.5 Hz ,不足以满足实际应用的需要。

向列液晶是最为广泛使用的光学材料之一,它对电场和光场都有着敏锐的响应。在向列液晶中掺杂偶氮等材料,能够极大地增强液晶对光场的响应,使得其成为光学非线性最高的光折变材料之一^[11]。同时,偶氮掺杂液晶还具备良好的时间响应性质,是适用于动态全息显示光折变材料之一。在之前的工作中,我们基于偶氮掺杂液晶,搭建了动态全息显示系统,能够实现视频速率的图像刷新^[9]。

偶氮掺杂液晶是基于光学非线性效应将全息图写入,光学非线性^[12-13]特性决定了全息显示的

显示效果。由于向列液晶的反演对称性,偶氮掺杂液晶的二阶非线性效应可以忽略^[14-15],因此,其主要的光学非线性效应是类克尔效应的三阶非线性效应^[15],其折射率的变化 Δn 与照射光强 I 的变化成线性关系^[15]:

$$\Delta n = n_2 I, \quad (1)$$

其中: n_2 是三阶非线性折射率(下文中简称非线性折射率)。为了测量 n_2 ,研究者们提出了许多测量方法,诸如非线性干涉法^[16],Z 扫描^[17],简并四波混频^[18]等。

然而偶氮掺杂液晶的光学非线性形成机理非常复杂,主要的机理包括光致热效应,光致异构效应,空间电荷场效应等等。光致热效应^[19]是照射光被偶氮分子吸收,转化为热能,引起液晶的温度升高,使得液晶有序度参数变小,最后导致液晶折射率发生变化。光致异构效应^[20]是在照射光照下,偶氮分子的形态发生变化,发生“反式→顺式”的转变,其分子取向发生变化,并带动了液晶分子的取向发生变化,导致液晶取向变化和液晶有序度参数变化,使得液晶折射率发生变化。而空间电荷场效应^[21-22]是指在外加电场时,照射光引起掺杂液晶电荷重新排布,产生空间电荷场,空间电荷场与外加电场一起改变液晶取向,从而改变液晶折射率。这些非线性效应都是通过改变液晶分子取向或晶格有序程度,改变液晶的折射率,在物理过程中常常纠缠在一起,难以分辨,这阻碍了对掺杂液晶非线性机理规律的探索和对掺杂液晶的实际应用。

Andrade 等人^[19]用时间分辨型 Z 扫描法研究了离子掺杂晶体中的瞬态热致非线性,通过热致非线性的响应时间特性,在时域上区分了热效应和粒子数透镜效应对非线性折射率的贡献。但是在偶氮掺杂液晶中,热效应和异构效应响应时

间非常接近,时间分辨方法并不适用。Fuh 等人^[23]采用双光子 Z 扫描方法,通过施加额外的绿光并改变绿光光强来观察偶氮掺杂液晶红光下的非线性变化,定性分辨了红光下热效应和异构效应对非线性的贡献,但是并无量化测量。总的来说,区分偶氮掺杂液晶中各种非线性效应,并定量测量各种效应对非线性的贡献是该领域的难题,目前并无完全有效的解决方案。

本文工作中,我们提出了一种温度等效方法,可以将无外加电压下偶氮掺杂液晶的热效应从其它非线性机理中区分出来,并定量测量热效应对非线性折射率的贡献。光致热效应的过程是光照引起温度变化,从而导致了折射率变化。我们在暗室下加热偶氮掺杂液晶,产生与光致热效应相同的温度变化,即可模拟出等效的光致热效应。测量此暗室下的折射率变化,结合相应的温度变化和光强变化,即可得到热效应对非线性折射率的贡献。由于偶氮掺杂液晶对蓝绿光波段激光具有极强的吸收,而在红光波段有较强的透过率,我们仅测量了 632.8 nm 下的折射率变化和相应的 n_2 。在实验中,为了提高测量准确度,我们采用双路干涉仪^[24],使得最终折射率变化的灵敏度达到 0.001。

我们对 disperse red 1(DR1)掺杂 5CB 液晶样品进行测量,针对 632.8 nm 波长,得到 $n_2 = 0.268 \text{ cm}^2/\text{W}$,其中热效应的贡献是 $0.091 \text{ cm}^2/\text{W}$,表明该材料是一种超高非线性材料,而热效应是其重要非线性效应之一。我们提出的测量方法,能够准确测量光学非线性折射率,并有效分辨掺杂液晶中热效应对光学非线性的贡献,有助于探索掺杂液晶中光学非线性机理过程和规律。

2 实验

2.1 偶氮掺杂液晶样品的制备

实验中所用样品材料是在向列液晶 5CB 掺入偶氮 DR1 的液体混合物,掺杂浓度为 5CB : DR1=100 : 1。混合物需搅拌 12 h,然后用 $0.2 \mu\text{m}$ 的小孔过滤,最后在室温下通过毛细管注入到液晶盒中。液晶盒的盒厚 $d=9 \mu\text{m}$,采用反平行配向。

2.2 用于测量非线性折射率的双路干涉仪

实验过程中,我们采用非线性干涉法测量非

线性折射率 n_2 。非线性干涉法由印度理工学院 Vedula 等人提出,该方法通过观察被测样品在干涉仪中产生的干涉条纹的移动来测量折射率改变 Δn ,并通过式(1)计算非线性折射率。该方法原理简单,实验光路易于搭建,但是测量的稳定性和准确性差,易于受到环境的震动的干扰。

我们采用的双路干涉仪^[24],可以消除环境震动带来的误差,提高测量的准确度。双路干涉仪的装置示意图如图 1 所示,其由两路平行的干涉光束组成,两路光束的光路几乎完全相同,因此受到环境震动相同并且完全同步。其中一路通过样品,测量样品非线性折射率,为样品光束;而另一路不通过,为参考光束。使用 CCD 拍摄干涉条纹,得到两组干涉条纹。由于样品折射率变化和环境震动,两组条纹会发生移动,其中样品条纹移动包含了样品折射率变化和环境震动因素,而参考条纹只包含环境震动因素,两组条纹的相对移动则精确表征了样品折射率变化。

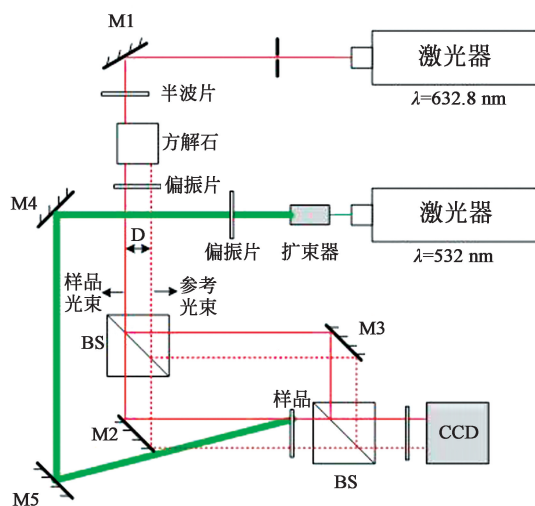


图1 双路干涉仪装置示意图

Fig. 1 Schematic of two-beam interferometer

实验过程中,干涉光束采用 He-Ne 激光器 ($\lambda=632.8 \text{ nm}$),干涉光束通过一个方解石晶体分束成两束相互平行的光束,相互距离 $D=4 \text{ mm}$ 。照射光波长 $\lambda=532 \text{ nm}$,经扩束准直后照射样品,其半径约 2 mm 。照射光和干涉光的偏振方向都平行于液晶盒的配向方向。

2.3 温度等效法测量热效应

光致热效应的物理过程是光照导致温度变化,从而引发样品折射率变化,其关键的外在表征

是温度。我们用在暗室里用热台均匀加热样品，产生与激光照射样品时同样的温度变化，则此时的热效应等效于光照时的热效应，两者热效应导致的折射率变化是相等的。测量暗室下的折射率变化，即是光照情况下热效应引起的折射率变化。

在不施加外加电场时，偶氮掺杂液晶中，空间电荷场效应可以忽略，此时主要的非线性效应是异构和热效应。如图 2 (a) 所示，在光强 I 照射下，一方面导致热效应，产生温度变化 ΔT ，分子热运动加剧，导致液晶分子排布失序，有序度参数变小，产生折射率变化 Δn_T ；另一方面引发异构效应(isomerization)，偶氮分子吸收光能，发生反式 $\rightarrow$ 顺式的形态转变，其分子取向发生变化，带动液晶分子取向变化，打乱液晶排布，使得有序度参数变化，导致折射率变化 Δn_i 。总的折射率变化 $\Delta n = \Delta n_T + \Delta n_i$ ，可以由图 1 所示的双路干涉仪测得。

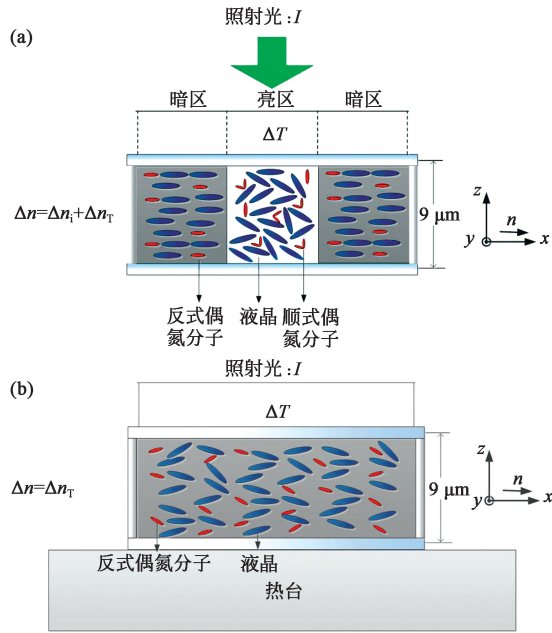


图 2 温度等效法测量光致热效应，(a)在光照下，光致热效应与异构共同导致折射率变化，(b)在暗室里，热效应单独引起折射率变化，且等效于(a)中的光致热效应

Fig. 2 Measurement of photo-induced thermal effect using temperature equivalent method, (a) under the irradiation of laser, the photo-induced thermal effect and isomerization effect lead to the change of refractive index together, (b) in dark room, the thermal effect which is equivalent to the photo-induced thermal effect in (a), leads to the change of refractive index alone

如图 2 (b)所示，在暗室下，我们使用热台加热样品，产生与光照时同样的温度变化 ΔT 。此时仅存在热效应，且等效于光照时的热效应，非线性折射率变化为 Δn_T ，同样可以由双路干涉仪测得，这样我们就得到了图 2(a)所示的光致热效应所引起的非线性折射率变化。

在图 2 (a)中不同的光强 I 照射会引起不同的温度变化， I 和 ΔT 一一对应。如果测量得到 I 和 ΔT 的对应关系 $\Delta T(I)$ ，我们再根据图 2 测量得到的 Δn_T 和 ΔT 的关系 $\Delta n_T(\Delta T)$ ，即得到热效应导致的折射率-光强依赖关系 $\Delta n_T(I)$ ，和对应的非线性折射率 n_2 。

为测量图 2(a)中的 $\Delta T(I)$ 关系，我们需要在不同光强下 I 测量温度变化。但是光照射液晶盒时，液晶盒内外存在温差，难以精确得到掺杂液晶样品的温度。我们提出清亮点定标法来测量掺杂液晶的温度变化 ΔT 。当样品处于清亮点 T_c 时，双路干涉仪测得的样品条纹是模糊的，而在其它温度时都是清晰的。根据这一特性，首先我们在暗室里测量掺杂液晶的清亮点温度 T_c 。之后，我们使用热台控制样品的初始温度 T_0 ，再施加照射光，逐渐增加光强，使得样品达到清亮点 T_c ，记录此时的光强 I 。在这过程中，温度变化为 $\Delta T = T_c - T_0$ 。不同初始温度下，测量对应的光强，即可得到 $\Delta T(I)$ 曲线。

3 结果与讨论

3.1 偶氮掺杂液晶的非线性折射率 n_2

在双路干涉仪中，我们调节照射光的功率，改变照射光光强 I ，通过观测条纹的变化来测量折射率改变，从而得到非线性折射率。CCD 拍摄得到的条纹如图 3 所示，参考条纹和样品条纹的相对距离 L 的变化表征了样品折射率的变化。

我们采用 matlab 对条纹图片进行图像处理，得到条纹灰阶的横向分布，如图 4 所示。在图 4 中测量条纹观测两组对应峰值的横向距离，可以得到 L 的值(所占据像素数)；观测相邻条纹间距得到一个条纹宽度 p 。

折射率变化 Δn 与条纹移动 ΔL 的关系如下：

$$\Delta n = \frac{\lambda \Delta L}{dp}, \tag{2}$$

式中： $\lambda = 632.8\ \text{nm}$ 为干涉光波长， $d = 9\ \mu\text{m}$ 是液

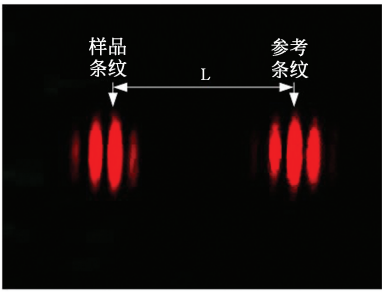


图 3 CCD 拍摄得到的条纹

Fig. 3 Interference pattern taken by CCD

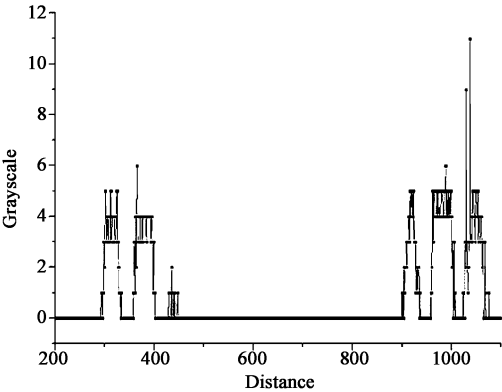


图 4 条纹灰阶的横向分布

Fig. 4 Gray-scale distribution of the pattern along horizontal direction

晶盒厚,由公式(2)和(1),可以得到折射率与光强之间的关系,由图 5 可得,非线性折射率为 $0.268 \text{ cm}^2/\text{W}$,这与文献[11]的数据一致。

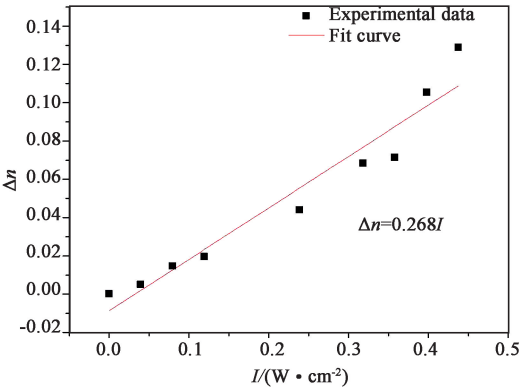


图 5 DR1 掺杂液晶的折射率对光强的依赖关系

Fig. 5 Dependence of refractive index on light intensity for DR1-doped LC

本文中测量得到 n_2 比较大,表明偶氮掺杂液晶是一种超高非线性材料。本文中采用的液晶是

5CB,其清亮点非常低,仅有 $35\text{ }^\circ\text{C}$,这是 n_2 比较大的原因之一。

3.2 光致热效应对 n_2 的贡献

我们在暗室下,通过观察条纹是否模糊,测得清亮点温度为 $33.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。随后,通过上述的清亮点定标法,测得 $\Delta T(I)$ 曲线,如图 6 所示。由图 6 我们可以得到: $\Delta T = 12.77I$, (ΔT 与 I 单位分别为 $^\circ\text{C}$ 和 W/cm^2)。

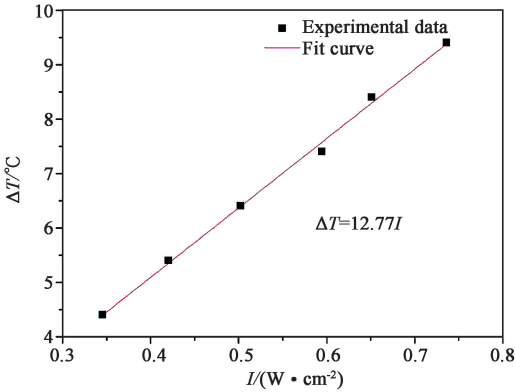


图 6 $\Delta T(I)$ 关系曲线

Fig. 6 $\Delta T(I)$ curve

在暗室下,我们加热样品,产生与光致热效应等效的热效应。使用双路干涉仪测量不同温度变化下的折射率变化,结合 $\Delta T(I)$ 曲线,我们得到热效应引起的折射率变化与等效光强之间的关系,如图 7 所示, ΔT 是实测的温度变化,光强 I 是根据 $\Delta T(I)$ 曲线计算得到的等效光强。由图 7 得到在偶氮掺杂液晶中光致热效应对三阶非线性折射率 n_2 的贡献为 $0.091 \text{ cm}^2/\text{W}$ 。这表明,热效

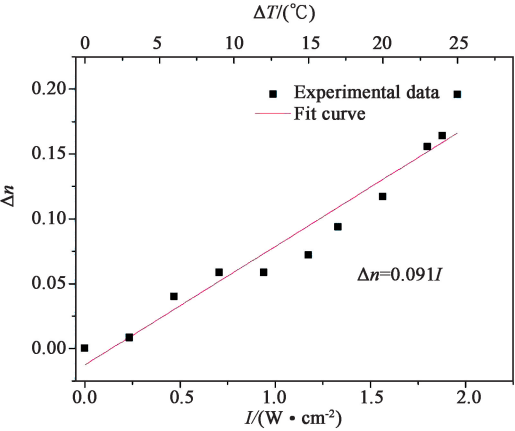


图 7 热效应引起的折射率变化与等效光强的关系曲线

Fig. 7 Dependence of refractive index on equivalent light intensity, originating from thermal effect

应在 DR1 掺杂液晶中占据重要作用,但并不是最主要的非线性机理。

4 结 论

本文采用准确度较高的双路干涉仪,对 DR1 掺杂 5CB 液晶在 632.8 nm 波长下的三阶非线性折射率 n_2 进行了测量,折射率测量灵敏度达到 0.001,

得到 $n_2 = 0.268 \text{ cm}^2/\text{W}$ 。我们提出了温度等效方法,区分并定量测量了光致热效应对 DR1 掺杂液晶中非线性效应的作用,其对 n_2 的贡献为 $0.091 \text{ cm}^2/\text{W}$ 。实验结果表明,DR1 掺杂 5CB 液晶具有很高的非线性,热效应是其重要的非线性机理,而非光致异构效应。所提出的温度等效方法实验简单易行,并且可以用于其它掺杂液晶材料中热效应的区分与测量。

参 考 文 献:

- [1] REICHELT S, HÄUSSLER R, FÜTTERER G, *et al.* Depth cues in human visual perception and their realization in 3D displays[C]. *Proc. SPIE 7690, Three-Dimensional Imaging, Visualization, and Display 2010 and Display Technologies and Applications for Defense, Security, and Avionics IV*, 76900B, Orlando, Florida: SPIE, 2010.
- [2] GENG J. Three-dimensional display technologies [J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2013(5): 456-535.
- [3] OSTEN S, KRÜGER S, STEINHOFF A. Spatial light modulators based on reflective micro-displays (auf reflektiven mikrodisplays basierende SMLs (spatial light modulators)) [J]. *tm-Technisches Messen*, 2006, 73(3): 149-156.
- [4] HUEBSCHMAN M, MUNJULURI B, GARNER H. Dynamic holographic 3-D image projection[J]. *Optics Express*, 2003, 11(5): 437-445.
- [5] SMALLEY D E, SMITHWICK Q Y J, BOVE V M, *et al.* Anisotropic leaky-mode modulator for holographic video displays[J]. *Nature*, 2013, 498(7454): 313-317.
- [6] TAY S, BLANCHE P A, VOORAKARANAM R, *et al.* An updatable holographic three-dimensional display[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 694-698.
- [7] BLANCHE P A, BABLUMIAN A, VOORAKARANAM R, *et al.* Holographic three-dimensional telepresence using large-area photorefractive polymer[J]. *Nature*, 2010, 468(7320): 80-83.
- [8] TSUTSUMI N, KINASHI K, NONOMURA A, *et al.* Quickly updatable hologram images using poly(N-vinyl carbazole) (PVCz) photorefractive polymer composite[J]. *Materials*, 2012(5): 1477-1486.
- [9] LI X, CHEN C P, GAO H Y, *et al.* Video-rate holographic display using azo-dye-doped liquid crystal[J]. *Journal of Display Technology*, 2014, 10(6): 438-443.
- [10] LI X, CHEN C P, LI Y, *et al.* 51.1: Real-time holographic display using quantum dot doped liquid crystal[C]. *SID Symposium Digest of Technical Papers, San Diego, CA: Wiley-Blackwell*, 2014: 736-738.
- [11] KHOO I C. Nonlinear optics of liquid crystalline materials[J]. *Physics Reports*, 2009, 471(5/6): 221-267.
- [12] 于凤梅,郭康贤,王克强. Morse 势阱中线性和三阶非线性光折射率的变化[J]. *发光学报*, 2006, 26(5): 569-574.
YU F M, GUO K X, WANG K Q. Linear and third-order nonlinear change in the index of refraction in morse quantum well[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2005, 26(5): 569-574. (in Chinese)
- [13] 郑金枯,郑著宏. CdSe/ZnSe 自组装量子点中非线性系数随着温度的规律性变化[J]. *发光学报*, 2010, 31(6): 836-841.
ZHENG J J, ZHENG Z H. An inerratic variation of nonlinear coefficient with temperature in cdse/znse self-assembled quantum dots[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, 31(6): 836-841. (in Chinese)
- [14] JANA S, KONAR S. Induced focusing of two laser beams in cubic quintic nonlinear media [J]. *Physica Scripta*, 2004, 70(6): 354-360.
- [15] BOYD R W. *Nonlinear Optics*[M]. New York: Academic Press, 2003.
- [16] VEDUTA A P, KIRSANOV B P. Variation of the refractive index of liquids and glasses in a high intensity field of a ruby laser [J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1968, 27(5): 736-738.

- [17] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, VAN STRYLAND E W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements [J]. *Optics Letters*, 1989, 14(17): 955-957.
- [18] SMITH P W, TOMLINSON W J, EILENBERGER D J, *et al.* Measurement of electronic optical Kerr coefficients [J]. *Optics Letters*, 1981, 6(12): 581-583.
- [19] ANDRADE A A, TENORIO E, CATUNDA T, *et al.* Discrimination between electronic and thermal contributions to the nonlinear refractive index of $\text{SrAlF}_5 : \text{Cr}^{+3}$ [J]. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 1999, 16(3): 395-400.
- [20] LEE M R, WANG J R, LEE C R, *et al.* Optically switchable biphotonic photorefractive effect in dye-doped liquid crystal films [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(24): 5822-5824.
- [21] KHOO I C, SLUSSARENKO S, GUENTHER B D, *et al.* Optically induced space-charge fields, dc voltage, and extraordinarily large nonlinearity in dye-doped nematic liquid crystals [J]. *Optics Letters*, 1998, 23(4): 253-255.
- [22] CHOON KHOO I, SHIH M Y, WOOD M V, *et al.* Dye-doped photorefractive liquid crystals for dynamic and storage holographic grating formation and spatial light modulation [J]. *Proceedings of the IEEE*, 1999, 87(11): 1897-1911.
- [23] FUH A Y G, LIN H C, MO T S, *et al.* Nonlinear optical property of azo-dye doped liquid crystals determined by biphotonic Z-scan technique [J]. *Optics Express*, 2005, 13(26): 10634-10641.
- [24] OLBRIGHT G R, PEYGHAMBARIAN N. Interferometric measurement of the nonlinear index of refraction, n_2 , of $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -doped glasses [J]. *Applied Physics Letters*, 1986, 48(18): 1184-1186.

作者简介:周鹏程(1990—),男,安徽枞阳人,博士研究生,主要从事计算全息和三维显示方面等方面的研究。

E-mail: pengcheng. zhou@sjtu. edu. cn

苏翼凯(1970—),男,河北满城人,教授,博士生导师,主要从事三维显示、光电子器件及集成等方面的研究。

E-mail: yikaisu@sjtu. edu. cn