

# 电晕极化聚合物膜非线性光学特性\*

翟向华 王炳奎

(华东理工大学物理系, 上海 200237)

辛 忠

(华东理工大学专用化学品研究所, 上海 200237)

黄德音

(上海交通大学, 上海 200030)

**提要** 报道了一组新设计的染料分子以掺杂和共聚两种形式加入基质 PMMA 聚合物, 并制成固体薄膜。采用电晕极化(Corona-Poling), 获得较大二阶非线性系数( $d_{33} = 1.26 \times 10^{-7}$  esu), 具有较好稳定性。详细研究了极化条件、分子结构、加入基质方式对非线性光学强度和稳定性的影响。

**关键词** 电晕极化, 聚合物膜, 非线性光学

## 1 引 言

随着光电子学的发展, 快速电光开关和调制器件的需要, 非线性光学(NLO)的研究和应用受到人们重视<sup>[1]</sup>, 近年来有机 NLO 材料已显示出光明前景, 因为有机 NLO 材料有大的 NLO 系数、高的激光破坏阈值和分子结构多变性等明显优势。尤其聚合物作为 NLO 材料成膜容易, 在集成光学和超短脉冲激光方面的应用会有很大潜力。本文采用新设计的具有较大极性的分子, 以掺杂和共聚两种方式制成聚合物膜, 电晕极化处理, 获得较高非线性系数、稳定性好的 NLO 材料。

## 2 实 验

### 2.1 材料选择与薄膜制备

由于 PMMA 聚合物具有加工容易, 良好的线性光学性质和较高的玻璃转换温度  $T_g$ , 可以作为 NLO 聚合物的主体聚合物, 其结构式如图 1(a) 所示。掺杂<sup>[2]</sup>或共聚<sup>[3,4]</sup>用的有机分子, 希望具有较强的极性, 本文新设计的染料分子如图 1(b) 所示。

作为发色团的有机分子要增强分子的非线性, 就要在同一共轭体系中利用属性相反的取代基, 即受电子基和施电子基, 1" 样品受电子基—NO<sub>2</sub>, 施电子基—CH<sub>3</sub>, —NCH<sub>3</sub>, 2" 样品受电子基—NO<sub>2</sub>, —CN, 施电子基—CH<sub>3</sub>, —NCH<sub>3</sub>, 这两个新分子链都比较大, 它们的命名分别为 1" 样品 4(N—甲基—N—2—甲基丙烯酰乙基)氨基—2', 4'—二硝基偶氮苯, 2" 样品 4(N—甲基

\* 国家自然科学基金和上海自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1994 年 11 月 7 日; 收到修改稿日期: 1995 年 6 月 2 日

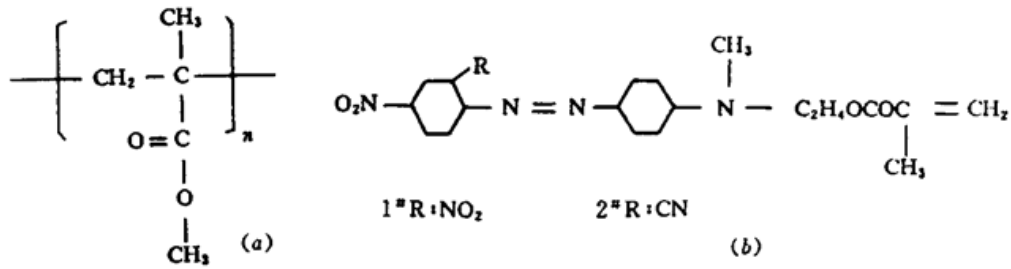


Fig. 1

(a) structure of PMMA; (b) structure of new dye molecules

—N—2—甲基丙烯酰乙基)氨基—2'—氰基—4'—硝基偶氮苯。

每一种新染料分子可以用掺杂方式加入到 PMMA 中,也可用共聚方式形成新的聚合物分子,如图 2 所示。然后与 PMMA 在氯仿溶剂中混合进行溶解,放置 24 h,使其充分均匀地溶解。将这种溶液旋涂在导电玻璃上(ITO 导电玻璃),室温环境下放置 48 h,再在 80℃的加热炉中放置 24 h,经过这样处理可以获得均匀性好的几个微米厚度的样品。

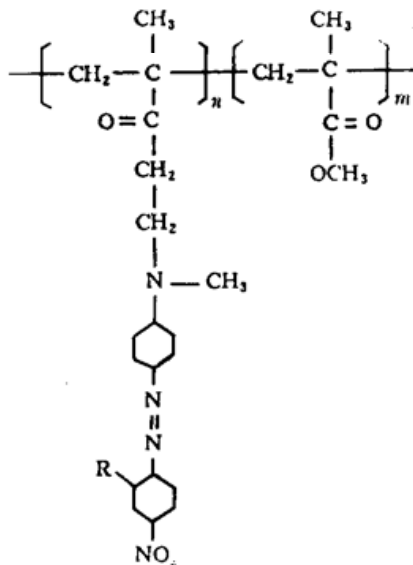


Fig. 2 Structure of the copolymer of PMMA and new dye molecule

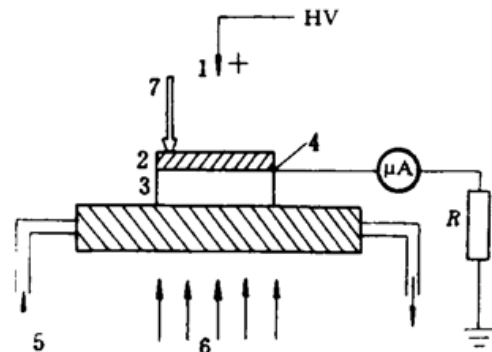


Fig. 3 Experimental setup for corona-poling

1: Needle electrode; 2: Polymer film; 3: Glass substrate;  
4: ITO electrode; 5: Liquid N<sub>2</sub>; 6: Furnace; 7: Thermometer;  
R: Resistance

## 2.2 电晕极化(Corona-Poling)

设计的分子具有较大的固有偶极矩,在外电场作用下可以获得宏观的非中心对称的 NLO 材料,本文采用升温电晕极化<sup>[5~7]</sup>,实验装置如图 3 所示。

旋涂样品与导电玻璃一起放在加热炉上,温度升高到接近或略高于玻璃-橡胶转换温度  $T_g$ ,分子运动加剧,发色团分子可自由旋转,同时加上直流电压,电压加在钨针与导电玻璃之间,间距约为 1 cm,电晕电流约为 8~10  $\mu\text{A}$ ,电压为 5 kV,极化时间为 30 min。随后在电压不变的情形下通液氮,冷却到室温,最后去掉电场。实验结果表明,直径 2 cm 的样品用上述方法可以有效地使得分子偶极矩定向获得 NLO 材料,而且发现极化后样品光学均匀性更好,透明性更佳。每个样品适当选择极化电场、极化时间、极化所处温度,可以获得最佳效果,下面进一步叙述。

### 2.3 非线性光学系数测定

取向有序的聚合物薄膜表现光学单轴性,单轴方向平行于极化电场方向,用它可产生二次谐波,谐波功率由下式给出<sup>[8]</sup>

$$P^{2\omega} = (512\pi^3/A)t_o^4 T^{2\omega} d_{eff}^2 t_o^2 p^2 P_o^2 [1/(n_o^2 - n_{2o}^2)^2] \sin^2 \Psi(\theta) \quad (1)$$

式中  $A$  是激光束的面积,  $d_{eff}$  是二次谐波系数,  $P_o$  是入射激光功率,  $t_o$  和  $T^{2\omega}$  是 Fresnel 型透射因子,  $t_o$  是二次谐波光通过玻璃基底的 Fresnel 型透射因子,  $p$  是将非线性极化率张量投影在由传播电场定义的坐标系中的角度因子(据材料对称性可取  $p = 1$ ),  $n_o, n_{2o}$  是对应频率的折射率,  $\Psi(\theta)$  是自由波和束缚波的干涉所产生的二次谐波功率的角函数,

$$\Psi(\theta) = \frac{1}{2}\pi L/l_c(\theta) \quad (2)$$

$l_c$  是相干长度,且

$$l_c(\theta) = \lambda/[4(n_o \cos \theta_o - n_{2o} \cos \theta_{2o})] \quad (3)$$

$L$  是样品厚度。

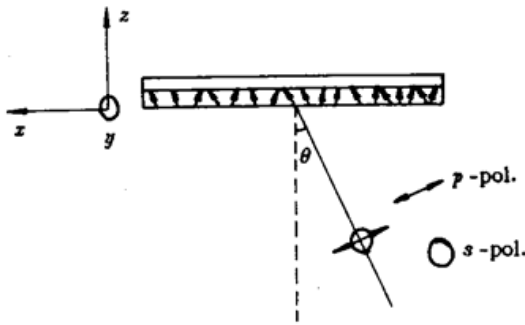


Fig. 4 Geometry of the incident light

我们制备的样品用中心对称点群  $\infty$  mm 描写,其极化率张量为

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4)$$

由于空间对称性使得  $d_{31} = d_{32}, d_{24} = d_{15}$ , 又因为 Kleinman 对称性  $d_{15} = d_{31}$ , 这样只有  $d_{31}$  和  $d_{33}$  两个非零独立分量。用  $p$ -偏振和  $s$ -偏振光入射到样品可获得  $p$ -偏振的二次谐波。图 4 是光路图。

用石英(011)为参考样品( $d_{11} = 1.2 \times 10^{-9}$  esu),对聚合物薄膜进行测量,可获得两个独立的非线性光学系数。实验装置如图 5 所示。

YAG 激光脉宽为 15 ns,单脉冲能量为 15 mJ,重复频率为 5 Hz,光束直径为 2 mm,  $F_1$  滤光片将 1.06  $\mu$ m 以外波长的光滤掉,  $P_1$  格兰棱镜和  $\lambda/2$  波片选择入射光的偏振方向,入射光和样品法线间的夹角用样品转台调节,可获得 Maker 条纹 ( $I_{2\omega} \sim \theta$  曲线)。  $P_2$  用来控制二次谐波的偏振方向,经过  $F_2$  滤光片(只让倍频光通过)的输入信号进入接收系统即倍增管、Boxcar 和示波器。

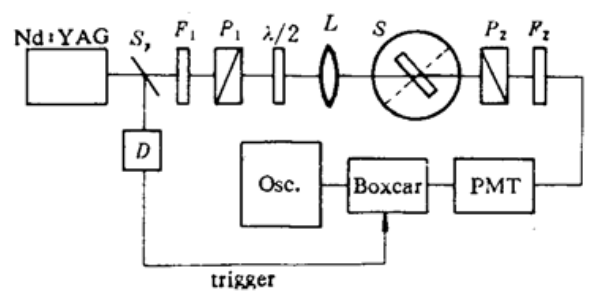


Fig. 5 SHG experimental setup

Nd : YAG; Laser;  $S_1$ ; Splitter;  $F_1, F_2$ ; Filters;  $P_1, P_2$ ; Galan prisms;  $L$ ; Lens;  $S$ ; Sample and rotation stage;  $D$ ; Photodiode; Osc; Oscilloscope  $\lambda/2, \lambda/2$  wave plate

## 3 结果和讨论

### 3.1 薄膜的二次谐波系数

在极化电压 5 kV、极化温度 110  $^{\circ}$ C 条件下,经过 30 min 极化的两类样品掺杂和共聚即掺杂 1" D、2" D;共聚 1" PD、2" PD,四种样品的性质列表 1,二次谐波系数列表 2 中。

Table 1 The properties of thin films

Sample	$C_d$ (%)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_{2o}$
1 <sup>#</sup> D	10.00	3.80	1.690	1.820
1 <sup>#</sup> PD	28.56	3.50	1.640	1.780
2 <sup>#</sup> D	8.00	1.90	1.610	1.730
2 <sup>#</sup> PD	24.36	1.55	1.560	1.720

Table 2 The SHG coefficients

Sample	1 <sup>#</sup> D	1 <sup>#</sup> PD	1 <sup>#</sup> D	2 <sup>#</sup> PD
$d_{33} (\times 10^{-9} \text{ esu})$	98.2	125.6	3.8	4.2
$d_{31} (\times 10^{-9} \text{ esu})$	31.6	41.4	1.2	1.4

从同类样品掺杂与共聚薄膜的 SHG 系数中明显看到共聚样品优于掺杂样品,因为掺杂样品染料浓度比共聚样品低,而且掺杂导致成膜质量差,均匀性不佳,使得散射增强,有效截面减小,SHG 系数减小也是必然的。

不同类样品 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 具有相同的较长的共轭链和较好的分子平面性及直线性,并且分子左端受电子基  $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$  和右端的  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_3$  等施电子基形成分子的不对称电子环境,可进行分子内部的电荷转换,表现出较大的二阶非线性系数。二者唯一区别是在偶氮苯 2 位上,1<sup>#</sup> 分子取代基是  $-\text{NO}_2$ ,2<sup>#</sup> 分子是  $-\text{CN}$ ,因为  $-\text{NO}_2$  基吸电子能力比  $-\text{CN}$  强,因而 1<sup>#</sup> 分子具有较大的固有偶极矩,可能出现更大的 SHG 系数,实验结果证实了这一点。但这类样品在 500 nm 附近出现吸收峰,说明这类分子对倍频光有自吸收,会对倍频效果有影响。

聚合物薄膜分子的有序性主要由电晕极化场决定,根据对称性由理论推断<sup>[8]</sup>  $d_{33} = 3d_{31}$ ,表 2 数据基本符合这一点。

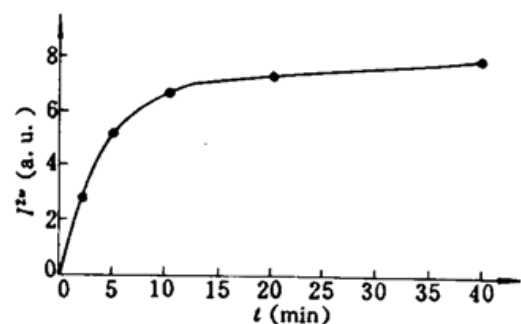
实验中根据对薄膜厚度、折射率及角度等量的精度,计算得到  $d_{33}$  和  $d_{31}$  的误差范围为  $\pm 0.2 \times 10^{-9} \text{ esu}$ 。

### 3.2 极化条件对二次谐波强度的影响

在本实验中保持入射光为  $p$ -偏振光,入射角度为  $45^\circ$ 。

#### 3.2.1 SHG 强度与极化时间的关系

控制极化温度为玻璃转化温度  $T_g = 110^\circ\text{C}$  (用差热分析法测定),极化电压为 5 kV,1<sup>#</sup>PD 样品 SHG 强度随时间变化曲线如图 6 所示。由图可见,开始时极化强度随极化时间急剧上升,说明在外场作用下有序性转变很快,达到 10 min 时 SHG 强度的增加趋向饱和,说明聚合物分子的有序性也趋向饱和。对其它几个样品,也有类似的结果。

Fig. 6  $I^{2\omega}$  as a function of poling time

#### 3.2.2 SHG 强度与极化温度的关系

样品在 5 kV 电压下极化 30 min,SHG 强度与极化温度的关系如图 7 所示, $I^{2\omega}$  即二次谐波强度的最大值都在略高于玻璃转换温度  $T_g$  处。当温度低于  $T_g$  时,由于聚合物的粘滞性,NLO 分子不能自由旋转,从而不能很好定向;而温度高于  $T_g$  较多时,聚合物基质或主链的热运动增

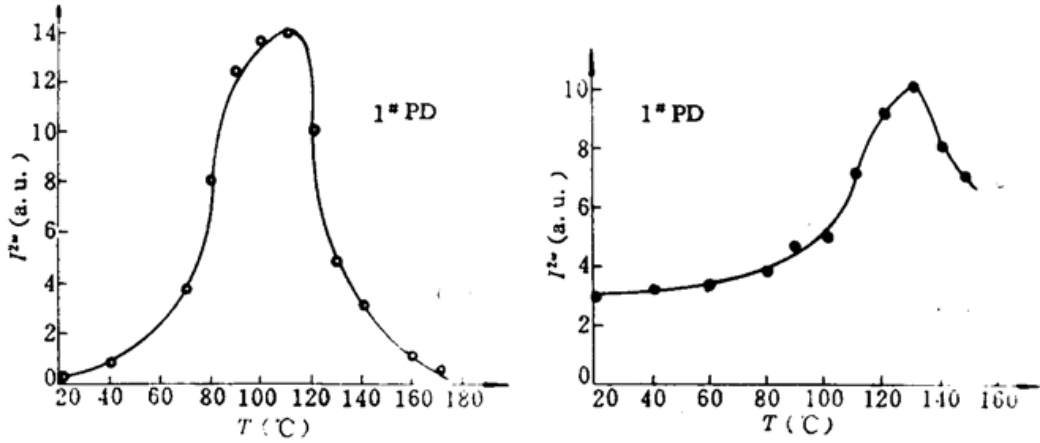


Fig. 7  $I^{2\omega}$  as a function of poling temperature

强,干扰了 NLO 分子的取向,导致  $I^{2\omega}$  下降。只有温度在  $T_p$  附近时, NLO 分子可自由旋转,又不至于受到聚合物主体运动的影响,因此取向效果最好,表现出  $I^{2\omega}$  的最大值。

可以看到图 7(a) 中从 20 °C 到 110 °C,曲线急剧上升,而图 7(b) 中曲线的上升要缓慢得多。在 20 °C 室温下,共聚物的  $I^{2\omega}$  只有其最大值的 3%,说明作为聚合物侧链的 NLO 成份,其运动在室温下受到更多的束缚,同时可推断极化后比较稳定,不容易受外界影响,这一点将在稳定性实验中证实。

### 3.2.3 $I^{2\omega}$ 和 $d_{33}$ 值与极化电场的关系

对 1<sup>st</sup> PD 样品在极化温度为 110 °C 时,改变极化电场测量  $I^{2\omega}$  获得图 8(a),计算  $d_{33}$  获得图 8(b)。

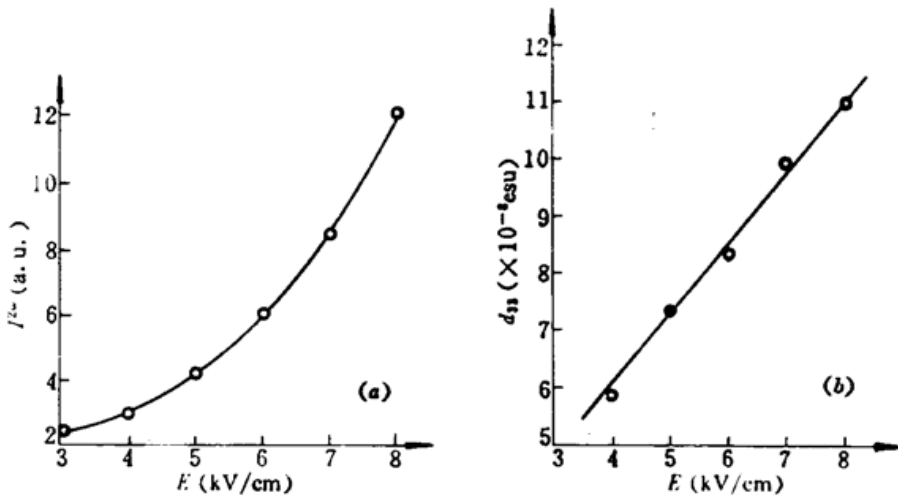


Fig. 8 Poling field dependence of  $I^{2\omega}$  and  $d_{33}$ .

(a)  $I^{2\omega} \sim E^2$ ; (b)  $d_{33} \sim E$

由图可见  $I^{2\omega}$  与极化场是二次方关系,而  $d_{33}$  与电场是线性关系,但并不意味着可无限增加,达到一定电压将会被击穿,在我们实验中约 10 kV 即被击穿了。

Singer 等<sup>[2]</sup>对  $d_{33}$  有过理论估计

$$d_{33}(-2\omega, \omega, \omega) \sim N f^{2\omega} f^\omega f^\omega \beta_{xxx}(-2\omega, \omega, \omega) L_3(P) \tag{5}$$

式中  $f$  是局域场因子,  $N$  是分子密度,  $\beta$  是分子非线性光学系数,  $L_3(P)$  是三阶 Langevin 函数

$$L_3(P) = \frac{P}{5} - \frac{P^3}{105} + \dots \tag{6}$$

$P$  与极化场有如下关系

$$P = \frac{\varepsilon(n_{\infty}^2 + 2)}{n_{\infty}^2 + 2\varepsilon} \frac{\mu_z E_z}{kT} \quad (7)$$

说明  $d_{33}$  与  $E$  成线性关系, 即我们的实验结果与理论相符。考虑 Langevin 函数高阶项后,  $d_{33}$  的确不会趋向无限大, 所以即使不被击穿也不会无限大。

### 3.3 聚合物膜非线性的稳定性

有实用意义的非线性光学材料非但要求非线性系数大而且要求稳定性好。图 9 和图 10 分别是两个样品的存放时间与  $I_{2\omega}$  的关系, 这说明极化后 NLO 分子的有序性随时间衰减, 开始时衰减较快, 达到一定时间后基本保持不变, 特别是共聚样品 1<sup>#</sup>PD 存放五个月能保持最初二次谐波强度的 81%, 2<sup>#</sup>PD 保持 77%。由图 9, 图 10 又可看到掺杂样品衰减比共聚样品严重, 贮存 6 天以后 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 共聚样品 SHG 强度分别衰减到最大值的 88% 和 84%, 并基本保持不变, 而 1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup> 掺杂样品的 SHG 强度分别衰减到最大值的 59% 和 51%, 并有继续衰减的趋势。这说明有序性在衰减, 衰减与发色团和聚合物基质有关, 也与分子链间自由体积、NLO 分子的大小和极性有关。掺杂聚合物由于 NLO 分子处在聚合物基质中, 周围自由空间较大, 分子旋转余地较大, 同时还可能发生分子重排作用, 所以有序性衰减比较容易。共聚的聚合物由于 NLO 分子作为侧链共价连接在聚合物主链上, NLO 分子的运动受到限制, 有序性衰减不容易, 并且会达到基本稳定的程度。

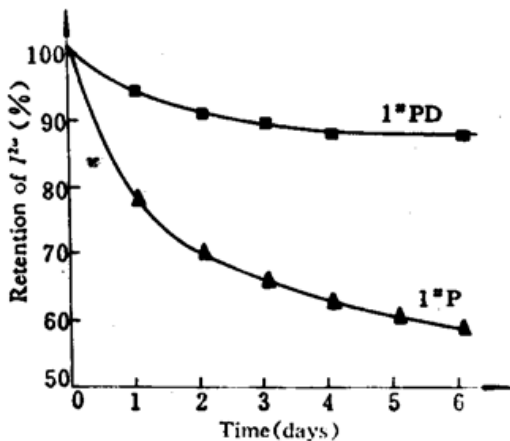


Fig. 9 Decay of  $I_{2\omega}$  of 1<sup>#</sup> sample

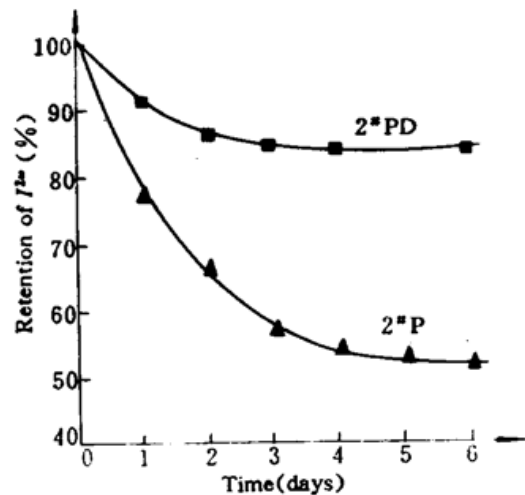


Fig. 10 Decay of  $I_{2\omega}$  of 2<sup>#</sup> sample

根据本文工作, 可以认为设计具有 NLO 分子与适当的聚合物(如 PMMA)共聚, 在尽可能大的极化场下, 在略高于玻璃温度  $T_g$  下电晕极化, 有可能获得理想的 NLO 聚合物薄膜赋予实用。

### 参 考 文 献

- 1 P. N. Prasad, D. R. Ulrich ed. *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*. New York: Plenum Press, 1988. 169
- 2 K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama. Second harmonic generation in poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49: 248
- 3 Yongming Chen, Matior Rahman, Toru Takahashi *et al.*. Linear and nonlinear optical properties of a comb-like polymer. *Japn. J. Appl. Phys.*, 1991, 30: 672
- 4 Manfred Eich *et al.*. Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field. *J. Appl. Phys.*, 1989, 66: 3241
- 5 G. R. Meredith, J. G. VanDusen, D. J. Williams. Optical and Nonlinear Optical Characterization of Molecularly Doped Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. *Macromolecules*, 1982, 15: 1385

- 6 P. N. Prasad, D. R. Ulrich ed. Nonlinear Optical and Electroactive Polymers. New York; Plenum Press, 1988. 229
- 7 M. A. Mortazari, A. Knoesen, S. T. Kowel *et al.*. Second-harmonic generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures. *J. Opt. Soc. Am.*, 1989, **B6**: 733
- 8 P. N. Prasad, D. R. Ulrich ed. Nonlinear Optical and Electroactive Polymers. New York; Plenum Press, 1988. 189

## Nonlinear Optical Properties of Corona Poled Polymer Films

Zhai Xianghua Wang Bingkui Xin Zong

(Physics Department of East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Huang Deyin

(Shanghai Jiotong University, Shanghai 200030)

**Abstract** It is reported that with some new dye molecules added to PMMA by doping and copolymerizing prepare to solid films are prepared. With a corona-poling method, a large and stable second-order nonlinear optical coefficient is obtained ( $d_{33} = 1.26 \times 10^{-7}$  esu). The influences of poling condition, molecular structure and the different type films on the magnitude and stability of NLO properties are studied in detail.

**Key words** corona-poling, polymer film, nonlinear optics (NLO)