

PVK 掺杂偶氮苯衍生物薄膜的电光效应 及光折变效应*

程 宁 钟 嫒 崔一平

(东南大学电子工程系, 南京 210096)

单训英 刘举正

(东南大学化学化工系, 南京 210096)

提要 对几种推拉型偶氮苯衍生物的电光特性进行了实验研究。通过反射型电光调制测量了聚乙烯基吡啶(PVK)-偶氮苯衍生物薄膜的电光系数。对于掺杂浓度为 15%(重量比)的硝基偶氮苯 PVK 薄膜,得到高达 13.4 pm/V 的电光系数,并在 PVK/C₆₀/硝基偶氮苯掺杂体系中观察到明显的光折变特性。

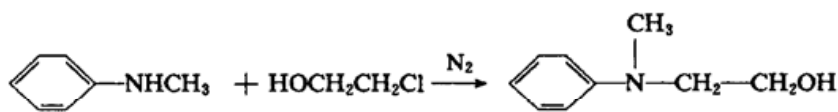
关键词 偶氮苯衍生物, 电光效应, 光折变效应

1 引 言

1991 年, S. Ducharme 等人首次在掺杂有机聚合物中观察到了光折变效应之后^[1],对有机聚合物光折变效应的研究迅速展开,在短短的几年时间里,取得了显著的进步^[2,3]。由于有机聚合物与无机晶体相比有一些显著的优点^[4],可望成为一种新型的极具潜力的光折变材料。为了优化有机聚合物的光折变特性,掺入的电光材料必须具备较高的电光系数。偶氮苯取代衍生物为大 π 电子共轭体系,由于取代基诱导电荷不对称分布,实验已证明它具有较大的二阶光学极化率^[5]。定向排列后,必将在宏观上将表现出较大的电光系数。本文将对掺有不同偶氮苯衍生物的 PVK 薄膜的电光效应进行研究,以选取较为优良的电光材料。我们将所选得的具有较大电光系数的硝基偶氮苯掺入聚合物 PVK 中,以 C₆₀ 作光敏剂,运用光学四波混频观察到了明显的光折变效应。

2 分子合成及物理特征化

在推拉型偶氮苯衍生物合成中,我们固定推电子基团,采用不同的拉电子基团 R,它们分别为 -OCH₃、-Br、-Cl 和 -NO₂,得到了四种小分子化合物。合成反应过程为



* 国家自然科学基金及国家教委留学回国人员基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 6 月 26 日; 收到修改稿日期: 1995 年 8 月 28 日

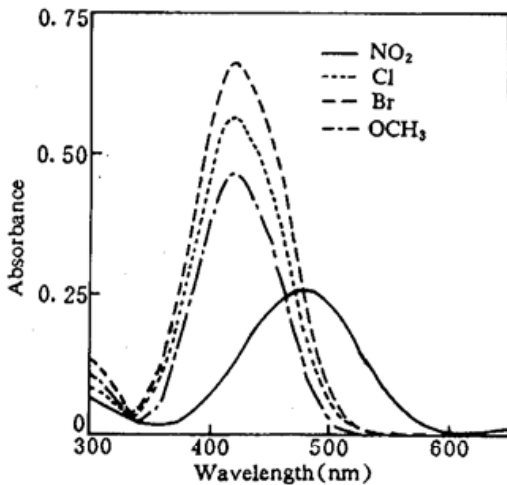
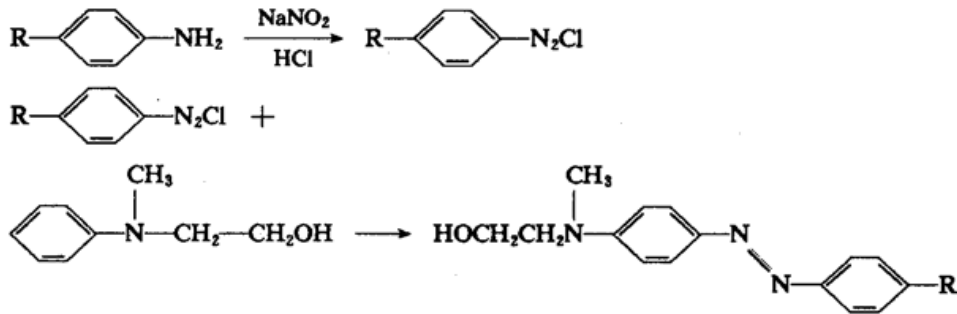


Fig. 1 Absorption spectra of the solutions of the azobenzene derivatives

很明显,偶氮苯衍生物的分子结构是 D- π -A 的形式, D 基团给电子, A 基团吸电子,中间的大 π 电子是电荷转移的桥梁,使得电子云强烈地偏向 A 基团,因此分子应具有较大的超极化率。所合成的 4'-[2-羟乙基苯甲氨基]-4-硝基偶氮苯为墨绿色晶体,而其余三种材料均为红色针状晶体。

偶氮苯衍生物在氯苯溶液(浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{M}$)中的紫外可见吸收谱如图 1 所示。各试样的吸收峰如表 1。可见,偶氮苯分子的吸收峰明显地偏向长波长方向,表明了偶氮苯分子中强烈的电荷转移。其中,硝基偶氮苯的吸收峰较之其它几种分子更加明显地红移,由此可以预料,硝基偶氮苯将比其它几种分子具有更大的二阶非线性效应。

Table 1 The peak absorption wavelength and the absorption edge for azobenzene derivations

R	NO ₂	Cl	Br	OCH ₃
Peak absorption wavelength λ_0 (nm)	478	418	416	418
Absorption edge λ_{max} (nm)	561	500	499	500

3 电光系数测量

为了将偶氮苯衍生物小分子掺入 PVK 中制成均匀的薄膜,首先将偶氮苯和 PVK 充分溶解于氯苯,然后用甩胶法 (spin-coating) 制成薄膜,并在 100°C 条件下烘烤 20 h,使溶剂完全挥发,最后得到 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 的 PVK-偶氮苯衍生物薄膜。利用真空蒸发在有机膜上蒸镀一层银电极,形成 sandwich 结构的试样(如图 2)。

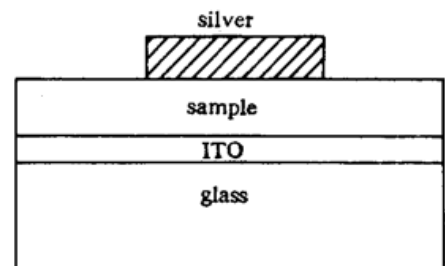


Fig. 2 Configuration of the film on ITO covered glass with a top silver electrode

采用甩胶法制备的薄膜,试样中偶氮苯分子的排列是杂乱无章的,要想在宏观上表现出二阶光学非线性效应,必须将小分子定向排列,这称之为极化 (Poling) 过程。在试样中施加约 80 MV/m 的电场,同时将试样加热至玻璃化转变温度 T_g 以上,极性极强的偶氮苯小分子将在电场作用下定向排列。冷却后,极性小分子很难再转向,由此形成了极化膜。

PVK-偶氮苯衍生物薄膜的电光系数测量采用反射型电光调制法^[6]。光波入射角为 57° 。

测量过程中首先在试样两端施加 180V 的直流电压和 20 V 的交流电压,直流电压用于极化,交流电压用于电光调制。将试样加热至 120 °C,并保持 10 min,以使小分子充分定向排列。然后将试样冷却至室温后,退去直流电压,施加峰峰值 $V = 65 \text{ V}$ 、1000 Hz 的交流电压,测量探测器输出的直流电压 V_0 和 1000 Hz 的交流电压 ΔV 。直流光强与交流光强之比为

$$\Delta I/I = \Delta V/V_0$$

因此,聚合物薄膜的电光系数

$$\gamma_{33} = \frac{3\lambda}{4\pi n^3 V \text{tg}\varphi \sin\varphi} \cdot \frac{\Delta V}{V_0}$$

在弱极化条件下有

$$\gamma_{33} = 3\gamma_{13}$$

式中, λ 为光波波长, n 为薄膜材料的折射率, φ 为在银电极上的入射角。

测量结果如表 2 所示。从表中可以看到,同样掺杂浓度下,PVK-硝基偶氮苯薄膜的电光系数比其它几种试样大一个数量级。这主要是因为 NO_2 基团的负电性明显强于其它基团,吸电子能力极强,造成显著的电荷转移。因此分子的超极化率很大,极化后表现出很大的二阶非光学线性效应。 Cl , Br 基团负电性差不多,吸收峰位置几乎相同,两者的电光系数也差不多。 OCH_3 基团电负性最小,电光系数也最小。

Table 2 The electrooptic coefficient for PVK/azobenzene derivations

-R	-NO ₂	-Cl	-Br	-OCH ₃
Concentration at weight percentage	10	10	10	10
Electrooptic coefficient	9.8	0.56	0.60	0.49

图 3 是 PVK 中掺入不同浓度的硝基偶氮苯所测得的电光系数随浓度的变化关系。在实验误差范围内, γ_{33} 随浓度增加线性增大,这是因为 PVK 硝基偶氮苯薄膜的非线性效应是由偶氮苯引起的,在硝基偶氮苯掺杂浓度较低时,定向排列的偶氮苯分子间的相互作用可以忽略,所以电光系数随硝基偶氮苯浓度线性变化。在掺杂浓度为 15% 时,PVK-硝基偶氮苯薄膜的电光系数达到了 13.4 pm/V,可见硝基偶氮苯是一种较好的电光材料。

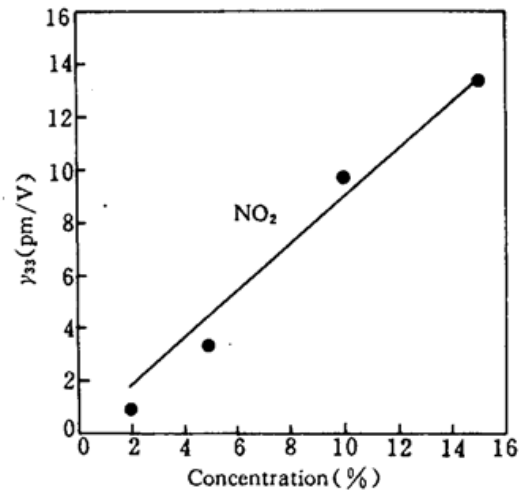


Fig. 3 Dependence of the electro-optic coefficient of a nitroazobenzene doped PVK film on the concentration

4 光折变效应观察

为将选得的具有较大电光系数的硝基偶氮苯应用于光折变材料中,我们制备了 PVK/C₆₀/硝基偶氮苯掺杂材料体系,其中聚合物 PVK 作为基质,C₆₀ 为光敏材料,4'-[2-羟乙基苯甲氨基]-4-硝基偶氮苯作为电光材料,其重量比为 88:2:10。聚合物薄膜夹在两块 ITO 导电薄膜之间,薄膜厚度为 140 μm。样品在 10.7 V/μm 场强下,加热至 140 °C 进行电场极化 10 min,然后冷却至室温,以便应用光学四波混频观察光折变现象。

光学四波混频实验配置如图 4 所示。光源为 Ar^+ 离子激光器 (INNOVA20, COHERENT) 泵浦的染料激光器 (RC-599, COHERENT), 采用 DCM 染料, 激光波长 633.0 nm。写光束 $I_1 = 28.9 \text{ mW}$, $I_2 = 27.7 \text{ mW}$, 入射角分别为 33° , 42° , 所形成的折射率光栅 $\Lambda = 4.74 \mu\text{m}$ 。读光束光强为 5.3 mW。所有光束均为 S 偏振。

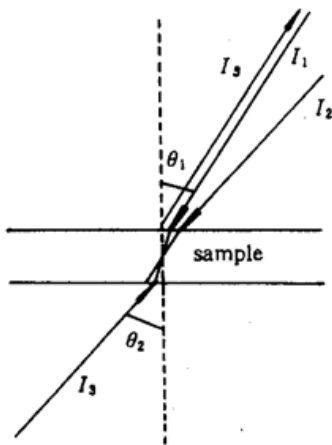


Fig. 4 Experimental arrangement for the degenerate four-wave mixing

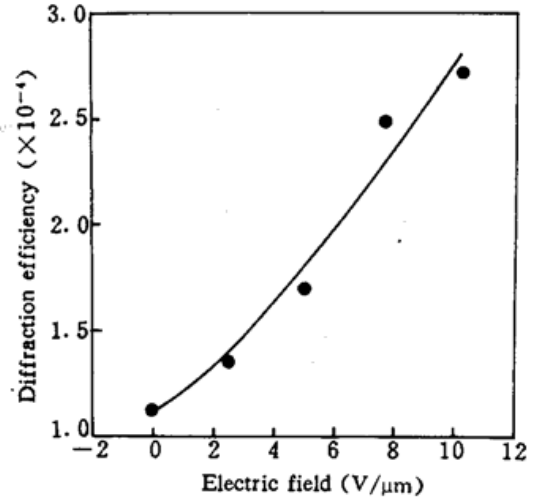


Fig. 5 Electric field dependence of DFWM diffraction efficiency for the PVK/ C_{60} / nitroaxobenzene polymeric composite

简并四波混频的衍射效率如图 5 所示。在零电场下, 衍射效率为 1.1×10^{-4} , 这主要是由于偶氮苯的光异构过程所产生的。随着场强的增加, 衍射信号增大, 在 $10.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下, 衍射效率达到 2.7×10^{-4} 。衍射效率随外场的变化证明了光折变效应的存在。

5 结 论

我们对具有不同取代基的偶氮苯衍生物的电光效应进行了实验测量, 其中以硝基偶氮苯的电光效应为最强, 当聚合物 PVK 中掺有 15% 重量比的硝基偶氮苯时, 其电光系数 γ_{33} 高达 $13.4 \text{ pm}/\text{V}$ 。以硝基偶氮苯作为电光材料与 C_{60} 同时掺入 PVK 中, 可以得到具有光折变特性的材料。对于 $140 \mu\text{m}$ 的该种薄膜, 在 $10.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的场强下获得了 2.7×10^{-4} 的衍射效率。必须指出的是这种材料仍有较大的潜力, 因为我们仅施加了较低的场强, 通过提高材料的击穿电压 (纯化材料), 在高场强下可望得到较高的衍射效率。

参 考 文 献

- 1 S. Ducharme, J. C. Scott, R. J. Twieg *et al.*. Observation of the Photorefractive Effect in a Polymer. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**(14): 1846
- 2 K. Meerholz, B. L. Volodin, Sandalphon *et al.*. A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%. *Nature*, 1994, **371**: 497~499
- 3 M. E. Orezyk, J. Zieba, P. N. Prasad. Fast photorefractive effect in PVK : C_{60} : DEANST polymer composite. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**(35): 8699~8704
- 4 Y. Zhang, Y. P. Cui, P. N. Prasad. Observation of photorefractivity in a fullerene-doped polymer composite. *Phys. Rev.*, 1994, **B46**(15): 9900~9902
- 5 H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Sohn *et al.*. Greatly enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in donor-acceptor organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**(21): 6561~6563

- 6 J. S. Schildkraut. Determination of the electrooptic coefficient of a poled polymer film. *Appl. Opt.*, 1990, 29 (19) : 2839~2841

Electro-optic Effect and Photorefractive Effect of PVK Thin Film Doped with Azobenzene Derivation

Cheng Ning Zhong Yuan Cui Yiping

(*Department of Electronic Engineering, Southeast University, Nanjing 210096*)

Shan Xunying Lui Juzhen

(*Department of Chemistry, Southeast University, Nanjing 210096*)

Abstract A study of the electro-optic characteristics of azobenzene derivations was presented, and these materials have been doped in the PVK. The electro-optic coefficient of PVK-azobenzene thin film has been measured by an electro-optic modulation method. The electrooptic coefficient of the PVK thin film doped with 15% (weight ratio) nitroazobenzene is as high as 13.4 pm/V. The photorefractivity was observed in a nitroazobenzene doped organic composite containing polyvinylcarbazole and a photosensitizer as well as a fullerene (C₆₀).

Key words azobenzene derivatives, electro-optic effect, photorefractive effect