

偶氮掺杂聚合物旋涂膜的全光极化特性研究

李 云 王文军 刘云龙 高学喜

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 寻找一种具有快的二次谐波产生(SHG)的偶氮掺杂聚合物和合适的极化条件是目前多数研究的重点。用全光极化的方法研究了主客体掺杂偶氮染料旋涂膜二次谐波产生的特性。实验结果表明:对硝基苯偶氮甲苯二酚(NBMR)掺杂到聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚醋酸乙烯酯(PA)两种不同的聚合物旋涂膜中,相同的膜厚全光极化时二次谐波信号达到饱和和所需的极化时间不同,主体是聚甲基丙烯酸甲酯的比聚醋酸乙烯酯的约快 15 min。对于同一样品,极化条件光强比为 9 比为 30 要好。对于同一主体(聚甲基丙烯酸甲酯)不同客体不同膜厚的旋涂膜,二者的二次谐波信号随极化时间的变化规律基本相同:随着极化时间的增加信号增大,而增大到一定程度样品的二次谐波信号达到饱和,信号不再增加,随着极化时间的进一步增加信号反而有所减弱,最后趋于稳定的状态。

关键词 薄膜; 偶氮掺杂聚合物; 旋涂膜; 全光极化

中图分类号 O484.4 文献标识码 A

Research on Peculiarity of All-Optical Poling for the Azo Adulterant Polymer Spin Film

Li Yun Wang Wenjun Liu Yunlong Gao Xuexi

(School of Physical Science and Information Technology, Liaocheng University, Liaocheng, Shandong 252059, China)

Abstract It has been an important trend for searching materials with quicker second harmonic generation (SHG) and some excellent poling conditions. In this paper, the properties of SHG were investigated for spin coating films of the Azo host-guest adulterant dye by using all-optical poling way. The experiment results show that the saturation time of all optical poling was different for the same guest (NBMR) adulterated to different hosts. The poling time of whose hostis PMMA was about 15 min quicker than PA. For the same sample, poling condition $I_{\omega}/I_{2\omega} = 9$ is better than $I_{\omega}/I_{2\omega} = 30$. The rule of all-optical poling were basically same for the spin coating films with the same host (PMMA), different guests (NBAR and NBMR) and different thicknesses. The longer of the poling time, the stronger of the SHG intensity during the poling first stageis. But the SHG intensity no longer increases adding when the samples' SHG intensity reaches a certain saturation value. Then it would be slightly receded with the increasing of poling time, and at last it would reach to a stable value.

Key words film; azo adulterant polymer; spin coating film; all-optical poling

1 引 言

有机聚合物薄膜的非线性光学效应在光信息存储、光计算和其他学科的研究发展等方向有着潜在的应用价值^[1,2]。由于主客体掺杂类型的材料制备简单,易于操作^[3,4];而全光极化具有自动满足二次谐波产生(SHG)的相位匹配条件、常温下就可进行

和局域内有极取向等优点^[5]。所以用快捷、便利的全光极化法研究主客体掺杂偶氮染料旋涂膜的二阶非线性光学效应是目前学术界研究的热点之一。全光极化的物理机制主要是取向烧孔效应和光诱导异构取向过程^[6,7]。亦即在基频光(ω)和倍频光(2ω)的共同作用下,偶氮分子产生有极激发,接着偶氮分

基金项目: 山东省自然科学基金(Y2006A02, Y2007A34)和山东省教育厅科技发展计划(J07YI05)资助课题

作者简介: 李 云(1978—),女,内蒙古人,硕士研究生,主要从事偶氮化合物的光学特性方面的研究。

E-mail: nmg_liyun@yahoo.com.cn

导师简介: 王文军(1962—),男,山东人,博士,教授,硕士生导师,主要从事激光技术、非线性光学和超快动力学特性等方面的研究。E-mail: phywwang@163.com

子发生 trans-cis-trans 异构取向,以致偶氮掺杂聚合物的中心对称性被打破而产生非零的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ [8]。寻找一种具有强的二次谐波产生的偶氮掺杂聚合物和合适的极化条件是研究的重点。本文将两种不同的客体掺杂到不同的主体中采用旋涂法制成薄膜后进行极化,对其全光极化的特性进行研究。

2 实 验

实验所用的两种偶氮苯化和物对硝基苯偶氮间苯二酚(NBAR)和对硝基苯偶氮甲苯二酚(NBMR)是由聊城大学材料科学与工程学院合成的,其分子结构如图 1 所示,另外两种聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚醋酸乙烯酯(PA)为市场购买。

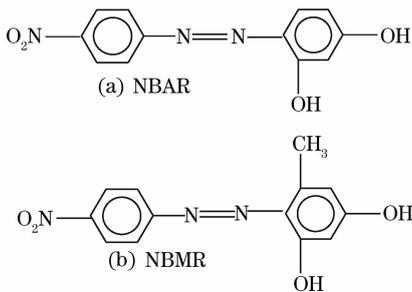


图 1 偶氮苯化和物的分子结构

Fig. 1 Chemical structure of azobenzene compounds

把 NBAR 和 PMMA 以质量比为 1:10 溶于氯仿配成 50 mg/ml 的透明溶液。把 NBMR 分别掺杂到 PMMA 和 PA,以质量比为 1:10 溶于氯仿配

成 50 mg/ml 的透明溶液。然后在甩膜机上以合适的转速和时间旋转成膜。最后置于真空干燥箱内保持 45 °C 干燥 12 h 以上待用。制得的样品分别为: NBAR 掺杂到 PMMA 作为 A 系列样品; NBMR 掺杂到 PMMA 作为 B 系列样品; NBMR 掺杂到 PA 作为 C 系列样品。

全光极化光路图如图 2 所示, F_1 为红外的滤光片,其作用是只让激光输出的基频光进入箱子内。 F_2 为隔红滤光片, F_3 为透 532 nm 的干涉滤光片,以保证光电倍增管(PMT)所探测到的信号是样品所产生的倍频信号。R 为硅光探测器。S 为样品台, HV 是高压电源。采用美国 Continuum 公司生产的锁模 Nd:YAG 皮秒激光器,激光器输出的基频光波长为 1064 nm,能量 75 mJ,脉冲宽度为 35 ps,重复频率 10 Hz 作为基频入射光。激光束经过格兰棱镜起偏,通过一个半波片后被分光镜分成两束,其中反射光用硅光探测器采集后用作 Boxcar 门积分器的触发信号。而透射光经过 F_1 后进入封闭空间后又经分光镜分成两束,其中的透射光经过小孔和可移动的 KDP 后照射到所测量的样品上,用于对样品的全光极化,当达到极化时间后,移走 KDP,只用基频光 ω 照射样品以测量产生的二次谐波信号,而反射光则照射到标准的 Z 切型的石英晶体样品上,测量标准石英样品的二次谐波信号用作对比。两路光的二次谐波信号都由光电倍增管探测,通过 Boxcar 门积分器采集后输入到计算机中进行数据处理。

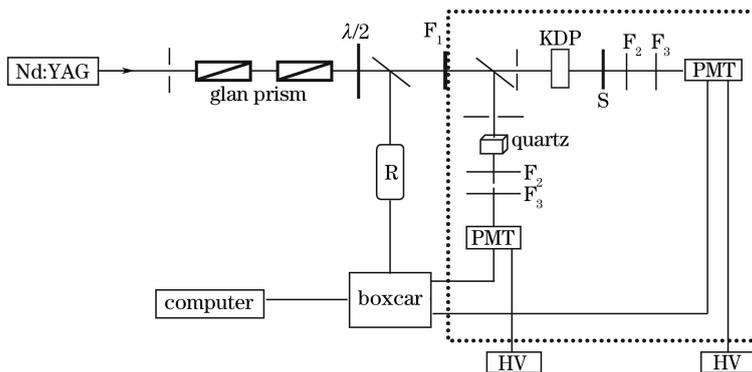


图 2 全光极化的实验光路图

Fig. 2 Schematic diagram of all-optical poling

3 结果与分析

样品的紫外可见吸收光谱是在 UV-3100 上测量的,样品 A_1 、 B_2 和 C_1 、 C_2 的吸收谱如图 3 所示。

由于已经通过实验测量过 PMMA 和 PA 对光

的吸收度几乎为零,所以图 3 测得的吸收谱是偶氮聚合物材料 NBAR 和 NBMR 对不同波长光的吸收度。由图可以看出 B_2 和 C_2 样品中所含的偶氮聚合物的浓度是相同的(二者的掺杂主体不同),即厚度

相同;而对于 C_1 和 C_2 , 由于甩膜层数不同, 样品 C_1 的厚度大于 C_2 ; 同时可以看出对于偶氮聚合物 NBAR 的吸收峰在 387.5 nm 处, NBMR 的吸收峰在 418.5 nm 处, 它们在 532 nm 处都有小的吸收。

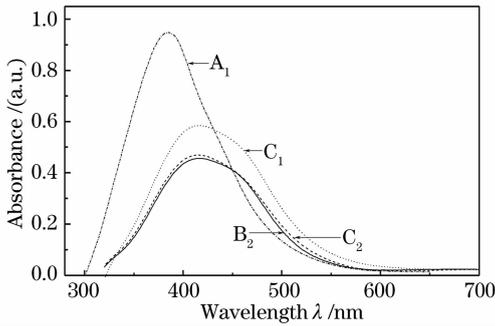


图 3 四种样品的紫外-可见吸收谱

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of four kinds of samples

对以上四种样品进行极化。极化时, 使基频光 ω 和倍频光 2ω 同时照射样品, 到一定时间后移走倍频晶体, 测量二次谐波产生信号并通过 Boxcar 和计算机记录数据。在测量的过程中尽量保证测量的光斑小于极化的光斑。对于样品 C_1 , C_2 和 B_2 , 随着极化时间的增加, 二次谐波强度的变化规律如图 4 所示, 比较 C_1 和 C_2 两种样品, C_1 比 C_2 达到极化饱和时的二次谐波产生强度要大, 随着进一步的极化, C_1 曲线下落得比 C_2 快, 在 35 min 时有一个交点 m, 但最后稳定时 C_1 的二次谐波产生强度仍比 C_2 大。这可以从图 3 的吸收谱中得到解释: C_1 和 C_2 在 532 nm 处吸收很小, 薄膜内部由极化而产生的二次谐波产生信号被样品自身的吸收很小, 相应的衰减也非常小, 而 C_1 比 C_2 参与极性取向的分子数要多, 所以表现出来的宏观二次谐波产生强度要大, 即在极化饱和时和最后稳定时 C_1 的二次谐波产生强度比 C_2 的大。但在达到极化饱和后由于 C_1 和 C_2

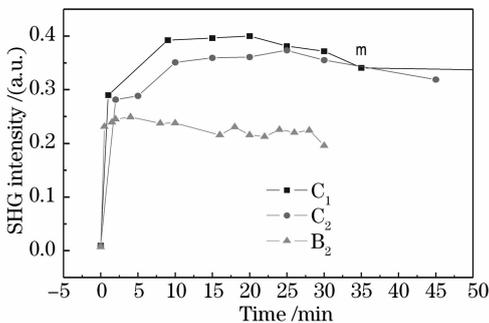


图 4 C_1 , C_2 , B_2 的二次谐波产生强度随极化时间的变化关系
Fig. 4 Dependence of second harmonic generation intensity from C_1 , C_2 and B_2 on the poling time

在 532 nm 处有小的吸收且 C_1 的厚度大于 C_2 , 所以进一步极化时 C_1 对极化而产生的 532 nm 光的吸收略大于 C_2 , 即出现了图中所示的 C_1 曲线下落得比 C_2 快, 在 35 min 时有一个交点 m 的情况。

比较样品 B_2 和 C_2 (掺杂主体不同), 可以看出 B_2 比 C_2 先达到极化饱和, 约快 15 min。这主要是由于在薄膜厚度相同, 即 NBMR 在薄膜中的有效分子数基本相同的前提下掺杂主体不同所造成的。 B_2 的掺杂主体 PMMA 是一种柔性介质, C_2 的掺杂主体 PA 是一种强度较大的介质, 在极化时偶氮分子有极取向的过程中 B_2 受到的主客体间分子的束缚力将远远小于 C_2 , 所以 B_2 比 C_2 约 15 min 左右达到极化饱和。可见对于 NBMR 样品, 掺杂到 PMMA 中二阶非线性的极化响应时间要快。

对于 A_1 样品, 改变基频与倍频的光强比在该样品的不同位置测量其随着极化时间的增加二次谐波产生强度的变化如图 5 所示。对于样品 A_1 , 基频 ω 与倍频 2ω 的光强比为 9 时要比比值为 30 时产生的二次谐波产生强度大。这是由于在二能级近似下全光极化的过程中产生的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 的大小由取向烧孔在各种激发中的权重决定^[9], 即

$$\chi^{(2)} \propto \left(\frac{R}{1 + \gamma R^2} \right) \times \cos(\Delta\phi + \Delta k \cdot z),$$

其中 $R = |E_{2\omega}/E_{\omega}|$, γ 为一个在二能级系统中只和非线性分子的基态和激发态之间的偶极矩有关的系数。因为测量光路为共线光路, 所以 $\cos(\Delta\phi + \Delta k \cdot z) = 1$, 即 $\chi^{(2)} \propto \left(\frac{R}{1 + \gamma R^2} \right)$ 。所以 I_{ω} 与 $I_{2\omega}$ 的比值对二次谐波产生强度影响比较大。对于样品 A_1 的具体的最佳光强比将在以后的工作中总结。

由图 4 和图 5 可以看出 B_2 和 A_1 样品的二次谐波产生强度随极化时间的变化规律基本一样: 随着

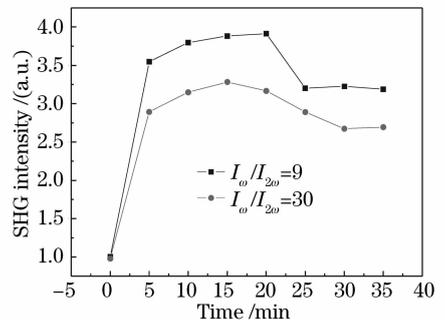


图 5 A_1 在基频与倍频比值不同时的二次谐波产生强度随时间的变化关系

Fig. 5 Dependence of SHG intensity at different values of $I_{\omega}/I_{2\omega}$ for A_1 on the poling time

极化时间的增加二次谐波产生强度增大,而增大到一定程度样品的二次谐波信号达到饱和。二次谐波产生强度不再增加,随着极化时间的进一步增加信号有所减弱,最后趋于稳定。

4 结 论

用全光极化法研究了主客体相同的旋涂膜样品 C_1 和 C_2 ,发现膜厚越厚达到极化饱和时的二次谐波产生强度越大;客体相同主体不同膜厚相同的样品 C_2 和 B_2 ,客体 NBMR 掺杂到 PMMA 中的极化响应时间要比掺杂到聚醋酸乙烯酯中的约快 15 min;同一主体不同客体不同膜厚的样品 B_2 和 A_1 ,随着极化时间的增加二次谐波产生强度的变化规律基本相同。

参 考 文 献

- 1 B. H. Robinson, L. R. Dalton, A. W. Harper *et al.*. The molecular and supramolecular engineering of polymeric electro-optic materials[J]. *Chem. Phys.*, 1999, **245**(1~3): 35~50
- 2 Qian Shixiong, Wang Gongming. Nonlinear Optical Theory and Development[M]. Shanghai: Fudan University Press, 2002. 1~14
钱士雄,王恭明. 非线性光学——原理与进展[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2002. 1~14
- 3 Tian Guanglei, Shen Yanming, Shen Jian *et al.*. Influence of technological conditions of deposition process on microstructure of thin films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 673~678
田光磊,申雁鸣,沈 健 等. 制备工艺条件对薄膜微结构的影响 [J]. 中国激光, 2006, **33**(5): 673~678
- 4 Luo Yangcheng, She Weilong, Wu Shuizhu *et al.*. One-dimensional spatial distribution of photo-induced birefringence of azobenzene dye-doped polymer[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(3): 370~374
罗洋城,余卫龙,吴水珠 等. 偶氮苯掺杂聚合物光致双折射的一维空间分布[J]. 中国激光, 2005, **32**(3): 370~374
- 5 Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Investigation on the spectrum and the second-harmonic generation properties of 4-(carboxylic)-4'-(amidogen)-azobenzene in Langmuir-Blodgett films[J]. *Laser J.*, 2006, **27**(4): 31~32
高学喜,王文军,刘云龙 等. 4-羧基-4'-氨基偶氮苯 LB 膜的光谱及其二次谐波产生特性研究[J]. 激光杂志, 2006, **27**(4): 31~32
- 6 Luo Duanbin, Deng Li. Photoinduced anisotropy of azo polymer with different matrices rigidity and their phenomenological simulation[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10): 1386~1389
罗殿斌,邓 莉. 不同基体刚性偶氮化合物光致光学各向异性及其唯象模拟[J]. 光学学报, 2005, **25**(10): 1386~1389
- 7 A. Apostoluk, J.-M. Nunzi, V. Boucher *et al.*. Permanent light-induced polar orientation via all-optical poling and photothermal cross-linking in a polymer thin film[J]. *Opt. Commun.*, 2006, **260**(2): 708~711
- 8 Liu Xuchun. Nonlinear optical properties of carbon nanotubes and some organic materials theoretical and experimental studies on all-optical poling[D]. Beijing: Chinese Academy of Science Institute of Physics, 1999. 13~22
刘旭春. 碳纳米管和一些有机材料的非线性光学性质及全光极化的理论和实验研究 [D]. 北京: 中国科学院物理所博士学位论文, 1999. 13~22
- 9 Fan Xizhi. The studies of all-optical poling for the organic polymer PMMA film doped with disperse red 73[J]. *Optical Instruments*, 2004, **26**(5): 48~53
范希智. 掺杂分散红 73 的有机聚合物 PMMA 薄膜全光极化的研究[J]. 光学仪器, 2004, **26**(5): 48~53