

客体材料对主客体掺杂体系二阶非线性光学特性的影响

孙彦星 王文军 刘云龙 高学喜 张丙元 俞宪同 赵力涛 邢晓

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 用溶胶-凝胶法分别将 3 种不同的偶氮材料与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)掺杂,并制备成旋涂膜,测量了薄膜的厚度、折射率和紫外-可见吸收谱。用实时电晕极化装置测量了 3 种薄膜二次谐波产生(SHG)强度随时间的变化关系。实验结果表明,含有不同取代基的偶氮材料,取代基给(受)电子能力越强,导致微观一阶超极化率 β 越大, β 越大决定了偶氮分子越容易被极化,最终导致宏观二阶非线性光学特性越大。3 种偶氮分子的有效倍频系数分别为 0.748, 0.794, 4.420 pm/V。

关键词 材料;非线性光学;二次谐波产生;实时电晕极化;偶氮化合物

中图分类号 O484.4;O437 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0506002

Investigations on the Second-Order Nonlinear Optical Properties of Different Guest Materials in Host-Guest System

Sun Yanxing Wang Wenjun Liu Yunlong Gao Xuexi Zhang Bingyuan

Yu Xiantong Zhao Litao Xing Xiao

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

Abstract The films of polymethyl methacrylate (PMMA) doped three different azo compounds are prepared by using spin coating method. Their thicknesses, indices of refractive and UV-Vis spectra are measured. The second harmonic generation (SHG) densities are detected by real-time corona poling method. For the azobenzene molecules with different substituents, the stronger the ability of pushing (pulling) electron is, the bigger the value of SHG is. The effective frequency-doubling coefficients of the three systems are 0.748, 0.794, and 4.420 pm/V respectively. The results show that because the ability of pushing (pulling) electron is different, the first-order hyperpolarizability is different, which determines whether the molecule is poled easily or not.

Key words materials; nonlinear optics; second harmonic generation; real-time corona poling; azo-dye molecules

OCIS codes 190.0190; 190.2620; 190.4710; 310.0310; 310.6860

1 引 言

以光子作为信息载体的光电子技术已经成为现代信息科学工程的重要发展方向,而实现此项技术的关键是寻找到合适的光电材料。在众多的光电材料中,二阶非线性光学聚合物材料具有响应速度快、非线性系数大、激光损伤阈值高、折射率可调、加工方便、与半导体加工技术相兼容等优点,在光通信和

高密度光学数据存储方面有很大的吸引力^[1],有望解决现实应用中需要高速度、高容量、宽频带的材料的难题,成为近年来研究的热点,引起了极大的重视^[2,3]。提高极化聚合物的二阶非线性系数一直是研究的重点,目前使聚合物极化最为有效的方法是电晕极化。H. E. Katz 等^[4,5]对主客体掺杂体系进行过研究,并测量二阶非线性系数达到了

收稿日期:2011-01-04; 收到修改稿日期:2011-02-22

基金项目:国家自然科学基金(10874063)、山东省科技攻关计划(2010GGX10127)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2009DX014)、山东省高等学校科技计划(J10LA60)和聊城大学科研基金资助课题。

作者简介:孙彦星(1983—),男,硕士研究生,主要从事偶氮化合物光学特性方面的研究。E-mail:yanxingsun@163.com

导师简介:王文军(1962—),男,博士,教授,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

2×10^{-7} esu, 已经超过铌酸锂晶体的二阶非线性系数, 得到了较好的实验结果。本文采用实时电晕极化的方法, 研究了 3 种不同取代基的偶氮化合物薄膜二次谐波产生 (SHG) 强度随极化时间变化的关系。为提高极化聚合物薄膜的宏观二阶非线性效应提供了重要的实验依据。

2 实 验

2.1 实验装置

实验所用的电晕极化装置置于温控箱中, 将涂在普通玻璃上的样品薄膜夹在带孔的铜片上, 铜片端连接地极。电晕针距离薄膜样品约 0.5 cm, 样品与光线呈 45° 夹角。

SHG 测量光路如图 1 所示。光源为美国 Continuum 公司生产的 PY61C 型锁模 Nd:YAG 皮秒激光器, 其输出基频光波长为 1064 nm, 单脉冲能量 75 mJ, 脉冲宽度为 35 ps, 重复频率 10 Hz。激光光束经过格兰棱镜起偏, 通过一个半波片后被分光镜 M_1 分成两束, 其中反射光用硅光探测器 R 采集后用作 Boxcar 门积分器的触发信号。而透射光经过红外滤光片 F_1 后又被分光镜 M_2 分成两束, 其中透射光束经过光阑进入温控箱, 然后经过带小孔的铜片照射在所测的样品上, 通过电晕针对样品极化, 极化开始后基频光照射样品以实时测量样品中所产生

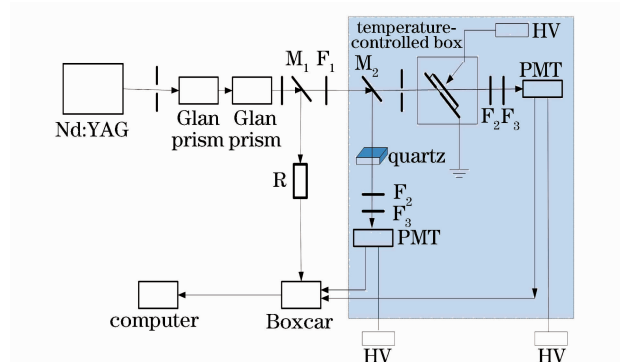


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

的二次谐波信号, 而反射光照射到标准的 z 切型石英样品的二次谐波信号作为参比。两路光的二次谐波信号都由光电倍增管 (PMT) 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。图中 F_2 为隔红滤光片, F_3 为透 532 nm 的干涉滤光片, HV 是为 PMT 提供高压的电源。

2.2 材料与薄膜制备

实验所用的 3 种客体材料分别为 4-Diethylaminoazobenzene (DEA), 4'-Iodo-4-Dimethylaminoazobenzene (IDMA), 4'-Nitro-4-Dimethylaminoazobenzene (NDMA), 其分子结构如图 2 所示。

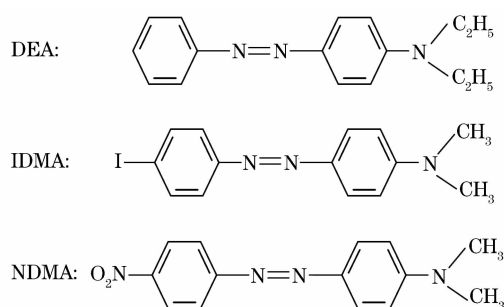


图 2 偶氮化合物的分子结构

Fig. 2 Chemical structures of azo-dye compounds

将 3 种偶氮材料分别和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以 1:20 的质量比混合后溶于氯仿溶剂中, 并进行超声振荡使偶氮分子均匀分布, 然后在溶胶-凝胶机上制备成 3 种厚度相近的薄膜 DEA/PMMA, IDMA/PMMA, NDMA/PMMA, 将涂好的薄膜放于真空干燥箱中在 45°C 下干燥 24 h 以上, 使溶剂完全挥发。

3 实验结果与讨论

3.1 厚度、折射率和紫外-可见吸收谱的测量

薄膜厚度和折射率的测量是在美国 J. A. Woollam 公司生产的 M-2000 型椭偏仪上进行的, 并用 WVASE32 软件对测得的数据进行拟合, 得到的 3 种薄膜厚度和折射率如表 1 所示。

表 1 薄膜的厚度和折射率

Table 1 Thicknesses and refractive indices of thin films

Sample	DEA/PMMA	IDMA/PMMA	NDMA/PMMA
Thickness /nm	1423	1425	1421
Refractive index	1.501 (532 nm) 1.485 (1064 nm)	1.503 (532 nm) 1.487 (1064 nm)	1.52 (532 nm) 1.50 (1064 nm)

薄膜的紫外-可见吸收光谱用日本日立公司生产的 UV-3100 型紫外-可见分光光度计进行测量,

测量结果如图 3 所示。由于 PMMA 在紫外-可见范围内几乎没有吸收, 因此所测量的吸收谱就是偶

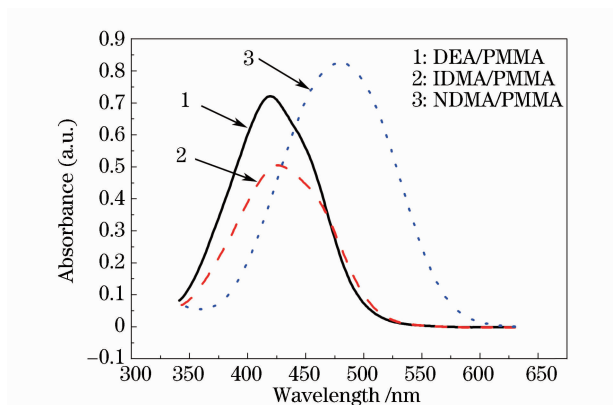


图3 薄膜紫外-可见吸收谱

Fig. 3 UV-visible absorption spectra of polymer films

氮分子的吸收。从图3可以看出 DEA/PMMA, IDMA/PMMA 和 NDMA/PMMA 3种薄膜的吸收峰分别为 419, 427 和 480 nm, 在 532 nm 处的吸光度分别为 0.011, 0.013, 0.452 a. u., 这 3 类化合物均为偶氮苯对位取代, 分子两端的苯环上分别引入了推电子基团甲胺基 $[-N(CH_3)_2]$, 乙胺基 $[-N(C_2H_5)_2]$ 和拉电子基团碘基 (-I), 硝基 $(-NO_2)$, 由于推拉电子基团的引入使分子结构发

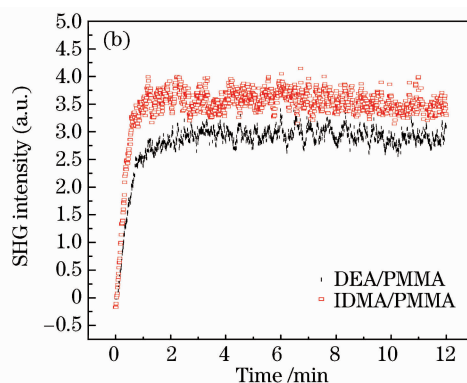
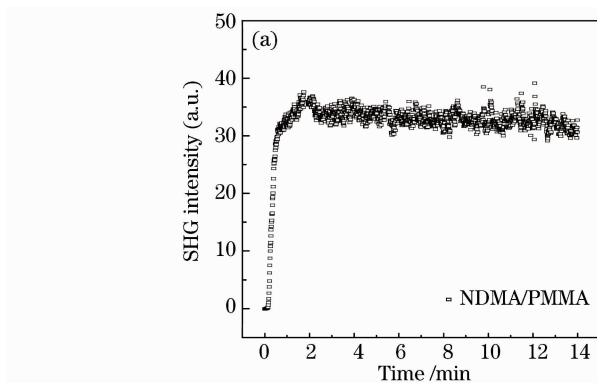


图4 样品 SHG 强度随极化时间的变化关系

Fig. 4 Poling time dependence of SHG for samples

偶氮分子引入推拉电子取代基后, 基团上的孤对电子和苯环上的 π 电子重叠组成一个新的共轭系统, 使苯环中的每个碳原子上电子云分布不均匀, 取代基极性的不同会产生不同的偶极距。根据 Oudar 等^[8]的等效场模型, 取代基引起的 π 电子云的畸变与分子的一阶超极化率 β 值成正比, 对这 3 种偶氮材料而言, 甲胺基 $[-N(CH_3)_2]$, 乙胺基 $[-N(C_2H_5)_2]$ 给电子能力基本相同, 但碘基 (-I) 的受电子能力要小于硝基 $(-NO_2)$ ^[9], 所以这 3 种材料的电子云的畸变程度大小关系为 $DEA < IDMA < NDMA$, 分子的一阶超极化率 β 值的大小

生变化^[6], 推拉基团的极性不同最终导致分子的跃迁能级不同, 从而表现出不同的吸收峰。

3.2 实时 SHG 测量

用图 1 所示装置对厚度相近的 3 种客体材料薄膜 DEA/PMMA, IDMA/PMMA, NDMA/PMMA 进行实时电晕极化测量, 观测其 SHG 强度随时间的变化关系, 对于 PMMA 掺杂聚合物的极化温度的选择, 根据相关文献报道^[7], 在 90 °C 时 SHG 强度最大, 因此, 实验选择极化温度为 90 °C; 而对于极化电压的选择, 做到在不使聚合物薄膜击穿的前提下, 使电压尽量地大, 实验选择的极化电压为 4.5 kV, 电晕针和样品的距离约为 0.5 cm。

图 4(a) 为 NDMA/PMMA 薄膜 SHG 强度随极化时间的关系, 图 4(b) 为 IDMA/PMMA 和 DEA/PMMA 薄膜 SHG 强度随极化时间的关系。由图可以看出, NDMA/PMMA 薄膜 SHG 强度的极化饱和值比 IDMA/PMMA 和 DEA/PMMA 薄膜大一个量级, 各个薄膜的 SHG 强度大小关系为 $I_{(DEA/PMMA)} < I_{(IDMA/PMMA)} < I_{(NDMA/PMMA)}$ 。DEA/PMMA, IDMA/PMMA, NDMA/PMMA 薄膜达到极化饱和值的时间大约分别为 100, 120, 200 s。

关系为 $\beta_{DEA} < \beta_{IDMA} < \beta_{NDMA}$ 。另外, 用二能级模型同样能判断一阶超极化率的大小, 对于有机及聚合物而言, 一阶超极化率 $\beta = \beta_{add} + \beta_{CT}$, 式中 β_{add} 为取代基效应的加和, 涉及到取代基引起的电荷不对称分布; β_{CT} 为分子内电荷转移的贡献。在多数有机分子中, β_{CT} 的贡献是主要的, 电荷转移效率越大, β 值就越大。 β_{CT} 的大小可以表示为^[10]

$$\beta_{CT} \propto (\mu_{ee} - \mu_{gg}) \mu_{ge}^2 / E_{ge}^2 \quad (1)$$

式中 μ_{ee} 和 μ_{gg} 分别为激发态与基态的偶极矩, μ_{ge} 为跃迁偶极矩, E_{ge} 为跃迁能级差。根据图 3 紫外-可见吸收谱的吸收峰的位置可知跃迁能级差的大小关

系为： $E_{DEA} > E_{IDMA} > E_{NDMA}$ ，从而可以判断出 $\beta_{DEA} < \beta_{IDMA} < \beta_{NDMA}$ 。 β 的大小决定分子是否容易被极化，因此，各个薄膜的二次谐波产生强度饱和值表现为 $I_{(DEA/PMMA)} < I_{(IDMA/PMMA)} < I_{(NDMA/PMMA)}$ 。

样品达到极化饱和后，保持电压不变快速降温至室温(大约10 min)，使取向的分子固定下来，测量各样品有效倍频系数。图5为各个样品的SHG强度随基频光入射角度变化的关系，从图中看到并没有测量到马克条纹。从表1测得的折射率和相干厚度公式 $l_c = \lambda/[4(n_{2\omega} - n_{\omega})]$ 可知，这3种样品的相干长度远大于其厚度，因此看不到马克条纹。根据文献[11]存在关系

$$\frac{\chi_{eff}}{\chi_q} = \frac{2L_{qc} T_q^{1/2} n_s^{1/2} \cos \theta_s \sqrt{I_s^{2\omega}/I_q^{2\omega}}}{\pi L_s \sinh c(\alpha_s^{2\omega} L_s/2) \exp(-\alpha_s^{2\omega} L_s/2) n_q^{3/2}}, \quad (2)$$

式中 $\sinh c(x) = \sinh x/x$ ， L_{qc} 为标准石英的相干厚度，大小为 20.65×10^3 nm， L_s 为样品的厚度， T_q 为标准石英对1064 nm光的透射率， n_s 为样品的折射率， θ_s 为SHG强度最大值时的入射角， n_q 为标准石英的折射率，取为1.515， $\alpha_s^{2\omega}$ 为样品的衰减常数，其得出的方法为：光进入样品后按指数函数衰减 $I = I_0 \exp(-\alpha_s^{2\omega} l)$ ， l 为光在样品中通过的距离，再利用吸光度的定义 $A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{\exp(-\alpha_s^{2\omega} l)}$ ，得出

$\alpha_s^{2\omega} = \frac{1}{l} \ln 10^A$ ，计算过程中，取A为样品对波长为

532 nm光的吸光度，可以由紫外-可见吸收谱得

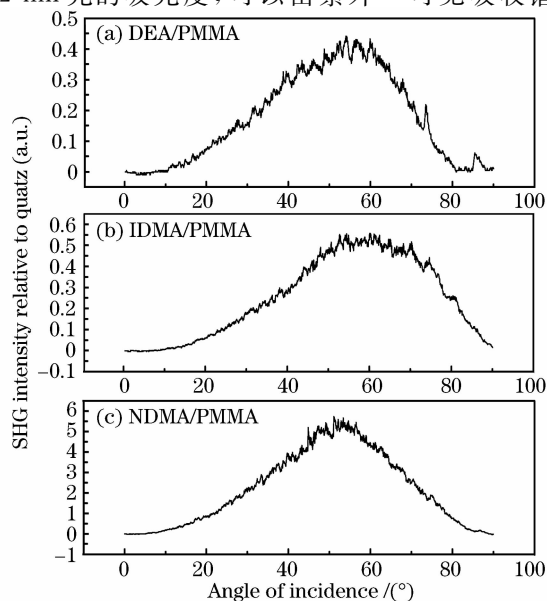


图5 SHG强度随角度变化关系

Fig. 5 Dependence of SHG intensities on incident angles of fundamental beam

出。有效倍频系数 $d_{eff} = 1/2 \chi_{eff}$ ，可得 $\frac{d_{eff}}{d_q} = \frac{\chi_{eff}}{\chi_q}$ ，已知标准石英的 $d_q = 0.2$ pm/V，经过计算得，DEA/PMMA, IDMA/PMMA, NDMA/PMMA薄膜的有效二阶非线性极化率分别为0.748, 0.794和4.420 pm/V。有效倍频系数大小关系和理论分析的微观一阶超极化率大小关系一致，说明偶氮分子结构不同使 β 存在差异，最终影响到宏观的二阶非线性系数。

4 结 论

利用电晕极化的方法实时测量了3种分子结构不同的偶氮材料的二次谐波产生随时间的变化关系，极化饱和值大小关系为 $I_{(DEA/PMMA)} < I_{(IDMA/PMMA)} < I_{(NDMA/PMMA)}$ ，并且测量了这3种材料的有效倍频系数，其值分别为0.748, 0.794和4.420 pm/V。偶氮分子引入的推拉基团的给电子和受电子能力不同，引起偶氮分子畸变程度不同，造成不同分子一阶超极化率 β 的差异，最终决定了不同分子的宏观二阶非线性特性的不同，这说明，要使分子的二阶非线性特别大，需要引入尽量大的给电子基团和受电子基团。

参 考 文 献

- Jinhai Si, Kazuyuki Hirao. Phase-matched second-harmonic generation in cross-linking polyurethane films by thermal-assisted optical poling [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(9):091105
- Wu Yonghong, Hu Guohua, Cui Yiping. Coupling based electro optic polymer variable optical attenuator using three waveguides [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(9):1397~1399
吴永红, 胡国华, 崔一平. 基于三波导耦合的聚合物光电可调光衰减器[J]. *光学学报*, 2006, **26**(9):1397~1399
- Wang Yiping, Chen Jianping, Li Xinwan *et al.*. Testing electro-optic coefficients of poled polymers by fiber-optic Mach-Zehnder interferometer [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10):1339~1342
王义平, 陈建平, 李新碗等. 光纤马赫-曾德尔干涉法测量极化聚合物的电光系数[J]. *光学学报*, 2005, **25**(10):1339~1342
- H. E. Katz, M. L. Schilling, G. E. Washington. Solution-phase dielectric characterization of the 4-amino-4'-dicyanovinylazobenzene nonlinear-optical chromophore [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(3):309~312
- Naoto Tsutsumi, Mikio Morishima, Wataru Sakai. Nonlinear optical (NLO) polymers. 3. NLO polyimide with dipole moments aligned transverse to the imide linkage [J]. *Macromolecules*, 1998, **31**(22):7764~7769
- Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Second-harmonic generation properties of push-pull azobenzene in Langmuir-Blodgett films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(Suppl.):334~335
高学喜, 王文军, 刘云龙等. “推拉”型偶氮分子LB膜的二次谐波产生[J]. *中国激光*, 2006, **33**(增刊):334~335
- Yun Bin Feng, Hu Guohua, Lü Changgui *et al.*. Characteristics

- and mechanisms of corona poling of chromophore doped polymers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(12):2379~2382
- 恽斌峰,胡国华,吕昌贵等. 掺杂型聚合物的电晕极化特性及其机理研究[J]. 光学学报, 2008, **28**(12):2379~2382
- 8 J. L. Oudar, D. S. Chemla. Theory of second-order optical susceptibilities of benzene substituent [J]. *Opt. Commun.*, 1975, **13**(2):164~168
- 9 Li Yun, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Effect of molecular structure on character of all-optical poling about azo compound thin films [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8):2140~2143
- 李 云,王文军,刘云龙等. 分子结构对偶氮化合物薄膜全光极化特性的影响[J]. 中国激光, 2009, **36**(8):2140~2143
- 10 Sergei Tretiak, Vladimir Chernyak, Shaul Mukamel. Origin, scaling, and saturation of second order polarizabilities in donor/acceptor polyenes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **287**(1-2):75~82
- 11 M. A. Mortazavi, 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]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1989, **6**(4):733~741