

氰基团修饰的苯胺类有机分子掺杂 极化聚合膜光学非线性的研究*

陶曲明 侯占佳 刘丽英 陈 杰 徐 雷 王文澄 李富铭
(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

叶明新
(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘 要 采用实时测量光学二次谐波产生(SHG)和吸收光谱的方法对苯胺类有机分子 NDA 及一种新合成的经氰基团修饰的有机分子 CNDA 掺杂 PMMA 极化聚合膜的非线性光学性质进行了研究。实验中发现两种掺杂极化聚合膜的最佳电晕极化温度均低于它们的玻转温度, CNDA/PMMA 极化掺杂聚合膜的 $\chi^{(2)}$ 较 NDA/PMMA 极化聚合膜的大。结合极化前和极化后吸收峰强度的变化, 得到 CNDA 分子的非线性极化率 β 约为 146×10^{-30} esu。在撤离极化场后, CNDA/PMMA 的二次谐波强度的弛豫也比 NDA/PMMA 的慢。

关键词 二次谐波产生, 掺杂聚合膜, 电晕极化。

1 引 言

有机聚合物材料因其具有非线性系数大、损伤阈值高、介电常数低、响应速度快、便于合成和制作等优点, 在集成光学器件, 如光倍频器件、高速波导电光调制器^[1]等方面有着极大的应用潜力。因此, 近年来, 人们对它进行了广泛的研究。然而, 一般聚合物薄膜因其内部的生色团是随意排列的, 单个极性分子的贡献相互抵消, 整个聚合物薄膜宏观上仍呈中心对称性。为了在聚合物薄膜中产生较强的二阶光学非线性, 就必须破坏这种中心对称性。现在已经发展了多种二阶非线性有机聚合物薄膜的制作技术和多种极化方法^[2, 3]。为获得大的非线性系数和慢的弛豫特性, 有机分子主客体掺杂及其客体键接到基质上体系的非线性系数的大小和弛豫特性已有较多的研究。本工作为了解氰基团对苯胺类有机分子的非线性系数及主客体掺杂后弛豫特性的影响, 采用实时测量光学二次谐波产生和吸收光谱方法对苯胺类有机分子 4'-硝基苯亚甲基-4-N,N-二甲基苯胺 (4'-nitrobenzal-4-N,N-dimethylaniline, NDA) 及经氰基团修饰的有机分子 α' -氰基 4'-硝基苯亚甲基-4-N,N-二甲基苯胺 (α' -cyano-4'-nitrobenzal-4-N,N-dimethylaniline, CNDA) 掺杂极化聚合膜的光学性质进行了比较研究。实验结果表明: CNDA 是一种性能较 NDA 更优越的制备二阶光学非线性材料的掺杂分子。

* 国家自然科学基金(69708005)、国家科委攀登项目、上海市科委及上海市教委曙光计划资助。

收稿日期: 1998-04-27; 收到修改稿日期: 1998-06-15

2 实 验

2.1 样品制备

NDA 和 CNDA 分别以 5% 的质量比掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethyl methacrylate, PMMA) 中, NDA 和 CNDA 有机分子为实验室合成的样品, 它们的分子结构分别如图 1(a) 和 1(b) 所示, PMMA 为商业购买再经提纯后得的样品, 平均分子量约为 30 万。加入适量的氯仿作为溶剂, 充分搅拌混合, 用 $0.22 \mu\text{m}$ 的针筒过滤器去除不溶杂质, 然后采用提拉的方法成膜在清洁的镀有氧化铟锡 (indium-tin oxide, ITO) 膜面的玻璃上。提拉的速度为 40 cm/min , 所制得的膜均匀光滑且透明性好。NDA 膜呈桔黄色, CNDA 膜呈紫色。将所制得的膜放置在真空烘箱内在 70°C 加热 4 小时以上, 充分去除膜内的溶剂。利用干涉显微镜测得的膜厚为 $1 \mu\text{m}$ 左右。

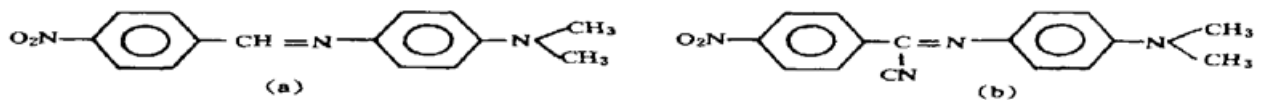


Fig. 1 Structure of the molecules used as dopants NDA (a) and CNDA (b)

2.2 实时极化二次谐波产生及吸收光谱的测量

聚合膜内的非线性有机分子是采用电晕极化的方法进行取向排列的。样品垂直固定于一个加热盒内。钨针作为电晕极化的正极, 垂直放置于距聚合膜面 1.5 cm 的位置, ITO 面作为电晕极化的负极, 极化电流通过微安表测量。为避免聚合膜中的生色团在电晕极化的过程中被空气氧化^[4], 盒内充氮气。实时二次谐波测量实验装置如图 2 所示。调 Q Nd:YAG 激光器产生的 $1.064 \mu\text{m}$ 的激光 (脉宽为 10 ns , 重复率为 10 Hz) 经格兰棱镜和 $\lambda/2$ 波片成为 P 偏振的光, 再经透镜 L_1 、 L_2 聚焦准直作为基频光, 入射到极化聚合膜样品上。所产生的 532 nm 的倍频光经干涉滤光片后用光电倍增管探测, 经 Boxcar 处理后送 X-Y 记录仪。

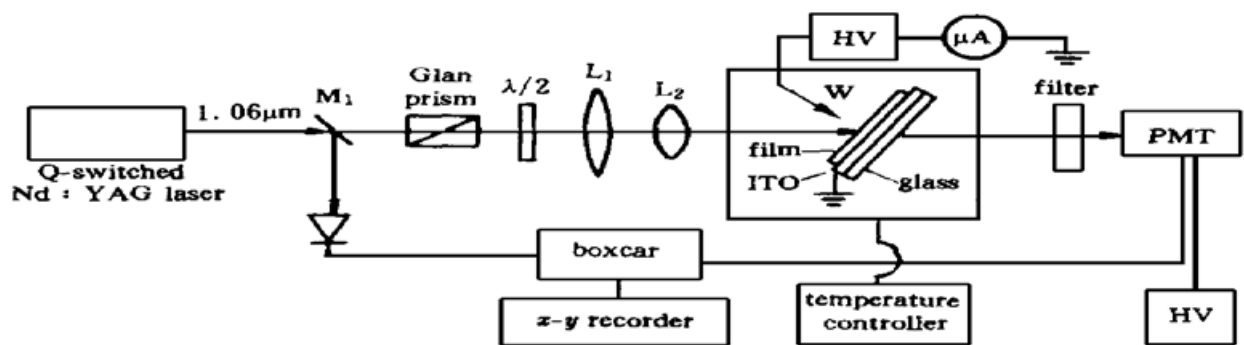


Fig. 2 Experimental set-up of in situ SHG measurement

聚合膜吸收光谱利用 UV-3101PC 型岛津紫外-可见分光光度计测量。

3 结果与讨论

3.1 用实时测量光学二次谐波产生法确定聚合膜的最佳极化条件

图 3(a)、(b) 分别是实时测量电晕极化 NDA/PMMA 和 CNDA/PMMA 膜产生的二次谐波强度 I 经参考的石英样品的信号 I_q 和膜厚 L 归一化之后 $[I/(I_q L^2)]$ 得到的曲线。由于掺杂有机分子在一定温度下, 在电场作用下的取向是有机分子克服周围基质弹性网格的作用的过

程, 图中的数据点是在相对应温度下对 X-Y 记录仪记录下的信号取平均得到的值。在室温条件下极化, 随温度的升高, 二次谐波信号增大 (AB 段), 且 NDA 和 CNDA 均在 85°C 以上; 随温度的继续升高; 二次谐波信号开始下降 (BC 段)。开始下降时的温度低于利用示差扫描量热计 (Differential scanning calorimetry, DSC) 测得的玻转温度 $T_g \approx 125^\circ\text{C}$ 。此时若是降低温度, 二次谐波信号仍能恢复到或略大于升温过程所达到的最大强度 (CD 段)。而如果进一步升温至 T_g 以上, 二次谐波信号随温度的升高而降低, 再降低温度, 二次谐波信号就不能恢复到升温过程所达到的最大强度。对图 3 可作如下解释: 随温度的升高, 在极化电场的作用下, 聚合膜中的生色团的有序度增大, 导致二次谐波的强度增大。当温度升到一定值时, 掺杂聚合膜的电导率迅速增大^[5], 导致加在聚合膜的电压降低, 使得电场对生色团的作用力减小, 生色团的有序度降低, 二次谐波信号也随之减小。但若温度进一步升高, 由于流过聚合膜的电流过大, 导致生色团的破坏。另外如温度升得过高, 生色团结晶析出也是二次谐波信号随温度的下降不能恢复的一个原因。实验中发现, 当温度升到 T_g 后再回到室温, 膜面出现细小的颗粒, 说明主-客体已分相。CNDA 和 NDA 有着不同的最佳电晕极化温度, CNDA 为 85°C 左右, 而 NDA 为 90°C 左右。

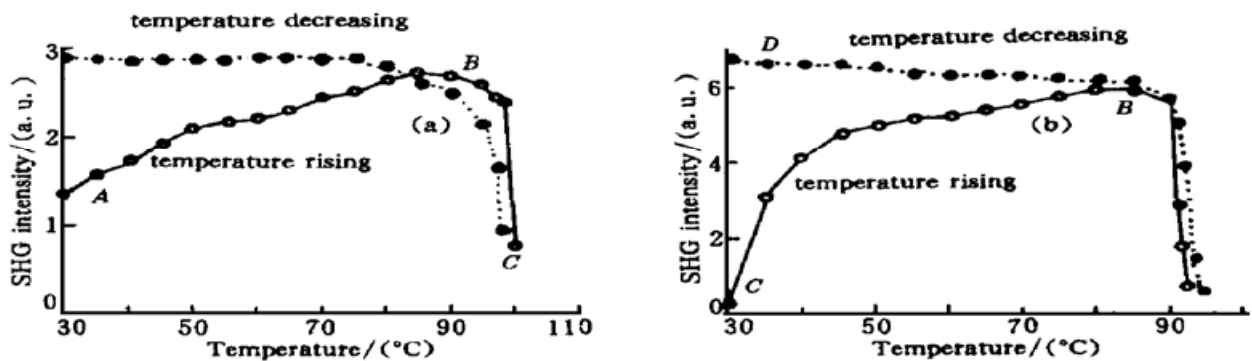


Fig. 3 Normalized in situ SHG intensity variation with temperature of NDA/PMMA (a) and CNDA/PMMA (b): temperature rising (\circ), temperature decreasing (\bullet)

3.2 NDA 膜和 CNDA 膜的有序度的比较

在最佳条件下, 两种聚合膜中生色团的有序度 Φ 是利用极化前和极化后的吸收谱的变化确定的^[6]

$$\Phi = 1 - \frac{A_{\perp}}{A_0} = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \approx \frac{\mu^2 E_p^2}{15K^2 T^2}, \quad \left(\frac{\mu E_p}{KT} \leq 1\right) \quad (1)$$

其中, A_0 为极化前的吸光度, A_{\perp} 为极化后的吸光度, θ 为有机分子固有偶极矩 μ 和极化场 E_p 之间的夹角。图 4、图 5 分别为测得的 NDA 和 CNDA 掺杂聚合膜极化前 (a) 和极化后 (b) 的吸收谱。由吸收谱可看出, 吸收峰都降低了且发生了不同程度的红移。吸收峰的降低是由于极化后, 聚合膜中生色团固有偶极矩沿着电场方向取向, 而分子的跃迁偶极矩平行固有偶极矩, 结果是垂直于极化方向 (及平行膜面的方向) 的偏振光的吸收减小。而吸收峰位的红移是由于极化电场存在的斯塔克效应, 导致生色团的激发态能级降低而造成的。为验证吸收谱的降低是否还存在其它因素, 诸如生色团的升华、热分解、电晕作用下的氧化、结晶等因素造成的吸光度的降低, 将极化后的样品加热到极化温度以上, 测得吸收峰增大 (c), 吸收谱在很大程度上发生了恢复。对样品进行二次谐波测量, 仍有刚极化后二次谐波信号强度的 6% 左右。可见未完全恢复的原因主要是仍有少部分掺杂分子的排列没有混乱, 而不存在上述原因

引起的分子破坏。因此吸收谱降低完全是分子取向造成的, 计算得到聚合膜中 NDA 的有序度为 $\Phi = 0.27$, CNDA 的有序度为 $\Phi = 0.22$ 。

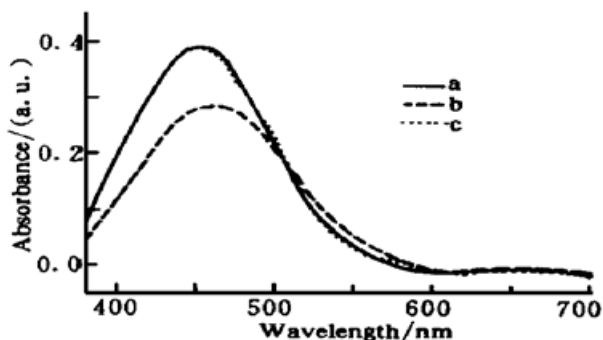


Fig. 4 Absorption spectra of NDA/PMMA

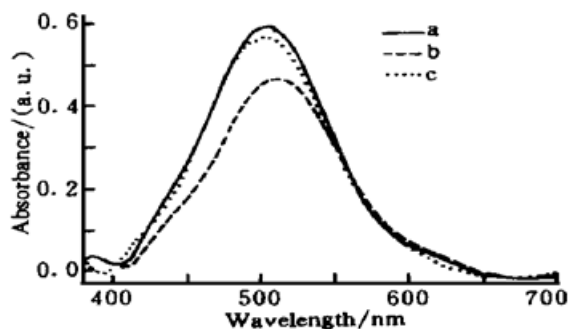


Fig. 5 Absorption spectra of CNDA/PMMA

3.3 二次谐波强度及弛豫的比较

图 6 是两种聚合膜在冷却至 30°C 去极化场之后的二次谐波的强度随时间的弛豫经参考的石英样品的信号和膜厚归一化 $[I/(I_0L^2)]$ 之后得到的曲线。由图可看出, 在刚去极化场时, CNDA 膜的二次谐波强度要比 NDA 膜的大。在去掉极化场后, 它们都有一个快速弛豫的过程, 这主要是由于表面电荷和部分束缚电荷的衰减, 使得具有较大自由转动空间的生色团自由取向而引起的。随后是一个慢弛豫过程, 这主要是由于部分剩余的束缚电荷及基质 PMMA 的弛豫所引起的。从长时间的弛豫来看, CNDA 膜的二次谐波强度衰减要比 NDA 膜的慢。弛豫半小时后, 利用 Maker 条纹法^[2]得到 CNDA 膜和 NDA 膜的二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 分别为 11.9 pm/V 和 6.92 pm/V 。由它们的掺杂浓度和取向因子 Φ , 利用^[6]

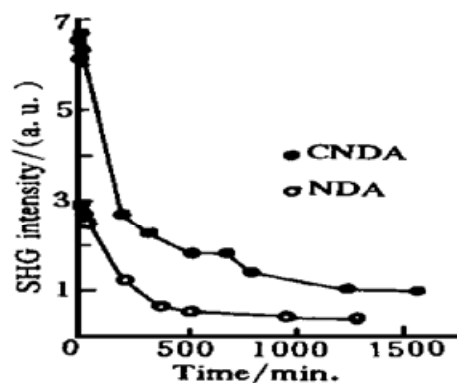


Fig. 6 Normalized SHG intensity relaxation of NDA/PMMA and CNDA/PMMA after corona poling field removed

$$\chi^{(2)} = N \beta f \langle \cos^3 \theta \rangle \approx \frac{N \beta f \mu E_p}{5KT} \propto N \beta f \Phi^{3/2}, \quad \left(\frac{\mu E_p}{KT} \leq 1 \right) \quad (2)$$

可估算出 CNDA 分子的非线性极化率 β 值, 其中 N 为掺杂浓度, f 为局域场因子。估算得 CNDA 的极化率 β 值约为 $146 \times 10^{-30} \text{ esu}$, 约是 NDA ($\beta = 77 \times 10^{-30} \text{ esu}$)^[7] 的两倍。

结 论 本文采用实时测量光学二次谐波产生和紫外-可见吸收光谱的方法对苯胺类有机分子 NDA 及一种新合成的经氰基团修饰的有机分子 CNDA 掺杂 PMMA 极化聚合膜的非线性光学性质进行了研究。确定了两种掺杂聚合膜电晕极化的最佳极化温度。在最佳极化条件下, 从极化前和极化后的吸收光谱变化可看出 CNDA 的有序度较 NDA 的差。但实时二次谐波表明: CNDA/PMMA 极化掺杂聚合膜的二阶非线性系数约是 NDA/PMMA 极化聚合膜的两倍, 结合极化前和极化后吸光度的变化, 得到 CNDA 分子的非线性极化率 β 约为 $146 \times 10^{-30} \text{ esu}$ 。在撤离极化场后, CNDA/PMMA 的二次谐波强度的弛豫也比 NDA/PMMA 慢。可见, 氰基团对苯胺类有机分子 NDA 的修饰提高了非线性系数, 但由于电晕极化方法对生色团取向存在的缺陷, 即不能加热到玻璃转温度以上, 使得生色团不能充分取向。如果 CNDA

和 NDA 具有相同的取向, 可望进一步提高 CNDA/PMMA 膜的非线性系数。

参 考 文 献

- [1] Prasad P N, Williams D J. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: John Wiley & Sons, 1991. 272~ 295
- [2] Singer K D, Sohn J E, Lalama S J. Second harmonic generation in poled polymer films. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**(5) : 248~ 250
- [3] Eich M, Sen A, Looser H *et al.*. Corona poling and real-time second-harmonic generation study of a novel covalently functionalized amorphous nonlinear optical polymer. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(6) : 2559~ 2567
- [4] Dao P T, Williams D J, McKenna W P *et al.*. Constant current corona charging as a technique for poling organic nonlinear optical thin films and the effect of ambient gas. *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**(5) : 2043~ 2050
- [5] Peled A, Schein L B. Hole mobilities that decrease with increasing electric fields in a molecularly doped polymer. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **153**(5) : 422~ 424
- [6] Page R H, Jurich M C, Reck B *et al.*. Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films. *Opt. Soc. Am. (B)*, 1990, **7**(7) : 1239~ 1250
- [7] Singer K D, Sohn J E, King L A *et al.*. Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(7) : 1339~ 1350

Optical Nonlinearity Study of Poled Cyano-Group Modified Phenylhydrazone Doped Polymer Films

Tao Quming Hou Zhanjia Liu Liying Chen Jie

Xu Lei Wang Wencheng Li Fuming

(State Key Joint Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,
Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

Ye Mingxin

(Department of Material Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 27 April 1998; revised 15 June 1998)

Abstract The optical properties of corona poled NDA and a newly synthesized CNDA doped PMMA films were investigated with in situ second-harmonic generation (SHG) measurement and absorption measurement. Optimum corona poling temperatures of these polymeric films were found lower than glass transition temperatures of the materials and the second-order nonlinear susceptibility $\chi^{(2)}$ of CNDA/PMMA is improved compared with that of NDA/PMMA. The molecular hyperpolarizability β of the CNDA was estimated to be about 146×10^{-30} esu from the measured absorbance and $\chi^{(2)}$. The relaxation of SHG intensity of CNDA/PMMA was slower than that of NDA/PMMA.

Key words SHG, doped polymer film, corona poling.