

文章编号: 0253-2239(2009)01-0268-05

两种偶氮化合物主客体掺杂薄膜的全光极化特性研究

李 云 王文军 高学喜 刘云龙 张丙元 李 慧

(聊城大学物理科学与信息工程学院, 山东 聊城 252059)

摘要 利用旋涂法制备了两种 PMMA-偶氮化合物主客体掺杂型薄膜, 并对其进行了全光极化, 采用紫外-可见吸收谱和二次谐波产生的方法研究了薄膜的二阶非线性光学特性。实验结果表明, 4'-Nitro-4-dimethylaminoazobenzene 的二阶非线性光学系数 $d_{33} = 6.89 \times 10^{-1}$ pm/V, 4'-Iodo-4-dimethylaminoazobenzene 的 $d_{33} = 7.77 \times 10^{-2}$ pm/V; 这两种薄膜在全光极化过程中二次谐波产生(SHG)强度随膜厚的变化规律以及极化饱和后的弛豫情况不相同。这些现象可从理论上解释为偶氮化合物的取代基不同而导致偶氮分子的偶极性和偶氮分子与基质间相互作用不同所产生的影响。

关键词 光学薄膜; 偶氮化合物; 取代基; 主客体掺杂; 全光极化

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092901.0268

All-Optical Poling for Two Kinds of Host-Guest Adulterant Azo Compound Thin Films

Li Yun Wang Wenjun Gao Xuexi Liu Yunlong Zhang Bingyuan Li Hui

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

Abstract Two kinds of azo compound host-guest adulterant thin films were prepared, then all-optical poling was made and their second-order nonlinear optical characteristics were studied by UV-visual spectra and second-harmonic generation. The experimental results show that the second-order nonlinear optical coefficient d_{33} of 4'-Nitro-4-dimethylaminoazobenzene was determined to be 6.89×10^{-1} pm/V, and that of 4'-Iodo-4-dimethylaminoazobenzene is 7.77×10^{-2} pm/V. In addition, the two kinds of thin films show different second-harmonic generation (SHG) dependence on the thickness and relaxation after saturation. In theory, these phenomena could be explained by that the different substituents result in different molecular dipole property and interaction between azo molecule and host materials.

Key words optical thin film; azo compound; substituent; host-guest adulterant; all-optical poling

1 引 言

偶氮类有机材料具有共轭 π -电子体系, 是一类新型的具有综合功能的光电信息材料, 近年来是光子和光电子领域研究的热点^[1~4]之一。要使偶氮化合物薄膜显示宏观的二阶非线性光学特性, 通常要利用某种方法打破薄膜的中心对称结构。多数文献中用极化^[5~7]的方法来实现这个目的。目前常用的极化方法有: 热助电极化、光助电极化和最近才广泛利用的全光极化法。全光极化完全采用光学方式实

现了偶氮分子的有极取向, 不需要直流高电压和电极, 能自动满足二次谐波的相位匹配^[8,9]条件。在常温下就可以进行; 因为只有被光照区域可发生分子的有极取向, 所以使二次谐波微观修饰成为可能。目前多数的文献中^[10~13]报道的偶氮类化合物薄膜主要有四种类型: 主客体掺杂型、侧链型、主链型和交联型。客体型薄膜制备简单, 易于操作。但主客体掺杂型薄膜的 d_{33} 值相比侧链型的要小很多, 所以利用全光极化法寻找主客体掺杂型偶氮类化合

收稿日期: 2008-04-25; **收到修改稿日期**: 2008-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(10874063)、山东省自然科学基金(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, 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, 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

物薄膜中比较大的 d_{33} 值,揭示不同取代基对偶氮化合物全光极化特性的影响,可为今后的分子设计提供有力的依据。本文从多个方面分析了分子的偶极性对全光极化后薄膜的宏观二阶非线性特性的影响,并计算了薄膜的二阶非线性光学系数。

2 全光极化原理

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^[14,15]。在基频光(ω)和倍频光(2ω)的共同作用下,偶氮分子在极性电场的作用下将产生有极激发,反(trans)态的分子将异构到顺(cis)态,接着偶氮分子发生反-顺-反(trans-cis-trans)异构取向,以致偶氮掺杂化合物薄膜的中心对称性被打破而产生非零的二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 。影响薄膜二次谐波产生的因素有很多,其中包括:偶氮分子的偶极性(偶极性的强弱决定了分子光化学激发势能 ϵ 的大小);薄膜的厚度(如果材料在倍频光处有吸收 α ,则由朗伯特定律:光强 R 随着光传播距离 z 的变化关系为 $R(z)=R_0 \exp(-\alpha z)$ 和偶氮分子与主体基质之间的作用等等。

3 实 验

实验所用的两种偶氮化合物购买于 J&K Chemica 公司,分别简称为 A 和 B,其分子结构如图 1 所示。把偶氮化合物 A 和 B 与 PMMA 以质量比 1:10 溶于氯仿配成 50 mg/ml 的透明溶液,然后在 KW-4 型(天津产)溶胶-凝胶机上以合适的转速和时间旋涂成膜,最后置于真空干燥箱内保持 45℃ 干燥 12 h 以上待用。制得的主客体掺杂型样品分别简称为 A-PMMA 系列薄膜(由薄到厚分为 A1、

A2、A3、A4)和 B-PMMA 系列薄膜(由薄到厚分为 B1、B2、B3、B4)。

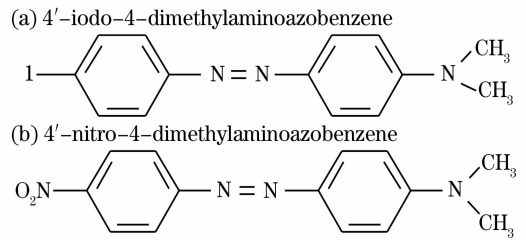


图 1 偶氮化合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of azobenzene compounds

全光极化的光路图如图 2 所示, F_1 为红外的滤光片, F_2 为隔红滤光片, F_3 为透 532 nm 的干涉滤光片,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 PY61C 型锁模 Nd:YAG 皮秒激光器,其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 R 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 被分光镜分成两束,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 照射样品以测量薄膜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。

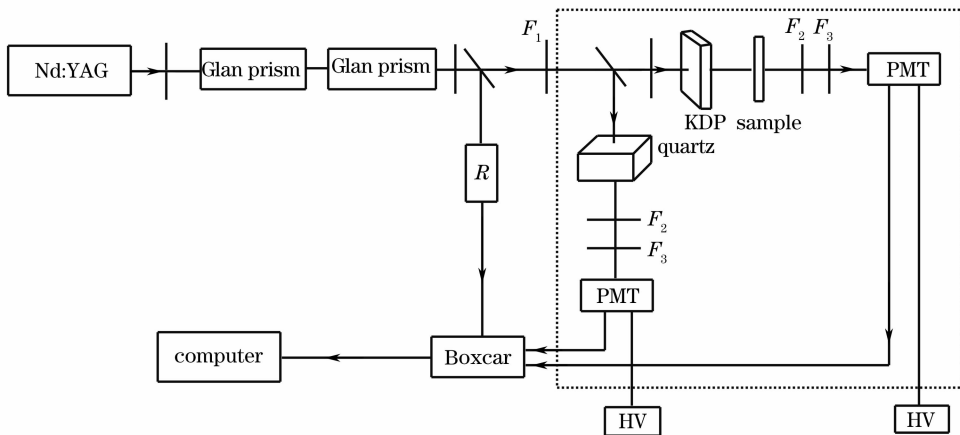


图 2 全光极化的实验光路图

Fig. 2 Schematic diagram of all-optical poling experiment

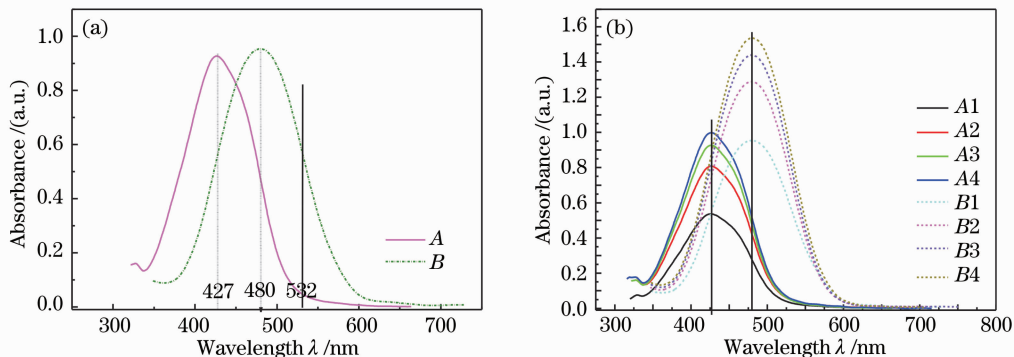


图 3 A-PMMA 和 B-PMMA 的紫外-可见吸收谱

Fig. 3 Ultraviolet-visible absorption spectra of A-PMMA and B-PMMA

4 结果与分析

4.1 紫外-可见吸收谱

图 3 是主客体掺杂偶氮化合物 A-PMMA 和 B-PMMA 的紫外-可见吸收谱图。其中从图 3(a) 可以看出 A-PMMA 和 B-PMMA 薄膜的吸收峰分别是 427 nm 和 480 nm, 说明 A-PMMA 薄膜的光化学激发势能要大于 B-PMMA 的。A-PMMA 在 532 nm 处的吸收远小于 B-PMMA。从图 3(b) 可以

看出对于不同膜厚的样品仅是吸光度发生了变化, 而吸收峰位没变。这就说明了随着膜厚的增加薄膜内分子的微结构没有发生变化。

4.2 膜厚和折射率的测量

在美国 J. A. Woollam 公司生产的 M-2000 型椭圆偏仪上测量薄膜的厚度和折射率, 用 WVASE32 软件拟合后的数据如表 1 所示。

表 1 薄膜的厚度和折射率

Table 1 Thickness and refractive index of thin films

Sample	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
Thickness /nm	1669.75	2789.34	2987.59	3442.09	1492.25	2238.03	2755.06	3243.72
n	1.5048				1.4945			

4.3 极化和弛豫

对以上制得的八块样品在相同的条件下进行全光极化。图 4(a) 是样品 A1、A2、A3、A4 的 SHG 强度随极化时间的变化规律。由图 4 可以看出, 对于 A-PMMA 系列薄膜, 随着薄膜厚度的增加, SHG 饱和值有先增大后饱和的趋势但变化范围很小, 在 ± 0.01 a. u. 之内。并且膜厚越厚极化达到饱和所

需的时间越长。

图 4(b) 是样品 B1、B2、B3、B4 的 SHG 强度随极化时间增加的变化规律。可见对于 B-PMMA 系列薄膜, 随着膜厚的增加 SHG 强度先是很明显地增大然后随着厚度的进一步增加, 反而又减小。

A-PMMA 和 B-PMMA 系列薄膜的 SHG 强度随薄膜厚度变化情况的不同主要是由于两种偶氮材

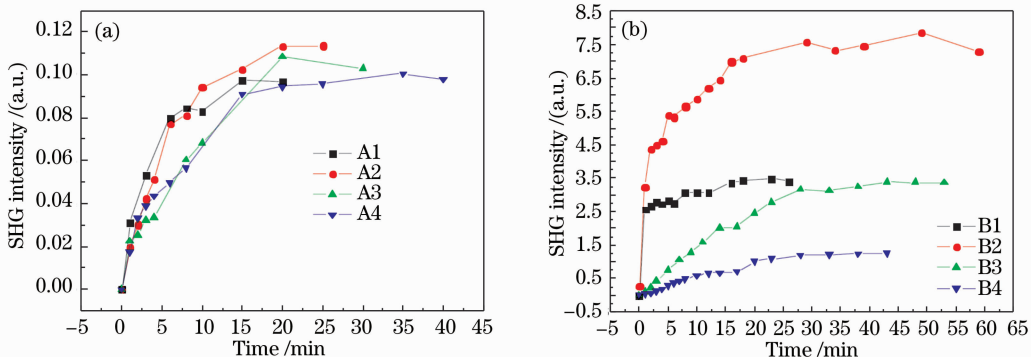


图 4 A1, A2, A3, A4 (a), B1, B2, B3, B4 (b) 的 SHG 强度随极化时间的变化关系

Fig. 4 Dependence of SHG intensity on poling time for A1, A2, A3, A4 (a), B1, B2, B3, B4 (b)

料的取代基不同所致。由图 1 可知,偶氮化合物 A 和 B 分子都是非中心对称的,分子一端的基团是电子受体而另一端的基团是电子给体,给体和受体之间由不饱和的 N=N 键和苯环的 π 共轭体连接起来,即具有共轭 π -电子结构,是准一维偶极分子。不同之处是 A 左端的取代基碘基(-I)为弱极性基团,而 B 的取代基硝基(-NO₂)为强极性基团,所以有机分子 B 的偶极性比 A 的要强的多,光化学激发势能 $\epsilon_B < \epsilon_A$,这也可以从图 3(a)中的吸收谱得以验证。因此,当极化时,在极性电场的激发下有机分子发生 tran-cis 光化学异构,B-PMMA 的异构化程度要比 A-PMMA 大很多,极化后宏观表现出来的饱和二次谐波信号强度 B-PMMA 系列薄膜比 A-PMMA 的大一个数量级。但 SHG 强度随薄膜厚度的变化还要受到材料在 532 nm 处吸收以及掺杂主体基质对其的影响,图 3(a)中 B-PMMA 在 532 nm 处的吸光度(OD)远大于 A-PMMA,大约是 12.8 倍。有机分子 B 的偶极性,受主体 PMMA 的影响小,而 A 的弱,主体 PMMA 对其取向的影响不可忽略。因此,对于 B-PMMA 系列薄膜,在 532 nm 处大的吸收占主导地位,薄膜小于 1 μm 时几乎不存在薄膜内部产生二次谐波被薄膜自身的吸收的现

象,但随着厚度的增加,这种现象逐渐增强,宏观表现出来的 SHG 强度就会明显减小。A-PMMA 系列薄膜在 532 nm 处吸收很小,偶极性很弱,随着厚度的增加参与极性取向的分子数增加。但受主体的影响很大,相应衰减也比较明显,因此膜厚越厚极化达到饱和所需的时间越长,测量结果所显示的是宏观表现的 SHG 强度变化不大。

表 2 拟合函数 $y(t) = y_0 + K_0 \exp(-t/\tau_0)$ 中的参数

Table 2 Parameters of the simulation function

$$y(t) = y_0 + K_0 \exp(-t/\tau_0)$$

Sample	y_0	K_0	τ_0
A2	0.07009	0.03146	2.52968
B3	1.84029	3.00531	5.86742

以上的分析也可以通过弛豫的研究得以说明,图 5 是选取两块膜厚相近的样品 A2 和 B3 进行的光弛豫测量,即在极化达到饱和后一直在 1064 nm 光的照射下测量数据。为了说明问题图示只截取 10 min 左右的数据。对 A2 和 B3 的弛豫数据利用单指数函数 $y(t) = y_0 + K_0 \exp(-t/\tau_0)$ 进行拟合,拟合后的参数见表 2。在膜厚相近的情况下,B3 的 cis-trans 光化学异构后有效的永久性取向分子 y_0 约是 A2 的 26.26 倍,有机分子的寿命 τ_0 约是 A2 的 2.32 倍。

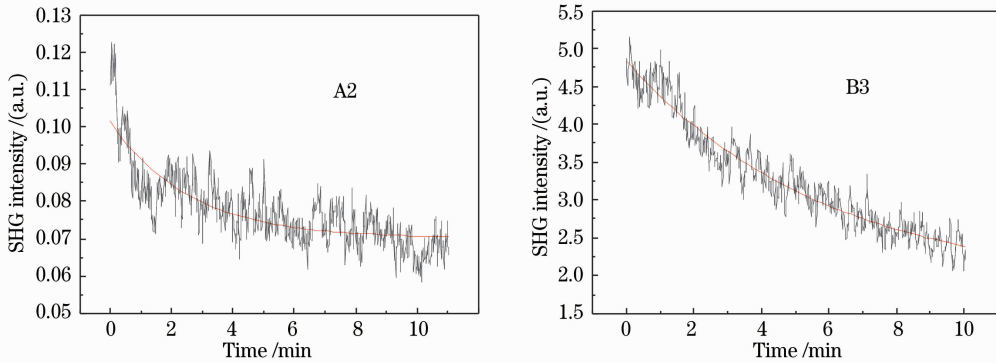


图 5 A2 和 B3 随时间的弛豫情况

Fig. 5 Relaxation of A2 and B3 with time

4.4 d_{33} 值的计算

依据 Celine Fiorini 和 Farra Charra 等人推导出的 SHG 信号大小公式,即在探测光和基频光一样的情况下

$$I_{2\omega}^{\text{SHG}} = \frac{\omega^2 d_{\text{eff}}^2 l^2}{4n^2 c^2 10^{\text{OD}}} I_{\omega}^2 \left[1 + \text{sinc}^2 \left(2\pi \frac{l}{l_c} \right) + 2\text{sinc} \left(2\pi \frac{l}{l_c} \right) \cos \left(2\Delta\phi + 2\pi \frac{l}{l_c} \right) \right], \quad (1)$$

式中 $d_{\text{eff}}^2 = \chi_{\text{eff}}^2/2$ 代表薄膜的二阶非线性光学系数 d_{33} 。由于实验是在共线光路下进行的,所以 $\Delta\phi = 0$ 。用 $I'_{2\omega}^{\text{SHG}}$ 表示标准石英的 SHG 信号大小,则

$$I'_{2\omega}^{\text{SHG}} = \frac{\omega^2 d'_{33} l'^2}{4n'^2 c^2 10^{\text{OD}'}} I_{\omega}'^2 \left[1 + \text{sinc}^2 \left(2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) + 2\text{sinc} \left(2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) \cos \left(2\pi \frac{l'}{l'_c} \right) \right], \quad (2)$$

(1)式、(2)式作比后可得(3)式

$$\frac{I_{2\omega}^{\text{SHG}}}{I'_{2\omega}^{\text{SHG}}} = \frac{d_{33}^2 l^2 n'^2}{d'^2_{\text{eff}} l'^2 10^{\text{OD}'}} \times \frac{[1 + \text{sinc}^2(2\pi l/l_c) + 2\text{sinc}(2\pi l/l_c)\cos(2\pi l/l_c)]}{[1 + \text{sinc}^2(2\pi l'/l'_c) + 2\text{sinc}(2\pi l'/l'_c)\cos(2\pi l'/l'_c)]}, \quad (3)$$

(3)式中 $I_{2\omega}^{\text{SHG}}$ 为样品在极化达到饱和后的 SHG 值, $I'_{2\omega}^{\text{SHG}}$ 为标准石英的最大 SHG 值, n 为样品的折射率, ρ 为薄膜在 2ω 处的光学密度, l 为薄膜厚度, l_c 为相干长度。在实验中所用的标准石英 $l' = 20.65 \times 10^3 \text{ nm}$, $d'_{\text{eff}} = 0.2 \text{ pm/V}$, $n' = 1.515$, $l'_c =$

$20.65 \times 10^3 \text{ nm}$ 及石英 Maker 条纹的最大值 $I'_{2\omega}^{\text{SHG}} = 4I'_{2\omega}^{\text{SHG}}$, 把以上已知数据和实验数据代入(3)式可求得样品的 d_{33} 值。以样品 A2 和 B2 为例, 表 3 是相应的实验数据及结果。

表 3 A2 和 B2 的二阶非线性光学系数

Table 3 Second-order nonlinear optical coefficient of A2 and B2

Sample	$I_{2\omega}^{\text{SHG}}/\text{a. u.}$	ρ	$I'_{2\omega}^{\text{SHG}}/(\text{a. u.})$	n	l/nm	l_c/nm	$d_{33}/(\text{pm/V})$
A2	0.1137	0.0468	54.355	1.5048	2789.337	8800	7.77×10^{-2}
B2	7.6676	0.7070	128.661	1.4945	2238.029	11515	6.89×10^{-1}

计算结果表明, B2 的 d_{33} 值是 A2 的 8.9 倍。这主要是 B2 的一端取代基 $-\text{NO}_2$ 的极性比 A2 的 $-I$ 强, 形成的有机分子偶极性也强的原因。

5 结 论

通过对两种取代基不同的偶氮化合物-PMMA 旋涂膜进行紫外-可见吸收谱、全光极化和弛豫的测量与分析, 结果表明, 偶氮分子的偶极性、偶氮分子和 PMMA 之间的相互作用以及材料在 532 nm 处的吸收对薄膜的 SHG 强度都有影响, 所以, 偶氮化合物中分子偶极性强的(取代基为 $-\text{NO}_2$)二阶非线性光学系数 d_{33} 的值比弱极性的(取代基为 $-I$)大一个数量级, 并且在膜厚相近的情况下, SHG 强度的变化规律不相同。这些都可以为今后的分子设计提供有力的实验依据。

参 考 文 献

- Wang Guangbin, Li Jing, Hou Lisong *et al.*. Determination of the optical parameters of an azo dye-doped polymer thin film[J]. *Chin. J. Lasers*, 2000, **A27**(4): 353~357
王光斌, 李 晶, 侯立松等. 偶氮染料掺杂高分子薄膜的光学常数[J]. *中国激光*, 2000, **A27**(4): 353~357
- Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong *et al.*. Second-Harmonic generation properties of push-pull azobenzene in Langmuir-Blodgett films[J]. *Chin. 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
- Luo Duanbin, She Weilong, Wu Shuizhu. Dielectric characteristic of photoinduced isomerization in azo-dye doped polymeric matrices[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(11): 1534~1533
罗殿斌, 佘卫龙, 吴水珠. 掺偶氮染料聚甲基丙烯酸甲酯的介电特性研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(11): 1534~1533
- Wang Wenjun, Li Shuhong, Zhang Shanbiao *et al.*. Dielectric characteristic of photoinduced isomerization in azo-dye doped polymeric matrices Langmuir-Blodgett film and second-order nonlinear optical properties of a novel material [J]. *Chin. J. Lasers*, 2004, **31**(3): 289~292
王文军, 李淑红, 张山彪等. 一种新型材料的 LB 膜及非线性光学特性研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(3): 289~292
- Jiayun Guo, Jinhai Si, Guodong Qian *et al.*. Second-order

- nonlinearity in bulk azodye-doped hybrid inorganic-organic materials by nonresonant all-optical poling[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **381**: 677~682
- Jia Yajie, Guo Bin, Wang Gongming. Research of all-optical poling of azobenzene polymer films[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2005, **17**(suppl): 193~197
贾亚杰, 郭 斌, 王恭明. 偶氮聚合物薄膜的全光极化研究[J]. *强激光与粒子束*, 2005, **17**(增刊): 193~197
 - Lü Shizhi, Cao Zhuangqi, Wang Feng *et al.*. Influence of polymer film thickness and polarization process on secondary harmonic generation [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2004, **31**(4): 28~31
吕仕智, 曹庄琪, 王 峰等. 聚合物薄膜厚度和极化工艺对二次谐波的影响[J]. *光电工程*, 2004, **31**(4): 28~31
 - Ren Tiexiong, Yu Jian, Sang Mei *et al.*. Real-time monitoring to fabrication of PPKTP crystal utilizing electro optical effect[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(10): 1554~1558
任铁雄, 于 建, 桑 梅等. 利用电光效应实现周期极化 KTP 晶体制作过程的实时监控[J]. *光学学报*, 2006, **26**(10): 1554~1558
 - Fu Weijia, Yu Jian, Kang Yuzhuo *et al.*. 13 mW-continuous-wave green light output by quasi-phase-matched frequency doubling in periodically poled KTP [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(6): 1063~1066
付伟佳, 于 建, 康玉琢等. 准相位匹配 PPKTP 晶体连续倍频 13 mW 绿光输出[J]. *光学学报*, 2007, **27**(6): 1063~1066
 - Aleksandra Apostoluk, Jean-Michel Nunzi, Igor F. Perepichka *et al.*. All-optical poling properties of new nonlinear fluorene derivatives[J]. *Chem. Phys.*, 2007, **331**: 339~345
 - Yu Sui, Xiuqin Yu, Jie Yin *et al.*. All-optical poling of a side-chain poly(urethane-imide) film and surface morphology studies [J]. *Opt. Commun.*, 2001, **191**: 439~444
 - Yu Sui, Dong Wang, Jie Yin *et al.*. Investigation of dipole orientation in a side-chain second-order nonlinear optical poly(urethane-imide) by real-time variable temperature FT-IR spectroscopy[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **339**: 186~190
 - E. Ortyl, S. W. Chan, J.-M. Nunzi *et al.*. Second harmonic generation by all-optical poling and its relaxation in the polymer films containing azo sulfonamide chromophores [J]. *Optical Materials*, 2006, **29**: 268~272
 - 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
 - Aleksandra Apostoluk, Jean-Michel Nunzi, V. Boucher. 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