

# 含三氰基二氢呋喃结构单元的非线性光学聚合物的制备与性能研究

韩莉坤<sup>1</sup> 蒋亚东<sup>2</sup> 李元勋<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 电子科技大学空天科学技术研究院, 四川 成都 610054  
<sup>2</sup> 电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054  
<sup>3</sup> 电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054

**摘要** 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应合成了一种含三氰基二氢呋喃结构单元的新型非线性光学聚合物(P1), 并采用旋涂法和电晕极化方式制备了极化聚合物膜。利用原子力显微镜和紫外可见分光光度计研究了极化前、后聚合物膜的表面形貌和吸光度的变化, 并根据极化前后薄膜吸光度的变化计算了发色团分子的有序度,  $\Phi=0.20$ 。采用二次谐波法测试了极化聚合物膜的二阶非线性光学特性及其稳定性。结果表明, 经过电晕极化后, 聚合物膜的倍频系数  $d_{33}=9.4$  pm/V。在室温下放置 2 天后,  $d_{33}$  值稳定在初始值的 70% 以上。与掺杂型聚合物膜相比, 二阶非线性光学稳定性有了明显提高。

**关键词** 非线性光学; 三氰基二氢呋喃; 聚合物; 二次谐波产生

中图分类号 O437 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.0131004

## Study on the Preparation and Properties of the Nonlinear Optical Polymer Containing Tricyanofuran Units

Han Likun<sup>1</sup> Jiang Yadong<sup>2</sup> Li Yuanxun<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Astronautics and Aeronautics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

<sup>2</sup> School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

<sup>3</sup> School of Microelectronics and Solid-State Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610054, China

**Abstract** A novel nonlinear optical polymer (P1) containing tricyanofuran units is synthesized by Friedel-Crafts reaction. The polymeric films are then fabricated by means of the spin-coating method, and the alignment of the chromophores of the polymeric film is carried out by corona poling method. The poling behaviors of the films are studied by UV-visible absorption spectra and atomic-force microscopy (AFM). From the absorbance change, the order parameter ( $\Phi=0.20$ ) of the poled film can be estimated. The second-order nonlinear optical properties of the polymer are measured by the second harmonic generation (SHG), and the obtained value of the second harmonic coefficient  $d_{33}=9.4$  pm/V. The sample is stored at room temperature for 2 d, and the value of  $d_{33}$  is remained at 70% of the initial value. The experimental results show that compared with the host-guest adulterant polymer, P1 possesses competitive optical nonlinear stability.

**Key words** nonlinear optics; tricyanofuran; polymer; second harmonic generation

**OCIS codes** 310.3840; 190.4400

收稿日期: 2010-03-22; 收到修改稿日期: 2010-06-17

作者简介: 韩莉坤(1979—), 女, 博士, 讲师, 主要从事有机光电材料及器件方面的研究。E-mail: hanlikun@uestc.edu.cn

## 1 引言

随着信息技术的飞速发展,利用光作为信息传输、存储和处理工具的集成光学器件将得到广泛的应用,这些应用的共同要求是制作器件的材料必须具有较大的非线性光学系数和良好的光、热稳定性。与无机材料相比,有机二阶非线性光学(NLO)材料具有非线性光学系数大、光损伤阈值高、响应速度快、易于分子设计和与半导体工艺相兼容等优点,是近年来研究的热点,受到科研工作者的普遍关注<sup>[1~5]</sup>。

三氰基二氢呋喃衍生物由于其特殊的电子受体结构,具有很高的二阶微观非线性光学系数,是一类极具应用前景的小分子化合物,目前对于它的应用通常是将其与聚合物材料混合,经过电场极化,形成主/客体掺杂型极化聚合物。但是这一类掺杂型极化聚合物在电场极化后,发色团分子会发生极化弛豫现象,从而导致器件的寿命及性能大幅度下降<sup>[6~8]</sup>。通过 Friedel-Crafts 烷基化反应将具有三氰基二氢呋喃结构的发色团分子 DCDHF-2-V 引入聚合物的支链,制备了含有三氰基二氢呋喃结构单元的非线性光学聚合物,并研究了它的二阶非线性光学特性。

## 2 实验部分

### 2.1 实验药品

DCDHF-2-V 为实验室自制,具体合成路线参考文献<sup>[9]</sup>;1,4-双氯甲基苯,购自 Sigma-Aldrich 公司;四氯化锡( $\text{SnCl}_4$ )、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )、盐酸、氯苯、丙酮和甲苯均为市售分析纯,购自成都市科龙化工试剂厂。

### 2.2 含三氰基二氢呋喃结构单元的聚合物 P1 的合成

含三氰基二氢呋喃结构单元的聚合物 P1 的合成路线如图 1 所示。首先在 50 mL 具有氮气入口的三颈瓶中加入 6 mL 的氯苯和 0.716 g (2 mmol) 的 DCDHF-2-V,充分搅拌制成溶液,再将等摩尔的 1,4-双氯甲基苯和 0.09 g 催化剂( $\text{SnCl}_4$ )溶于 6 mL 的氯苯中,并将其缓慢滴加到三颈瓶中,通氮气保护,70 °C 下反应 8 h;随后,冷却至室温,加入质量分数为 10% 的盐酸溶液,搅拌,分出水相,有机相用无水碳酸钙干燥,然后倒入大量丙酮析出聚合物,过滤,再用甲苯溶解,并再倒入大量丙酮,析出聚合物,重复此提纯操作 2 次,最后真空干燥,得到目标产物 0.317 g,产率约为 30%。

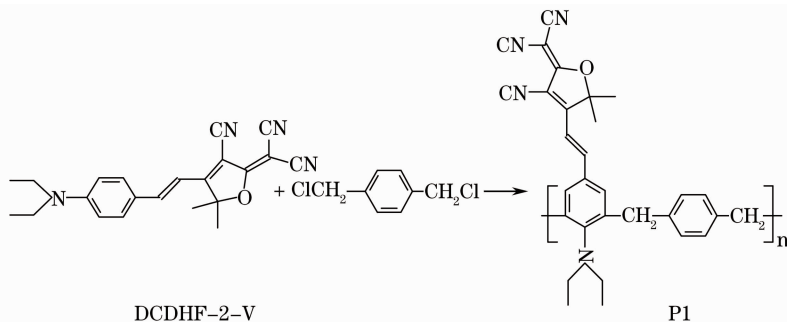


图 1 P1 的合成路线

Fig. 1 Synthesis of P1

### 2.3 极化聚合物膜的制备

将得到的聚合物材料溶于氯仿中,充分搅拌后采用孔径为 0.45  $\mu\text{m}$  的针头过滤器过滤,将滤液旋涂于氧化铟锡(ITO)玻璃上,得到厚度在 1~2  $\mu\text{m}$  尺寸范围内的聚合物膜。然后将其放入 70 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 以除去残留的溶剂,得到深紫色的均一透明的光学薄膜。采用电晕极化方式使聚合物膜中的发色团沿电场方向取向,整个极化过程在氮气气氛中进行,极化电压为 7 kV,极化温度为 180 °C,极化时间持续 10 min 后,保持电压,让薄膜冷却至室温。

## 3 结果与讨论

### 3.1 极化前后聚合物膜的表面形貌分析

图 2 为极化前后的 P1 聚合物膜的原子力显微镜(AFM)表面形貌图。从图中可以看出,极化前,聚合物膜表面较为平整致密,没有明显的团聚和结晶结构,粗糙度很小[图 2(a)]。而极化后聚合物膜的表面形貌有了明显改变,沿电场方向形成很多突起和凹陷[图 2(b)]。这是由于在强烈的电场作用下,掺杂聚合物体系中的偶极分子沿电场取向,打破了材料原有的中心对称性,形成了各向异性。

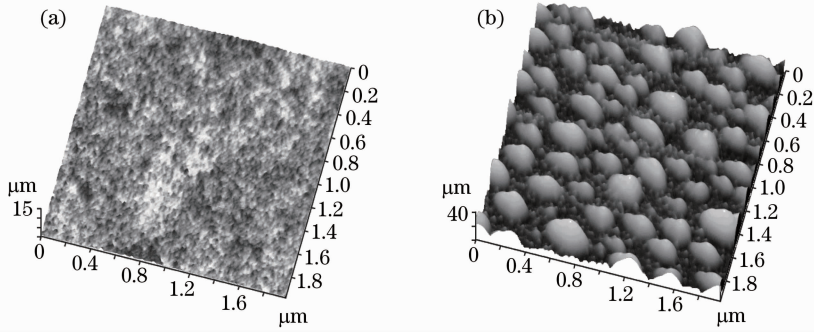


图 2 P1 聚合物膜的原子力显微镜(AFM)图。(a)极化前,(b)极化后

Fig. 2 AFM images of P1 spin-coated film. (a) before corona poling, (b) after corona poling

### 3.2 紫外-可见吸收光谱分析

图 3, 4 分别为聚合物 P1 和掺杂型聚合物 DCDHF-2-V/PMMA 极化前后的吸收光谱。从图中可以看出,极化前后的吸收谱形状相似,极化后吸收峰降低了且发生了轻微的红移。吸收谱的形状相似表明在极化过程中,发色团的化学结构没有变化。吸收峰的降低是由于极化后,聚合物膜中发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(即平行膜

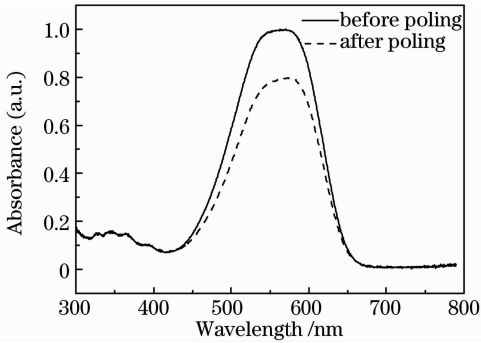


图 3 聚合物 P1 极化前后的紫外-可见光谱

Fig. 3 UV-vis absorption spectra of P1 film before and after poling

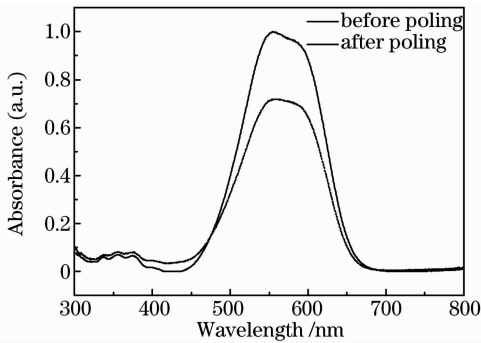


图 4 掺杂型聚合物膜 DCDHF-2-V/PMMA 极化前后的紫外-可见光谱

Fig. 4 UV-vis absorption spectra of DCDHF-2-V/PMMA film before and after poling

面方向)的偏振光的吸收减小,即电致色变现象。而吸收峰位的红移是由于在极化过程中,聚合膜表面聚集的表面电荷和聚合膜内部存在的注入电荷产生的静电场引起的发色团的激发态能级降低,导致 Stark 效应造成的<sup>[10]</sup>。

聚合物膜中发色团的有序度可以利用极化前后吸收谱的变化来确定<sup>[11]</sup>:

$$\Phi = 1 - (A_{\perp} / A_0), \quad (1)$$

式中  $A_0, A_{\perp}$  为极化前后的吸光度。根据(1)式计算可得,P1 聚合物膜中发色团的有序度  $\Phi=0.20$ ,比掺杂型聚合物膜中发色团的有序度( $\Phi=0.29$ )要小一些,原因是由于 P1 聚合物中的发色基团链接在聚合物的侧链上,在相同的电晕极化条件下,侧链型聚合物中发色基团的强极性使它易形成不贡献于二次谐波产生(SHG)的反平行聚集结构,从而造成极化困难,影响发色团分子沿电场方向取向的有序度。

### 3.3 聚合物膜二阶非线性光学性能的测定

采用二次谐波法测量由聚合物 P1 制备的极化聚合物膜的二阶非线性光学性能。对于极化聚合物材料来说,它们具有  $C_{\infty v}$  对称性,相应的倍频系数矩阵和非线性极化矩阵为<sup>[12]</sup>

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{33} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

因此,极化薄膜只有两个独立非零张量元  $d_{31}$  和  $d_{33}$ 。它们可以分别通过测量 s 偏振和 p 偏振的基频光产生的 p 偏振二次谐波而计算得到。测试所用光源为 Nd:YAG 激光器,基频光波长  $\lambda=1064 \text{ nm}$ ,以石英晶体为参照物,测得刚极化后 P1 极化薄膜的倍频系数  $d_{33}=9.4 \text{ pm/V}$ 。

在极化聚合物坐标体系中, $d_{33}$  与  $d_{31}$  的关系为<sup>[13,14]</sup>

$$\frac{d_{33}}{d_{31}} = \frac{2\langle \cos^3 \theta \rangle}{\langle \cos \theta \rangle - \langle \cos^3 \theta \rangle} = \frac{u \coth u + \frac{6}{u} \coth u - 3 - \frac{6}{u^2}}{1 - \frac{3}{u} \coth u + \frac{3}{u^2}}, \quad (2)$$

式中  $\theta$  代表非线性光学发色团的电荷转移轴与外加电场之间的夹角,  $\coth x = \frac{\exp x + \exp(-x)}{\exp x - \exp(-x)}$ 。对于极化聚合物膜来说,  $u$  和发色团的有序度  $\Phi$  的关系为

$$\Phi = 1 + \frac{3}{u^2} - \frac{3}{u} \coth u. \quad (3)$$

由前面计算可知  $\Phi = 0.20$ , 代入(3)式中得到  $u = 2.045$ ,  $\coth u = 1.034$ , 再代入(2)式中得到  $d_{33}/d_{31} = 3.56$ , 与理想情况下的  $d_{33}/d_{31} = 3$  有一定偏差, 通过这个比值可计算得到  $d_{31} = 2.64 \text{ pm/V}$ 。

由于聚合物中发色团分子的最大吸收峰在 570 nm 处, 如果考虑到由发色团分子在倍频光波长 (532 nm) 处吸收造成的损耗, 则对  $d_{33}$  进行修正<sup>[15]</sup>:

$$d_{33} = d_{33,0} \exp(\alpha L/4) (\alpha L/4) / \sinh(\alpha L/4), \quad (4)$$

式中  $d_{33,0}$  是未经校正的二次谐波系数,  $\sinh x = \frac{\exp x - \exp(-x)}{2}$ ,  $L$  是薄膜厚度,  $\alpha$  是极化薄膜的吸收系数,  $\alpha$  可以由下式求得:

$$I_1/I_0 = \exp(-\alpha L), \quad (5)$$

式中  $I_0$  和  $I_1$  分别是激光通过薄膜前后的光强。因为吸光度的定义为

$$A = -\lg(I_1/I_0), \quad (6)$$

因此,

$$\alpha = \ln 10^A / L = 2.30A/L. \quad (7)$$

经过修正后, 聚合物膜的倍频系数  $d_{33} = 23.3 \text{ pm/V}$ 。

将极化后的聚合物膜在常温下放置两天, 检测  $d_{33}$  值随时间的变化情况。实验表明, 刚极化完聚合物 P1 的倍频系数  $d_{33} = 9.4 \text{ pm/V}$ , 在室温下放置 2 天后,  $d_{33}$  值稳定在初始值的 70% 以上, 而掺杂型聚合物膜 DCDHF-2-V/PMMA 在放置 2 天后,  $d_{33}$  值仅为初始值的 38% (如图 5 所示)。结果说明将三氰基二氢咪喃发色团分子链接在聚合物链上, 材料的二阶非线性光学稳定性有了明显提高。

## 4 结 论

通过 Friedel-Crafts 烷基化反应将新型发色团分子 DCDHF-2-V 引入聚合物的支链, 合成了含三

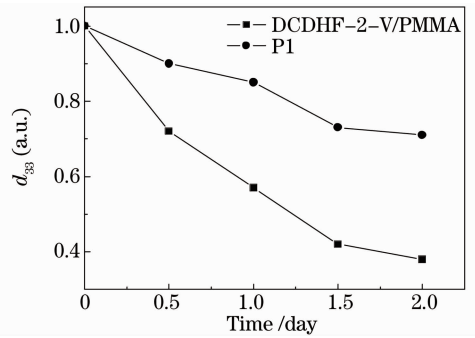


图 5 两种薄膜的  $d_{33}$  室温稳定性曲线

Fig. 5 Plot of  $d_{33}$  against time at room temperature

氰基二氢咪喃结构单元的聚合物材料 P1, 研究了材料的极化特性和非线性光学性能。结果表明, 刚极化后 P1 极化薄膜的倍频系数  $d_{33} = 9.4 \text{ pm/V}$ , 且  $d_{33}$  值的时间稳定性远远高于由三氰基二氢咪喃单体与聚合物混合制成的掺杂型极化聚合物膜 DCDHF-2-V/PMMA。原因是由于将三氰基二氢咪喃单体链接到聚合物支链上, 有利于提高发色团单元的含量, 并且通过聚合物的形成, 提高了材料的耐热性能与光稳定性, 为该材料在光电器件中的实际应用提供了有利条件。

## 参 考 文 献

- Li Yuanxun, Zhang Huaiwu, Han Likun. Synthesis and properties of second-order nonlinear optical polyimide [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2005, **16**(9): 1071~1073  
李元勋, 张怀武, 韩莉坤. 二阶非线性光学聚酰亚胺的合成及性能[J]. *光电子·激光*, 2005, **16**(9): 1071~1073
- Dalton L. R., Harper A. W., Ghosn R. Steier *et al.*. Synthesis and processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics[J]. *Chem. Mater.*, 1995, **7**(6): 1060~1081
- Li Yun, Wang Wenjun, Gao Xuexi *et al.*. All-optical poling for two kinds of host-guest adulterant azo compound thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 268~272  
李 云, 王文军, 高学喜 等. 两种偶氮化合物主客体掺杂薄膜的全光极化特性研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 268~272
- Gao Lili, Chen Yu, He Nan *et al.*. Studies on the nonlinear optical and optical limiting properties of perfluorinated titanium (IV) phthalocyanines[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(4): 1122~1129  
高丽丽, 陈 彧, 何 楠 等. 全氟取代的钛酞菁衍生物的非线性光学和光限幅性能研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(4): 1122~1129
- Cai Zhibin, Zhou Mao, Gao Jianrong. Synthesis and third-order optical nonlinearities of new organic conjugated azo compounds [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(4): 972~977  
蔡志彬, 周 茂, 高建荣. 新的偶氮类有机共扼化合物的合成及三阶非线性光学性能[J]. *中国激光*, 2009, **36**(4): 972~977
- Sun Jianping, Wu Hongcai. Photoisomerization and nonlinear optical property of polyimide attached with Azobenzene chromophore side-chain[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 462~466  
孙建平, 吴洪才. 侧链含偶氮苯发色团的聚酰亚胺的光致变色性能与非线性光学效应[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 462~466

- 7 Chen Lujian, Wei Dong, Wang Xiaozhong *et al.*. Second-order NLO properties of hybrid films covalently incorporated with aryl-donor type chromophore[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 552~555  
陈鹭剑, 魏 栋, 王晓忠 等. 芳胺基给体型杂化薄膜的二阶非线性光学研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 552~555
- 8 Saujanyn C, Anita Dhumal, Anjana Mitra *et al.*. Structure, growth, and morphology in para nitroaniline dispersed polymethyl methacrylate guest-host NLO composites [J]. *Journal of Applied polymer Science*, 1999, **74**(14): 3522~3534
- 9 Mingqian He, Thomas M. Leslie, John A. Sinicropi *et al.*. Synthesis of chromophores with extremely high electro-optic activities. 2. isophorone- and combined isophorone-thiophene-based chromophores [J]. *Chem. Mater*, 2002, **14** (11): 4669~4675
- 10 M. A. Pauley, H. -W. Guan, C. H. Wang. Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, **104**(20): 7821~7825
- 11 R. H. Page, M. C. Jurich, B. Reck *et al.*. Electrochromic and optical waveguide studies of corona-poled electro-optic polymer films[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1990, **7**(7): 1239~1250
- 12 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]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(6): 2559~2567
- 13 Z. H. Qin, C. S. Fang, Q. W. Pan *et al.*. Optical properties of NAEC-PMMA nonlinear polymeric thin film[J]. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(2): 4849~4852
- 14 Han Likun, Jiang Yadong, Li Wei *et al.*. Fabrication and nonlinear optical properties of polymeric thin films doped with a novel tricyanofuran chromophore[J]. *Materials Letters*, 2008, **62**(10-11): 1495~1498
- 15 M. Amano, T. Kaino. Second-order nonlinearity of a novel diazo dye attached polymer [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68** (12): 6024~6027