

分散橙 25 掺杂的聚合物 PMMA 薄膜全光极化的研究

范希智

(鞍山师范学院物理系, 鞍山 114005)

摘要 制备了以分散橙 25 为客体的掺杂型有机聚合物 PMMA 薄膜样品, 对之进行了全光极化研究, 极化使薄膜产生诱导二阶非线性光学效应, 种子光的强度越大, 其二阶非线性极化率达到的饱和值越大; 种子光的位相差、相对强度比、光场强度等因素影响薄膜的二阶非线性的优劣。

关键词 全光极化; 极化有机聚合物; 二阶非线性极化率; 分散橙 25

中图分类号 O484.4; O437.1

文献标识码 A

0 引言

有机聚合物非线性光学材料具有非线性响应快、非线性光学系数大、成本低、便于做分子设计等特点, 因而在光通信、光计算领域里具有潜在的应用。

对于含有生色团的有机非线性聚合物薄膜来讲, 刚制备好的样品是各向同性的光学介质, 为使其显示宏观二阶非线性光学特性, 必须利用某种手段改变其内部微结构, 使之不再具有中心对称性。极化即为手段之一。除去热助电极化^[1]、电晕极化^[2]、光助电极化^[3]等方法之外, 目前还有全光极化, 该方法是在处理偶氮聚合物薄膜时得到证实的新方法^[4,5], 它完全采用光学方式使偶氮生色团分子进行有极取向。

经过十多年的努力, 发现全光极化处理偶氮聚合物薄膜的物理机制是源于偶氮生色团分子的取向烧孔和异构取向。全光极化具有很多优点, 如自动满足二次谐波的相位匹配条件; 不须直流电场和电极; 在常温下即可进行; 具有局域性, 即仅使光照区域内的分子发生有极取向, 利用这个特性, 可以对二次谐波进行表面修饰; 这些都是其它极化方法不能比拟的。

但是, 相对而言, 全光极化所处理的偶氮聚合物的具体材料种类是比较少的, 其主体聚合物只有聚甲基丙烯酸甲酯^[4,5](PMMA)、聚酰亚胺(PI)^[6]、聚亚胺脂(PU)^[7]和聚[氨基甲酸乙酯-酰亚胺](PUI)^[8]等, 而客体生色团偶氮材料有分散红 1(DR1)、分散红 19(DR19)^[6]、PO 和 PONEA^[9]等几种, 其中 PMMA 和 DR1 是典型的。所以有必要扩大材料范围, 使全光极化成为较通用的技术。

鉴于此, 本文采用另外一种偶氮染料——分散橙 25(DO25)为客体材料, 仍用 PMMA 为主体聚合物材料, 制成掺杂型偶氮聚合物薄膜, 对其进行全光

极化研究, 考察其光致二阶非线性极化率的动态增长和弛豫过程; 从而使全光极化的所处理的材料种类有所增加。

1 实验

1.1 薄膜样品的制备

将 DO25 和 PMMA(两种材料的化学分子结构式显示于图 1 中)按照 10% 的重量比(DO25 : PMMA)溶于氯仿中, 均匀搅拌, 形成 50 mgPMMA/ml 的溶液(H), 在室温下放置一定时间, 使之具有一定粘度。将厚度为 1 mm、边长 20 mm 的载波片用酒精蘸湿的脱脂棉擦洗干净, 固定于甩膜机上, 滴满上述溶液 H, 开动甩膜机, 转速约 2000 n/min, 20 s 后停止, 在载波片上形成均匀的薄膜, 再将其置于 37~42℃烘烤, 除掉膜内的残余氯仿, 这样就制成了 DO25 : PMMA 偶氮聚合物薄膜样品, 然后将它在温度为 60℃压强低于 0.1 Pa 的真空箱中放置 24 h 或更长时间以尽量除去残余氯仿, 取出后即可用于全光极化实验。图 2 为样品的吸收光谱图。样品的膜层厚度约为 0.3 μm;

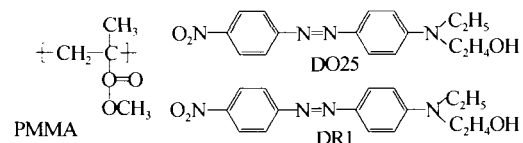


图 1 PMMA、DO25 和 DR1 的分子结构式

Fig. 1 The molecular structure of PMMA, DR25 and DR1

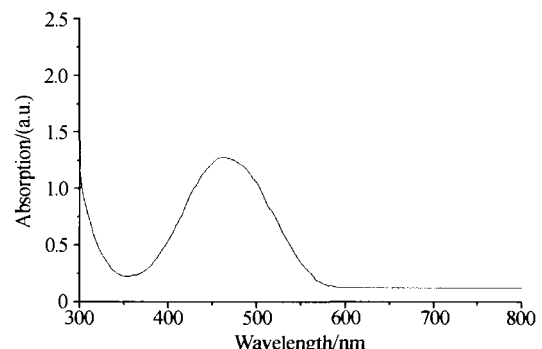


图 2 DO25 掺杂的 PMMA 薄膜的吸收谱

Fig. 2 The absorption spectrum of film of PMMA doped with DO25

在吸收区域内, 波长 532 nm 处的吸收约 0.48.

1.2 全光极化的实验

全光极化实验的装置如图 3. 光源内部为 Q 开关的 Nd:YAG 激光器, 发射脉冲激光, 波长为 1064 nm, 其脉宽和重复频率分别为 8 ns 和 10 Hz. 从激光器发射出来的 1064 nm 的基频光经过 KDP 晶体, 一部分被倍频变成 532 nm 的激光, 两色激光 (1064 nm 的激光称为基频种子光, 用 ω 表示; 532 nm 的激光称为倍频种子光, 用 2ω 表示) 共线传播, 经过衰减片、起偏器后, 由正透镜聚焦, 样品与光的传播方向垂直放置, 位于距离透镜后焦平面附近, 其距离透镜的距离可以调节, 我们选定照射到样品表面的光斑大小约为 0.5 mm.

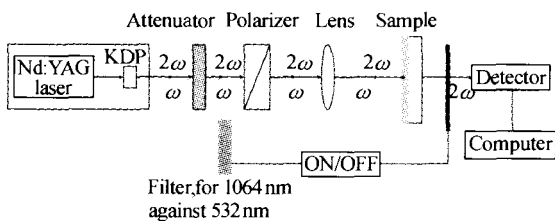


图 3 全光极化的实验装置

Fig. 3 Experimental setup for all optical poling

极化时, 两色光同时照射到样品的表面上, 一定时间后, 偶氮分子 DO25 发生极性分布, 膜层内的中心对称性被打破, 产生光致二阶非线性极化率 (这个过程称为写入过程), 这时将能够高透 1064 nm、高反 532 nm 的截止滤光片置于衰减片和起偏器之间, 仅使 1064 nm 的激光照射样品, 在样品的背面可以检测到 532 nm 的倍频信号光 (这个过程称为读出过程), 信号很弱, 可用由计算机控制的灵敏光谱仪接收, 其光电转换装置是 CCD. 全光极化的实验是在室温下进行的.

2 结果与讨论

由图 1 可见, DO25 DR1 的结构相似, 除去个别官能团不同之外, 它们的基本骨架—苯环-偶氮-苯环是相同的. 图 4 显示了有机薄膜 DO25: PMMA 样品极化前和极化一定时间后用基频光探测, 光谱仪接收到的信号光光谱. 在强 1064 nm 的激光照射下, 刚制备好的 DO25: PMMA 聚合物薄膜没有产生 532 nm 的信号光, 读出结果是在 532 nm 处光强相对值为零; 而极化一定时间后, 样品能够产生 532 nm 的信号光, 即有读出结果, 在 532 nm 处光强相对值不再为零, 由图可见, 极化 20 min 后读出的信号光比极化 10 分钟后的信号光的强度大. 但是, 纯 PMMA 薄膜样品就没有上述过程. 纯 PMMA 薄膜不能被全光极化, 而掺杂的 DO25: PMMA 聚合物薄膜能够被全光极化, 这说明, 偶氮分子 DO25 起

着关键的作用, 它是活性生色团. 在刚制备好的 DO25: PMMA 聚合物薄膜里棒状极性分子 DO25 的分布是各向同性的, 因而未极化的 DO25: PMMA 聚合物薄膜样品不具有二阶非线性极化率, 没有倍频功能, 在强 1064 nm 的单色激光照射下, 不会产生 532 nm 的信号光, 其读出结果是在 532 nm 处光强相对值为零. 而经过一定时间的全光极化后, 沿着写入光偏振方向上的 DO25 分子的分布呈现极性, 膜层内的中心对称性被打破, 产生光致二阶非线性极化率, 于是样品具有光学倍频功能, 再次用强 1064 nm 的激光探测, 即有读出结果, 在 532 nm 处光强相对值不再为零.

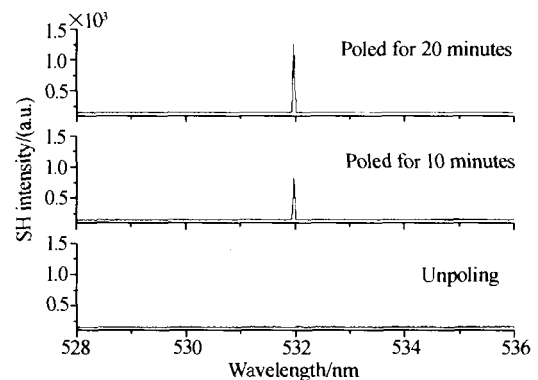


图 4 未极化、极化 10 和 20 min 后检测到的信号光光谱
Fig. 4 The spectra of signal light before and after poled for 10 and 20 minutes

随着极化时间的增加, 虽然在写入光偏振方向的 DO25 的分子数量在减少, 但是却使 DO25 的极性分布程度增强, 因而膜层内的中心对称被破坏的程度变得更大, 产生更大的光致二阶非线性极化率, 样品的倍频功能更强; 所以, 极化 20 min 后读出的信号光比极化 10 min 后的信号光的强度大; 但是, 长时间极化后, 偶氮活性分子 DO25 的极性分布趋于饱和, 探测的信号光强不再增加, 此时停止极化, DO25 分子将进行无序扩散, 由极性分布向最初的各向同性分布转变, 如果对样品再次探测, 信号光强将会减弱. 图 5 显示了上述过程, 极化 60 min 后, 光致二阶非线性极化率达到饱和, 停止极化后, 信号光随放置时间的增加逐渐减弱, 由图可见, DO25: PMMA 薄膜样品的的光致二阶非线性极化率的弛豫性很差, 因为 DO25 分子是掺杂在 PMMA 内的, 膜层内阻止 DO25 的移动的因素很少, 其扩散迁移相对自由. 参照文献 [10, 11] 的结果, 必须通过化学手段将 DO25 分子键接到聚合物主体分子 PMMA 上, 制成功能型聚合物 PMMA-DO25, 这样当全光极化完毕后, 极性分布的 DO25 分子向无序扩散将受到主链 PMMA 的牵制, 从而改善薄膜样品光致二阶非线性极化率的弛豫性, 使之保持较长的时间.

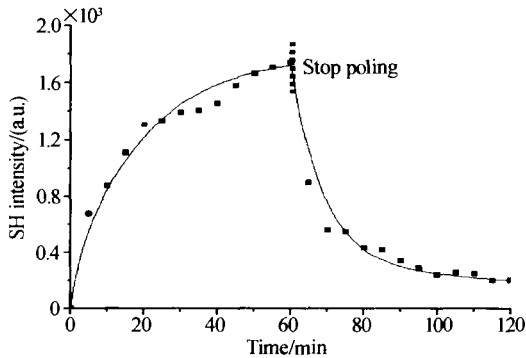


图5 倍频信号光强的增大和衰减过程

Fig. 5 The growth and decay of the photoinduced SHG signal

表1 两个拟合函数中的几个关键参数

曲线类型	生长的诱导 $\chi^{(2)}$				衰减的诱导 $\chi^{(2)}$				
	参数	B_1	B_2	τ_1/min	τ_2/min	$'B_1$	$'B_2$	$'\tau_1/\text{min}$	$'\tau_2/\text{min}$
Values	0.135	0.865	1.8	20.2	0.815	0.185	8.94	128.3	

的, 所以对于 SH 信号的贡献来自①短寿命的分子各向异性构型和②在 *cis-trans* 转换后出现的准永久性纯分子取向。

当全光极化时, ω 和 2ω 光共同作用, 膜层内偶氮分子 DO25 发生选择性有极激发, 即发生取向烧孔效应。在二能级近似下, DO25 分子被激发的几率^[10]为

$$P_{01} = A \cos^2 \theta + B \cos^4 \theta + C \cos^3 \theta \quad (1)$$

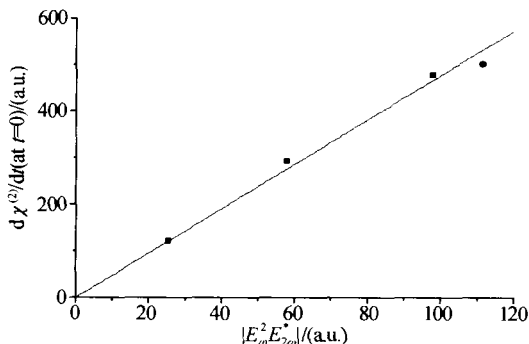
式中

$$A \propto \mu_{01}^2 \| E_{2\omega}^2 \| \quad (2)$$

$$B \propto \frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu^2}{(2\hbar\omega)^2} \| E_{\omega}^4 \| \quad (3)$$

$$C \propto \frac{\mu_{01}^2 \Delta\mu}{\hbar\omega} \| E_{\omega} E_{2\omega}^* \| \cos(\Delta\Phi + \Delta kz) \quad (4)$$

而 μ_{01} 是转换偶极矩, $\Delta\mu$ 是分子基态和激发态偶极矩之差 ($\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$)。A、B 和 C 分别对应于在 2ω 光作用下的单光子吸收、 ω 光作用下的双光子吸收以及两个吸收过程相干所产生的激发, A 和 B 使沿着光偏振方向的分子激发取向, 导致光致双折射和光致二向色性; 而 C 则导致分子的选择性激发, 实

图6 光致二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 与 $|E_{\omega} E_{2\omega}^*|$ 成正比变化Fig. 6 Variety of the photo-induced second order susceptibility $\chi^{(2)}$ at direct proportion with $|E_{\omega} E_{2\omega}^*|$

光致二阶非线性极化率的生长和衰减都归属于双指数行为, 其生长过程可用函数来拟合: $f(t) = A + B_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + B_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]$, 而衰减过程则可用另外的函数来拟合: $'f(t) = 'A + 'B_1 \exp(-t/'\tau_1) + 'B_2 \exp(-t/'\tau_2)$, 两个函数中的关键参数列于表 1。这是因为在极性选择激发下偶极矩平行于 $E_{\omega}^2 E_{2\omega}^*$ 的偶氮分子经历一个 *trans-cis* 异构和伴随着改变初始取向的 *cis-trans* 逆向反应。这说明, 与偶氮 DR1 分子类似, 偶氮 DO25 分子在 *trans* 态和 *cis* 态的分子结构是不同的^[12], 因而 DO25 在 *trans* 态和 *cis* 态时的一阶超极化率是不同

现取向烧孔, 所以光致二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 的初始生长与 $|E_{\omega}^2 E_{2\omega}^*|$ 成正比, 光致二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 的初始生长随着 $|E_{\omega}^2 E_{2\omega}^*|$ 变化的情况如图 6。

根据上述, 在全光极化过程中还发生光致双折射和光致二向色性效应, 所以光致二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 的大小由取向烧孔激发在各种激发中的权重决定, 即

$$\chi^{(2)} \propto \frac{C}{A+B} \propto \frac{|E_{\omega}^2 E_{2\omega}^*|}{E_{\omega}^2 E_{\omega}^{*2} + \gamma E_{\omega} E_{\omega}^*} \cos(\Delta\Phi + \Delta kz) \cdot \frac{R}{1 + \gamma R^2} \cos(\Delta\Phi + \Delta kz) \quad (5)$$

式中 $R = |E_{2\omega}/E_{\omega}|$, γ 为一与分子基态和激发态偶极矩之差 $\Delta\mu$ 有关的比例因子, 可见, 两束种子光的相对强度影响光致二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 的优劣, 图 7 显示了种子光的相对强度的不同比值对应的二次谐波信号光的强度增长和衰减的情况, 由此可知, 两束种子光的相对强度有一个优化值, 即它们的强度必须匹配, 才能得到良好的光致二阶极化率 $\chi^{(2)}$, 对此的理论和深入的实验研究将有另文总结。

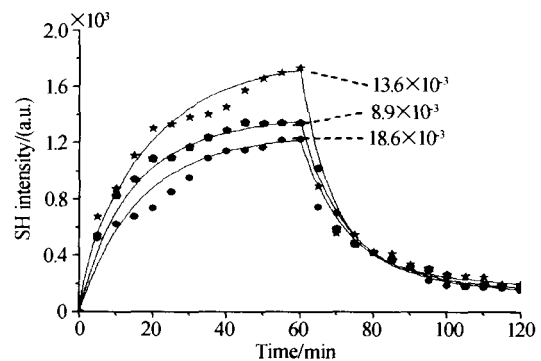


图7 两束种子光的不同强度比对应的生长和衰减情况

Fig. 7 The growth and decay of the second order susceptibility for different ratios of the two writing beams

此外,式(1)和式(4)中的 $C \propto \frac{\chi_{\omega_1}^2 \Delta t}{\hbar \omega} \| E_{\omega}^* E_{2\omega} \| \cdot \cos(\Delta\Phi + \Delta kz)$, 它决定膜层内的取向烧孔, 可见光致二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 的大小还受到两束种子光 ω 和 2ω 的位相差 $\Delta\Phi$ 的调制, 图 8 显示了在样品的前表面 ($z=0$ 处) 光致二次谐波信号受 $\Delta\Phi$ 调制的情况. 分析图 8 可知, 在样品的前表面, 两束种子光的位相差接近 $n\pi$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 时, 可以得到良好的光致二次谐波, 即膜层内部产生极大的光致二阶非线性极化率.

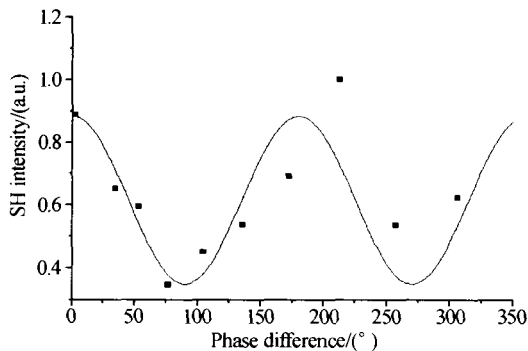


图 8 光致二次谐波强度受种子光的位相差 $\Delta\Phi$ 调制
Fig. 8 Dependence of the Light-induced second harmonic signal intensity on the difference of phase of the two writing beams

3 结论

本文考察了以分散橙 25 为客体的 PMMA 主客体掺杂型有机薄膜的全光极化特性, 偶氮基团 DO25 在全光极化过程中起着关键作用, 极化后, 样品的光致二次谐波强度在两束种子光的作用下逐渐增长, 最后能够达到饱和, 种子光强越大, 光致二次谐波强度上升越快; 膜层内形成的非中心对称结构的持久性很差, 在室温下放置 1 h 候即消失殆尽.

两束种子光的相对位相和相对强度是影响全光极化的重要因素: 在样品的前表面, 两束种子光的位相差接近 $n\pi$ ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 时, 可以得到良好的光致二次谐波, 即膜层内部产生极大的光致二阶非线性极化率; 两束种子光的强度比不同, 达到的饱和值也不同, 因而极化时种子光的强度需要匹配.

关于环境温度对全光极化的影响, 本文并未涉及, 但可以作如下定性考虑, 因为分散橙 25 均匀分散于 PMMA 内, 在全光极化下产生诱导非中心对称, 这种微结构不稳定的, 极易向各向同性的中心对称结构转变, 而温度的升高将加速这种变化, 所以温

度的升高使全光极化的进程变慢, 对光致二阶非线性极化率的生长和保持起消极作用, 对此的实验考察将有另文总结.

参考文献

- 1 Singer K D, Sohn J E, Lalama S J. Second harmonic generation in poled polymer films. *Appl Phys Lett*, 1986, **49**(5): 248~250
- 2 Page R H, Jurich M C, Reck B, *et al.* Electrochromic and optical waveguide studies of corona poled electrooptic polymer films. *J Opt Soc Am B*, 1990, **7**(7): 1239~1250
- 3 Sekkat Z, Dumont M. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature. *Appl Phys B*, 1992, **54**(5): 486~489
- 4 Charra F, Kajzar F, Nunzi J M, *et al.* Light-induced second-harmonic-generation in Azo-dye polymers. *Opt Lett*, 1993, **18**(12): 941~943
- 5 Chalupczak W, Fiorini C, Charra F, *et al.* Efficient all-optical poling of an azo-dye copolymer using a low power laser. *Opt Commun*, 1996, **126**(1-3): 103~107
- 6 Si J, Mitsuyu T, Ye P, *et al.* Optical poling and its application in optical storage of a polyimide film with high glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 1998, **72**(7): 762~764
- 7 Xu G, Si J, Liu X, *et al.* Shen Permanent optical poling in polyurethane via thermal crosslinking. *Opt Communication*, 1998, **153**(1-3): 95~98
- 8 Sui Y, Yu X, Yin J, *et al.* All optical poling of a side-chain poly(urethane-imide) film and surface morphology studies. *Opt Communication*, 2001, **191**(3-6): 439~444
- 9 Fiorini C, Nunzi J M, Charra F, *et al.* Light-induced orientation of a low absorbing phosphine oxide azo-dye/PMMA copolymer: Towards a trade-off between transparency and photoinduced non-linearity. *Chem Phys Lett*, 1998, **271**(4-6): 335~340
- 10 Fiorini C, Charra F, Nunzi J M, *et al.* Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers. *J Opt Soc Am B*, 1997, **14**(8): 1984~2003
- 11 Xu G, Si J H, Liu X C, *et al.* Comprison of the temperature dependence of optical poling between guest-host and side-chain polymer films. *J Appl Phys*, 1999, **85**(2): 681~685
- 12 Fischera M, Osman A El, Blanchec P A, *et al.* Photoinduce dichroism as a tool for understanding orientational mobility of photoisomerizable dyes in amorphous matrices. *Synthetic Metals*, 2000, **115**(2): 139~144

Research on All Optical Poling for the Organic Polymer PMMA Film Doped with Disperse Orange 25

Fan Xizhi

Department of Physics, Anshan normal university, Anshan 114005

Received date: 2004-04-26

Abstract Using disperse orange 25 as guest dye, the doped film sample of organic polymer PMMA was fabricated and all optical poled. The stronger the intensity of the two writing light beams correspond to the faster the second order susceptibility for the second nonlinear optical effect by the all optical poling achieves the saturation. The quality of the second nonlinear optical effect in the film was affected by several factors such as the difference between phases, the ratio of intensities of light beams, the ratio of intensity of optical fields of two writing beams.

Keywords All optical poling; Poled polymer; Second order susceptibility; Disperse orange 25



Fan Xizhi was born in Liaoning Province, in 1969. He graduated from Hunan University with his bachelor degree in 1992, and received his master's degree from East-Chinese University of Industry in 1995 and his doctor's degree from Zhejiang University in 2000. From Sep. 2001 to Sep. 2003, he was a post-doctor in Department of Physics, Nanjing University. And now he is an associate professor of Department of Physics, Anshan Normal University. His research interests are Tin film optics, fractinal fourier optics, nonlinear optics, organic electrolminescence thin film, all-optical poling of organic thin film, etc.