

偶氮掺杂光学薄膜非线性光学特性研究

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:为探索温度不同及掺杂浓度不同对极化聚合物二次谐波产生(SHG)的影响,用实时电晕极化装置对一种偶氮主客体掺杂薄膜进行了研究,结果显示,对于这种主客体掺杂体系,二次谐波产生强度随温度先增大后减小,存在一个最佳值;在最佳极化温度下,随着偶氮材料掺杂浓度的提高,二次谐波产生强度,先增大后减小。结合紫外-可见吸收谱对结果进行分析,对产生这种现象的物理机制提出一种新的解释:随着掺杂浓度的提高分子间作用不可忽略,使得偶氮材料的一阶超极化率的大小发生变化,导致二次谐波强度发生变化。

关键词:电晕极化;偶氮化合物;主客体掺杂;紫外-可见吸收谱

中图分类号: O484.4 **文献标识码:** A

Research on nonlinear optical properties of azo-dye optical films

SUN Yan-xing, WANG Wen-jun, LIU Yun-long, GAO Xue-xi, ZHANG Bing-yuan
YU Xian-tong, ZHAO Li-tao, XING Xiao

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

Abstract: In order to explore the changes of second-harmonic generation in poled polymer at different temperatures and different densities, the PMMA doped azo-dye films were studied by real-time corona polarization device. The experimental results show that for this host-guest system, second harmonic generation intensity showed a trend of first increase and then decrease; At optimum polarization temperature, SHG intensity increase first then decrease as the density of azo-dye molecules raise. Analyzed on the basis of absorption spectra, we propose a new interpretation that as the density raise the value of first-order hyperpolarizability of azo-dye molecules changed, so SHG intensity changed.

Key words: corona poling; azo-dye molecules; guest-host system; UV-vis spectra

1 引言

自从 Meredith 于 1982 年将电极化技术引入到非线性材料研究开始,关于极化聚合物的研究就引起了广泛的关注^[1],极化聚合物具有许多优点:非线性响应速度大、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,有望解决现实应用中需要高速度、高容量、频带宽的材料难题^[2]。

提高极化聚合物的非线性系数一直是研究的热点,聚合物可以分为三类:主客体型、侧链及主链型、交联型, H. E. Katz 等人^[3]使主客体掺杂体系的二阶非线性系数达到 2×10^{-7} esu, 已经超过了铌酸锂的二阶非线性系数。Naoto Tsutsumi^[4]等人研究了极

化聚合物的最佳极化电压和极化温度;史伟^[5]等人对电晕极化条件进行优化,使二阶非线性系数大幅提高。同时,对极化聚合物器件的研究也不断深入,在极化聚合物光开关^[6]、激光器^[7]以及光调制器件^[8]等器件的研究方面都取得了很大进展。然而关于掺杂浓度对二次谐波产生的影响及其变化规律的解释不是很清楚,为进一步探索掺杂浓度不同对

基金项目:国家自然科学基金项目(No. 10874063);山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(No. BS2009DX014);山东省科技攻关计划(No. 2010GGX10127);山东省高等学校科技计划(No. J10LA60);聊城大学重点科研基金项目资助。

作者简介:孙彦星(1983-),男,硕士研究生,主要从事偶氮化合物薄膜光学特性研究。E-mail: yanxingsun@163.com

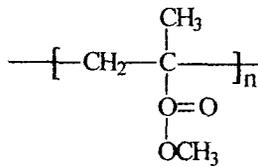
收稿日期: 2011-01-20; **修订日期:** 2011-02-10

极化聚合物二次谐波产生 (SHG) 的影响及其物理机制, 本文采用实时电晕极化的方法对 IDMA 偶氮掺杂聚合物体系进行研究, 探索其最佳极化温度, 研究掺杂比不同对 SHG 的影响并结合紫外-可见吸收谱给出合理的解释。

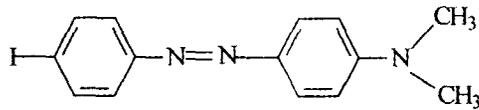
2 实验

2.1 材料与薄膜制备

实验所用的主客体材料分别为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和 4-碘基-4-二甲基偶氮苯 (4'-Iodo-dimethylaminazobenzene, 简称为 IDMA), 其分子结构



(a) PMMA 分子结构



(b) IDMA 分子结构

图 1 分子结构图

2.2 电晕极化实验

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夹在带孔的铜片上, 铜片端连接接地极。电晕针距离薄膜样品约 1.0 cm, 基频光以 45° 的角入射到样品表面。

二次谐波 (SHG) 测量光路如图 2 所示, F_1 为红外滤光片, 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, HV 是高压电源。光源为美国生产的 PY61C 型锁模 Nd:YAG 皮秒激光器, 其输出基频光波长为 1064 nm, 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

如图 1(a)、图 1(b) 所示。两种材料均购买于 J & K Chemica 公司。

偶氮化合物 IDMA 和主体材料 PMMA 以一定的质量比掺杂, 混溶于氯仿溶剂中, 配制成 100 mg/mL 的溶液, 超声震荡使其分散均匀, 然后在天津产 KW-4 溶胶-凝胶机上旋涂成膜, 将涂好的薄膜放于真空干燥箱中 45 °C 干燥 24 h 以上, 使溶剂完全挥发。

实验制得了 IDMA 质量百分比分别为 3%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50% 的薄膜, 依次编号为 H_{03} , H_{20} , H_{25} , H_{30} , H_{40} , H_{50} 。

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。

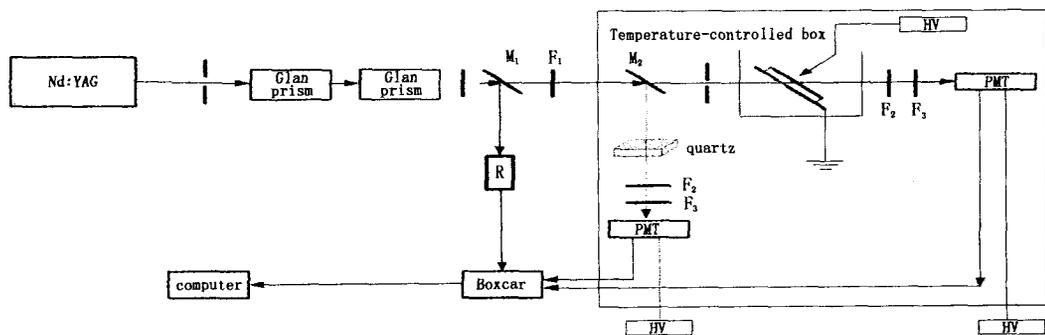


图 2 实验装置图

3 结果与讨论

3.1 厚度和紫外-可见吸收谱

薄膜厚度的测量是在美国 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, 拟合后的各个薄膜厚度如表 1 所示。用日本日立公司生产的 UV-3100 型紫外-可见分光光度计对样品的紫外-可见吸收

谱进行测量, 测量结果如图 3 所示。其中 H_{00} 为稀溶液的吸收曲线, 由于 PMMA 在该波段范围内几乎没有吸收, 因此所测量的吸收谱可以认为就是 IDMA 分子的吸收。从图中可以看出, 随着主客体掺杂浓度的增加, 吸光度逐渐增加, 当掺杂浓度低于 30% 时, 吸收峰约在 427.5 nm 位置, 与 IDMA 溶液的吸收峰 423.5 nm 相比红移了约 4.5 nm。这是由

于 IDMA 分子与 PMMA 分子之间的相互作用的结果。但是当浓度为 40% 和 50% 时,其吸收峰产生了明显的蓝移分别为 47.5 nm 和 60.5 nm。

表 1 薄膜的厚度

Sample	H_{03}	H_{20}	H_{25}	H_{30}	H_{40}	H_{50}
Thickness/nm	1486	651	658	640	653	631

对于 IDMA 材料而言,在偶氮苯两端分别连有碘基和甲基两个取代基,在这两个推拉基团的作用下使得偶氮间的 π 键的电子云发生偏移,同时也增加了 π 共轭的电子通道性^[9]。在 3% ~ 25% 浓度范围内,生色团分子距离较远,其分子间的相互作用可以忽略,吸收主要是偶氮单个分子的吸收,随着浓度的增加吸光度的增加,主要是由于薄膜单位体积内偶氮分子的数目增加,因而薄膜的吸光度也随之增加。

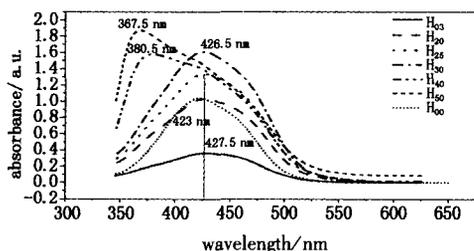


图 3 IDMA/PMMA 薄膜紫外-可见吸收谱

当 IDMA 的浓度达到 30% 左右时,根据分子数密度和浓度的关系^[10]:

$$N = \frac{\phi N_A \rho_P \rho_I}{M[\rho_P - \phi(\rho_P - \rho_I)]} \quad (1)$$

其中, ϕ 为浓度; N_A 为阿伏伽德罗常数; ρ_P, ρ_I 分别为 PMMA 和 IDMA 的密度, M 为 PMMA 的分子量, 计算得出, N 约为 $5.3 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 根据 P. W. Atkins 等人的理论^[11], 分子间发生明显的相互作用的距离约为 $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ cm}$, 而浓度为 30% 左右的分子中心距离约为 $7.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 此时需要考虑分子间的相互作用, 分子间作用的结果, 使得 IDMA 分子的电子云发生偏移, 共轭程度减小, 使得跃迁的能级差增大, 发生蓝移。另外, 还有一种因素也是不可忽略的, 那就是浓度的增大, 使得聚集效应增加, 聚集效应同样能使吸收谱蓝移。

在浓度为 40% 吸收谱发生更大的移动, 可能是浓度的增大分子间的作用更加明显, 导致空间位阻效应, 以至于连接两个苯环和偶氮的单键发生了扭转, 扭转的结果使共轭程度降低, 同时导致了吸光度的下降。浓度达到 50%, 分子已经没有了更大的扭转空间, 因此蓝移没有更大的发生, 吸光度的增加是

由于吸光分子的增加所致。总之, 在这个浓度区间, 浓度的增大, 跃迁能量增加, 同时看出浓度的增加与吸光度的增加不成比例, 因而可以定性的判断出摩尔吸收系数是随着浓度的增大而减小的。

3.2 二次谐波产生测量

实验选择了浓度为 3% 的 H_{03} 薄膜, 在电压为 6 kV, 不同温度下的二次谐波特性进行了研究, 图 4 为在各个温度下极化饱和值随温度的变化, 可以看出, 随着温度的增大二次谐波强度增大, 当温度达到 90 °C 时达到最大, 温度超过这个温度二次谐波产生强度降低。

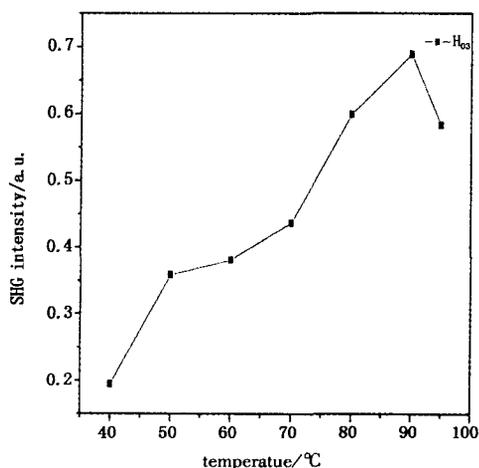


图 4 样品的 SHG 随温度极化温度的变化

对于厚度相近的 $H_{20}, H_{25}, H_{30}, H_{40}, H_{50}$ 薄膜, 在电压 6 kV 温度 90 °C 下, 研究其二次谐波特性, 图 5 为各浓度下的二次谐波产生强度随极化时间的增长曲线。

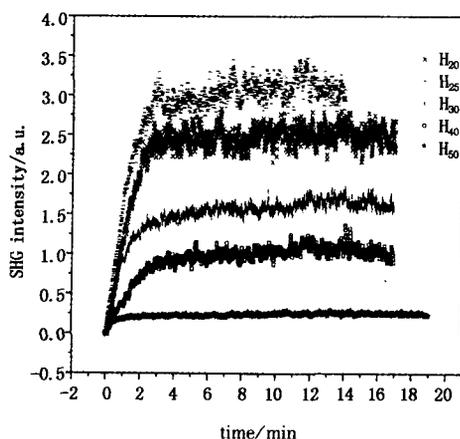


图 5 不同浓度的样品 SHG 随极化时间的变化

从图 5 可以看出, 极化饱和和 SHG 强度值先是随着浓度的增大而增大, 当浓度大于 30% SHG 强度随浓度的增大反而减小。结合紫外-可见吸收谱图 3 和 3.1 分析, 我们可以做出以下解释, 在浓度小于

30% 时, IDMA 分子并没有发生改变, 只是浓度增大, 单位体积的分子增加, 因此, 在这个浓度区间内, SHG 的增加是由于 IDMA 分子的增加所致。浓度大于 30% 时, 由于分子间相互作用不可忽略, 导致分子中电子云分布发生变化, 引起了共轭程度的变化, 对于推拉基团结构的有机聚合物而言一阶超极化率 β 由 β_{CT} 决定^[12]:

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

由摩尔吸收系数随浓度增大变小可知跃迁偶极距的平方 μ_{ge}^2 减小, 同时最大吸收峰的向短波方向移动说明 E_{ge}^2 变大, 偶极距 $\mu_{ee} - \mu_{gg}$ 差别不大情况下, μ_{ge}^2 / E_{ge}^2 使得 β_{CT} 随浓度增大而减小, 在紫外 - 可见吸收谱上可以看到蓝移, 这个结果和相关文献报道一致^[13]。一阶超极化率 β 值的变化导致了 IDMA 分子是否容易被极化, 最终使得二次谐波产生强度的值随着浓度的变化是先是增大, 当浓度达到一定程度二次谐波产生强度反而减小。

4 总 结

为探索温度不同及掺杂浓度不同对极化聚合物二次谐波产生 (SHG) 的影响及产生这些规律的物理机制, 本文采用实时电晕极化的方法研究了温度和浓度对有机分子 IDMA 二次谐波产生强度的影响, 发现其二次谐波的强度随浓度增加时, 其二次谐波强度是先增加, 当浓度达到一定值时二次谐波的强度又开始降低。对于我们研究的偶氮分子掺杂聚合物薄膜, 当极化温度为 90 °C 时, 掺杂浓度为 25% 二次谐波产生强度最强。对实验结果出现的规律提出了新的观点进行解释: 掺杂浓度小于 25% 时分子间距离较大, 分子间作用力可以忽略。随着掺杂浓度的提高分子间距离变小, 分子间作用不可忽略, 使得偶氮材料的一阶超极化率的大小发生变化, 最终导致二次谐波产生强度发生变化。这对有机及聚合物光电子器件的制作有着指导意义。

参考文献:

- [1] Gerald R Meredith, John G Van Dusen, David J Williams. Optical and nonlinear optical characterization of molecularly doped thermotropic liquid crystalline polymers [J]. *Macromolecules*, 1982, 15: 1385 - 1389.
- [2] 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. (in Chinese)
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.
- [3] 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, 7(3): 309 - 312.
- [4] 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: 7764 - 7769.
- [5] Wei Shi, Changshui Fang, et al. Poling optimization and optical loss measurement of the polyetherketone polymer films [J]. *Solid State Communications*, 2000, 116: 67 - 71.
- [6] Kihong Kim, Minsuk Kwon, Sangyung Shin, et al. Vertical digital thermo optic switch in polymer [J]. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 2004, 16(3): 783 - 785.
- [7] C J Leo, P V Ramana, K Sudharsanam. Design of polymer arrayed waveguide gratings for access networks and CWDM applications [C]//*Electronics Packaging Technology*, 2003, 5th Conference, 2003: 647 - 651.
- [8] Liu Zilong, Zhu Daqing. Electro-optic polymer modulators modulated only in cladding and its theoretical analysis [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, 4(11): 1516 - 1520 (in Chinese)
刘子龙, 朱大庆. 包层调制的聚合物电光调制器及其理论分析 [J]. *光学学报*, 2004, 4(11): 1516 - 1520.
- [9] Gao Xuexi, Wang Wenjun, Liu Yunlong, et al. Second-harmonic generation properties of push-pull azobenzene in langmuir-blodgett films [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2006, 33(s1): 334 - 335. (in Chinese)
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.
- [10] Ph Pretre, L M Wu, A Knoesen. Optical properties of nonlinear optical polymers; a method for calculation [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1998, 15(1): 359 - 368.
- [11] P W Atkins. *Physics chemistry* [M]. New York: W. H. Freeman and Company, 1982: 766.
- [12] Sergei Tretiak, Vladimir Chernyak, Shaul Mukamel. Origin, scaling, and saturation of second order polarizabilities indonorracceptor polyenes [J]. *Chemical Physics Letters*, 1998, 287: 75 - 82.
- [13] A Dulcic, C Satuteret. The regularities observed in the second order hyperpolarizabilities of variously disubstituted benzenes [J]. *J. Chem. Phys.*, 1978, 69(8), 15: 3453 - 3457.