

文章编号: 1001-5078(2004)06-0498-04

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, 辽宁 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、相对强度化、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: O621.15; O437 **文献标识码:** A

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

FAN Xi-zhi

(Department of Physics Anshan Normal University, Anshan 114005, China)

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 are, 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 of phase, the ratio of intensities of light beams, and the ratio of intensity of optical fields of the two writing beams.

Key words: all optical poling; poled polymer; second order susceptibility; disperse orange 25

1 引言

为使各向同性的光学介质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。

对于含有生色团的有机非线性聚合物薄膜来讲, 可以采用极化方法达到目的。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。其物理机制源于偶氮生色团分子的取向烧孔和异构取向。具体而言, 在基频激光及其倍频光 2ω 的共同作用下, 偶氮生色团分子通过单光子和双光子相干吸收产生选择性有极激发(即取向烧孔), 这个过程伴随着偶氮分子的 *trans-cis-trans* 异构循环, 而从 *cis* 态驰豫回 *trans* 态的偶氮分子与其异构前的初始位置垂直, 长时间照射下, 聚合物薄膜内偶氮分子的分布呈现了极性, 于是薄膜介质的中心对称性被破坏, 由此产生了一个诱导二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$, 它可以保持一定时

间, 其长短决定于偶氮聚合物薄膜内部的热学性质和材料本身的化学性质。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。

一般而言, 全光极化所处理的偶氮聚合物薄膜包含聚合物本体和分散于其中的偶氮生色团, 如果偶氮生色团通过化学键接到聚合物本体上, 则偶氮聚合物薄膜是功能型的; 如果薄膜内聚合物本体混有活性偶氮染料分子, 则偶氮聚合物薄膜是主客体掺杂型的。对于主客体掺杂型薄膜, 最常用的活性偶氮染料分子是分散红 1 (DR1), 其主体聚合物是 PMMA。但是, 从图 1 的分子结构可见, 偶氮分子

作者简介: 范希智(1969-), 男, 满族, 副教授, 博士(博士后), 从事多孔硅发光, 光学薄膜, 有机薄膜电致发光及全光极化, 分数傅立叶光学等研究。

收稿日期: 2004-04-26

分散橙 25 (DO25) 和 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,本文以 DO25 作为客体材料,以 PMMA 为聚合物主体材料,制成主客体掺杂型薄膜,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。PMMA 的分子结构式也显示于图 1 中。

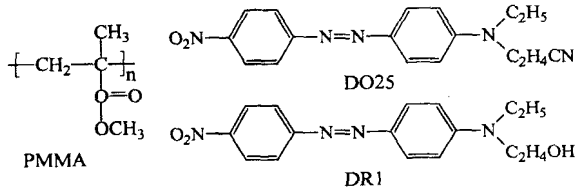


图 1 PMMA、DO25 和 DR1 的分子结构式

2 实验

2.1 薄膜样品的制备

将 DO25 和 PMMA 按照 10% 的重量比 (DO25:PMMA) 溶于氯仿中,均匀搅拌,形成 50mgPMMA/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 1mm、边长 20mm 的载波片用酒精湿的脱脂棉花清洗干净,固定于甩膜机上,滴满上述溶液 H,开动甩膜机,转速约 2000 转/min,20s 后停止,在载波片上形成均匀的薄膜,再将之置于 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 0.1Pa 的真空箱中放置 24h 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 μ m;在吸收区域内,波长 532nm 处的吸收约 0.48。

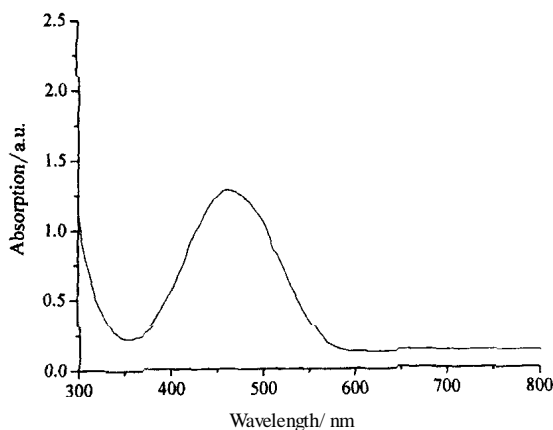


图 2 DO25 掺杂的 PMMA 薄膜的吸收谱

2.2 全光极化的实验

全光极化实验的装置如图 3 所示。光源内部为 Q 开关的 Nd:YAG 激光器,发射脉冲激光,波长为 1064nm,其脉宽和重复频率分别为 8ns 和 10Hz。从激光器发射出来的 1064nm 的基频光经过 KDP 晶体,一部分被倍频变成 532nm 的激光,两色激光 (1064nm 的激光称为基频种子光,用 ω 表示;532nm

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 0.5mm。

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 1064nm、高反 532nm 的截止滤光片置于衰减片和起偏器之间,仅使 1064nm 的激光照射样品,在样品的背面可以检测到 532nm 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。

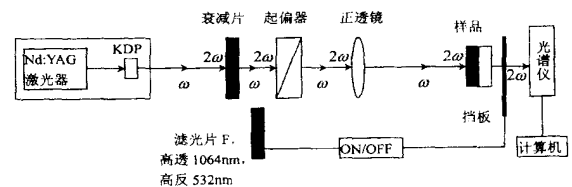


图 3 全光极化的实验装置

3 结果与讨论

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 1064nm 的激光照射下,刚制备好的 DO25:PMMA 聚合物薄膜没有产生 532nm 的信号光,读出结果是在 532nm 处光强相对值为零;而极化一定时间后,样品能够产生 532nm 的信号光,即有读出结果,在 532nm 处光强相对值不再为零,由图可见,极化 20min 后读出的信号光比极化 10min 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 1064nm 的单色激光照射下,不会产生 532nm 的信号光,其读出结果是在 532nm 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 1064nm 的激光探测,即有读出结果,在 532nm 处光强相对值不再为零。

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 20min 后读出的信号光比极化 10min 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 60min 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,DO25PMMA 薄膜样品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 的移动的因素很小,其扩散迁移相对自由。参照文献[6、7]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。

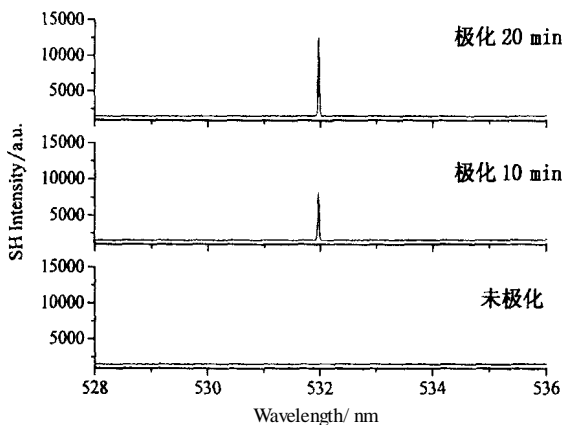


图 4 未极化、极化 10 和 20 min 后检测到的信号光光谱

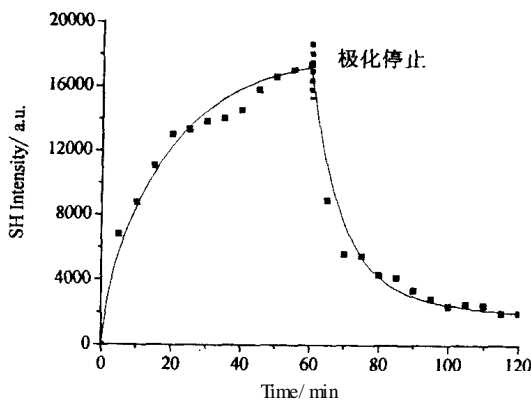


图 5 倍频信号光强的增大和衰减过程

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: $f(t) = A + B_1 \exp$

$(-t/\tau_1 + B_2 \exp(-t/\tau_2))$,其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 $E^2 E_2^*$ 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^[8],因而 DO25 在 *trans* 态和 *cis* 态时的一阶超极化率是不同的,所以对于 SH 信号的贡献来自短寿命的分子各向异性构型和在 *cis* - *trans* 转换后出现的准永久性纯分子取向。

表 1 拟合函数 $f(t) = A + B_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + B_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]$ 和 $f(t) = A + B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2)$ 中的几个关键参数

曲线类型	生长的诱导 $x^{(2)}$				衰减的诱导 $x^{(2)}$			
	B_1	B_2	τ_1	τ_2	B_1	B_2	τ_1	τ_2
Values	0.135	0.865	1.8	20.2	0.815	0.185	8.94	128.3

当全光极化时,和 2 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^[6]为:

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

其中

$$A = \mu_{01}^2 E_2^2 \quad (2)$$

$$B = \frac{\mu_{01}^2 \mu^2}{(2\hbar)^2} E^4 \quad (3)$$

$$C = \frac{\mu_{01} \mu}{\hbar} E^2 E_2^* \cos(\theta + kz) \quad (4)$$

而 μ_{01} 是转换偶极矩, μ 是分子基态和激发态偶极矩之差 ($\mu = \mu_1 - \mu_0$)。A、B 和 C 分别对应于在 2 光作用下的单光子吸收、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,实现取向烧孔,所以光致二阶极化率 $x^{(2)}$ 的初始生长与 $|E^2 E_2^*|$ 成正比,光致二阶非线性极化率 $x^{(2)}$ 的初始生长随着 $|E^2 E_2^*|$ 变化的情况如图 6 所示。

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 $x^{(2)}$ 的大小由取向烧孔激发在各种激发中的权重决定,即:

$$x^{(2)} = \frac{C}{A + B} \frac{|E^2 E_2^*|}{E^2 E_2^* + E E^*} \cos(\theta + kz) - \frac{R}{1 + R^2} \cos(\theta + kz) \quad (5)$$

其中 $R = |E_2 / E^2|$, 为一与分子基态和激发态偶极矩之差 μ 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 $x^{(2)}$ 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,由此可见,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 $x^{(2)}$,对此的理论和深入的实验研究将有另文总结。

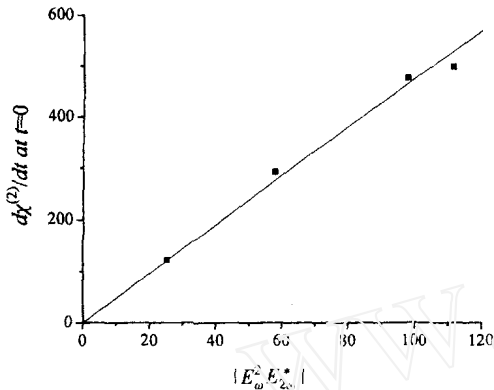


图 6 光致二阶非线性极化率 $x^{(2)}$ 与 $|E_{\omega}^2 E_{2\omega}^*|^2$ 成正比变化

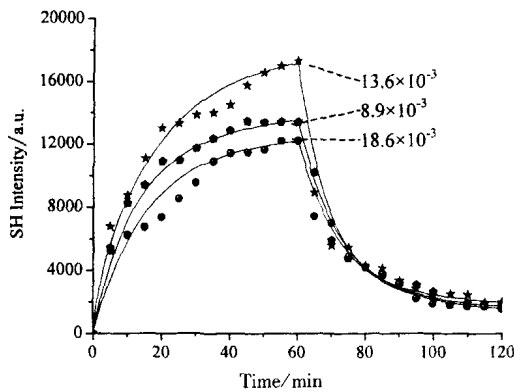


图 7 两束种子光的不同强度比对应的生长和衰减情况

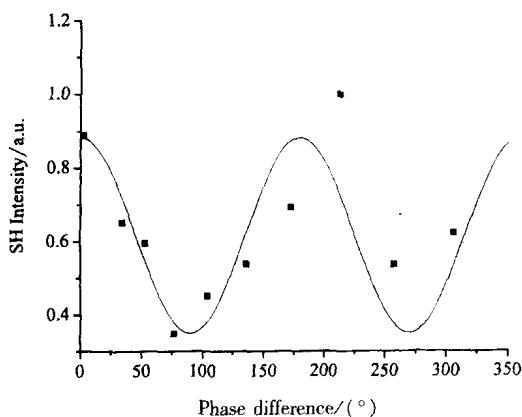


图 8 光致二次谐波强度受种子光的位相差 $\Delta\Phi$ 调制

此外,如上所述,式(1)和式(4)中的 $C = \frac{\mu_{01} \mu}{\hbar}$ $E^2 E_2^* \cos(\dots + kz)$,它决定膜层内的取向烧孔,可见光致二阶极化率 $x^{(2)}$ 的大小还受到两束种子光和 2 的位相差的调制,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 ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 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。

4 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 1h 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 ($n=0, \pm 1, \pm 2, \dots$) 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] K D Singer, J E Sohn, S J Lalama. Second harmonic generation in poled polymer films[J]. Appl. Phys. Lett 1986, 49(5) : 248 - 250.
- [2] R H Page, M C Jurich, B Reck, et al. Electrochromic and Optical waveguide studies of corona poled electrooptic polymer films[J]. J. Opt. Soc. Am 1990, B7(7) : 1239 - 1250.
- [3] Z Sekkat, M Dumont. Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature [J]. Appl. Phys. 1992, B54(5) : 486 - 489.
- [4] F Charra, F Kajzar, J M Nunzi, et al. Light-induced second-harmonic-generation in Azo-dye polymers [J]. Opt. Lett. 1993, 18(12) : 941 - 943.
- [5] W Chalupczak, C Fiorini, F Charra, et al. Efficient all-optical poling of an azo-dye copolymer using a low power laser[J]. Opt Commun 1996, 126(1 - 3) : 103 - 107.
- [6] C Fiorini, F Charra, J-M Nunzi, et al. Quasi-permanent all-optical encoding of noncentrosymmetry in azo-dye polymers[J]. J Opt. Soc. Am. 1997, B. 14(8) : 1984 - 2003.
- [7] G Xu, J-h Si, X-c Liu, et al. Comprison of the temperature dependence of optical poling between guest-host and side-chain polymer films [J]. J. Appl. Phys. 1999, 85(2) : 681 - 685.
- [8] M Fischera, A El Osman, P - A Blanchec, et al. Photoirduce dichroism as a tool for understanding orientational mobility of photoisomerizable dyes in amorphous matrices[J]. Synthetic Metals 2000, 115(2) : 139 - 144.