

文章编号: 1001-4322(2005)S0-0193-05

# 偶氮聚合物薄膜的全光极化研究\*

贾亚杰<sup>1</sup>, 郭 斌<sup>2</sup>, 王恭明<sup>1</sup>

(1. 复旦大学 光科系, 上海 200433; 2. 中国科学技术大学 高分子材料系, 安徽 合肥 230026)

**摘 要:** 报告了分散红共聚物膜 HMMM-DR1, HMMM-DR19 和偶氮侧链聚合物膜 PCN<sub>6</sub> 和 PCN<sub>2</sub> 的合成和制备, 并以 HMMM-DR1 和 PCN<sub>6</sub> 为代表比较研究了这两种具有不同吸收性质材料的全光极化特性, 研究了他们的实时极化和弛豫过程, 对他们的全光极化性质作了最基本的表征。研究了倍频光吸收对薄膜光极化效率的影响, 讨论了偶氮聚合物材料光诱导二阶非线性极化率的效率和倍频光透射率之间的折衷关系, 这对实用化的全光器件的研制是至关重要的。实验确证了在 PCN<sub>6</sub> 薄膜中实现了准相位匹配。对厚膜中光诱导二阶非线性极化率的弛豫抑制效应作出解释。

**关键词:** 全光极化; 偶氮聚合物膜; 准相位匹配; 二次谐波产生

**中图分类号:** O484.4 **文献标识码:** A

具有共轭系统的有机聚合物由于其高的非线性极化率、快响应、低介电系数和低色散等性质在频率转换、电光调制和光开关等光电子器件上深具潜力。本文利用全光极化技术在偶氮侧链聚合物膜中诱导出周期调制的二阶非线性极化率光栅实现了二次谐波产生的准相位匹配。全光极化是由法国科学家 Fabrice Charra 等人于 20 世纪 90 年代初首先提出和实现的<sup>[1, 2]</sup>。它采用全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的取向烧孔和异构取向。具体而言, 在  $\omega$  的基频激光及其倍频光  $2\omega$  的共同作用下, 偶氮生色团分子通过单光子和双光子的相干吸收产生选择性的有极激发(即取向烧孔), 这个过程伴随着偶氮分子的顺-反-顺(trans-cis-trans)异构循环, 处于 cis 态的偶氮分子弛豫回的 trans 态分子与异构前的初始位置成垂直状态, 长时间照射下, 聚合物薄膜内偶氮分子的分布呈现了极性, 于是薄膜介质中的中心对称性被破坏, 产生了一个非零的二阶极化率二阶非线性极化率。它可以保持一定时间, 时间的长短取决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。

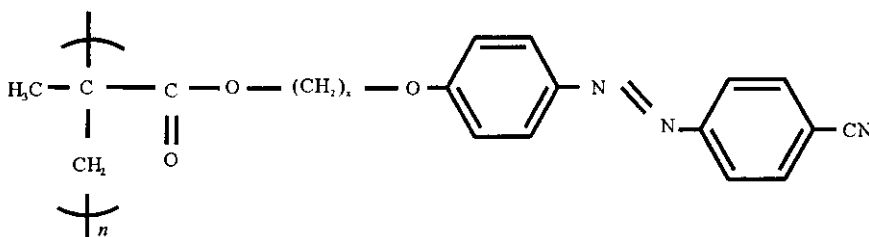
全光极化具有很多优点, 如自动满足二次谐波的相位匹配条件, 在常温下不需要直流电场和电极即可进行, 具有局域性, 即仅仅使得光照区域内的分子发生有极取向, 利用这个特性, 可以对二次谐波进行表面修饰<sup>[3]</sup>。但全光极化的应用必须克服二个最主要的困难: 一是光致极性微结构的稳定性, 即二阶非线性极化率光栅的寿命; 二是由于材料的吸收使得二次谐波效率较低。前者往往通过热交联聚合物体系以较长久保持极性<sup>[4, 5]</sup>, 对于后者或采用倍频低吸收聚合物或使用避开吸收峰的泵浦光波长<sup>[6, 7]</sup>。本文研究了热聚型 HMMM-DR1 偶氮聚合膜以及低吸收(532 nm)的 PCN<sub>6</sub> 侧链偶氮聚合物膜系列。前者光诱导的二阶非线性极化率大, 研究中试图通过控制热聚反应条件以期获得长寿命的二阶非线性极化率光栅。后者由于在倍频频率处近乎透明, 特别适合制作波导型频率转换器件。

## 1 实验

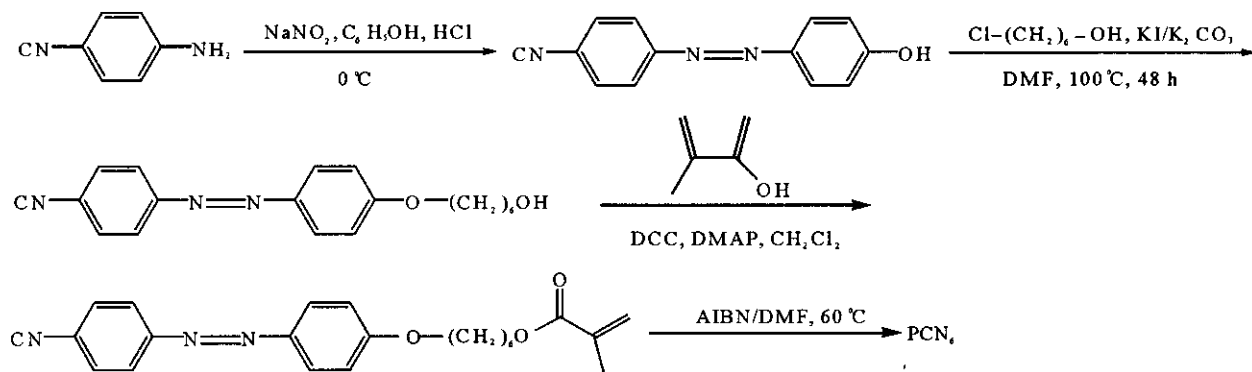
### 1.1 偶氮聚合物薄膜的制备

聚甲基丙烯酸己基脂 PCN<sub>6</sub> 的具体制备流程如图 1 所示。

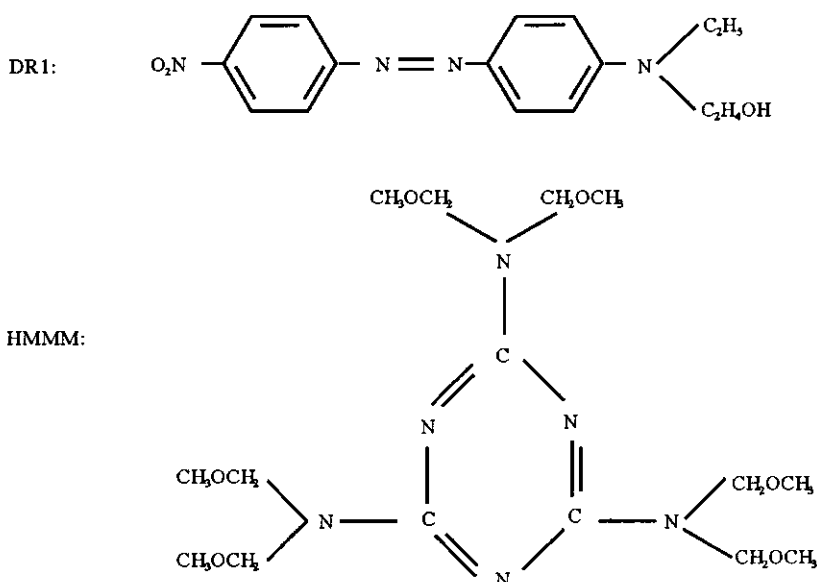
最后得到的 PCN<sub>6</sub> 的分子式为



\* 收稿日期: 2004-11-22; 修订日期: 2005-03-27  
基金项目: 国家自然科学基金资助课题(60178030, 50025309, 90201016)  
作者简介: 贾亚杰(1979—), 男, 硕士, 研究方向: 非线性光学; E-mail: jiayajie@yahoo.com.cn。  
联系作者: 王恭明, E-mail: gmwang@fudan.edu.cn。

Fig. 1 Combination of PCN<sub>6</sub>图 1 PCN<sub>6</sub> 的合成路线

而另外一种偶氮聚合物为 HMMM-DR1, 它是由甲醚化氨基树脂(HMMM)和分散红 1(DR1)发生聚合反应而成。DR1 和 HMMM 的分子式分别是



它们之间发生脱水反应而链接在一起, 最后形成空间网络状较链体系。样品制作时, 纯净的 DR1 和 HMMM 按照 1 : 100 的质量比混合反应。

我们采用的薄膜是用匀胶机甩制而成。通过控制匀胶机的速度和甩膜时间控制膜的厚度。甩膜后在 120°C 度的温度下放置一个小时进行固化。

## 1.2 全光极化的实验装置

实验光路如图 2 所示, 调 Q Nd:YAG 激光器产生 1.064 nm 的激光, 脉宽为 36 ps, 重复频率 10 Hz, 打在样品上的光斑半径为 1 mm, 激光的能量为 1 mJ/shot, 这样我们可以获得功率密度为 0.9 GW/cm<sup>2</sup> 的光束。经过 KTP 晶体, 产生倍频光, 再经过格兰棱镜, 使从 KTP 出来的基频光和倍频光偏振均为竖直方向。在极化

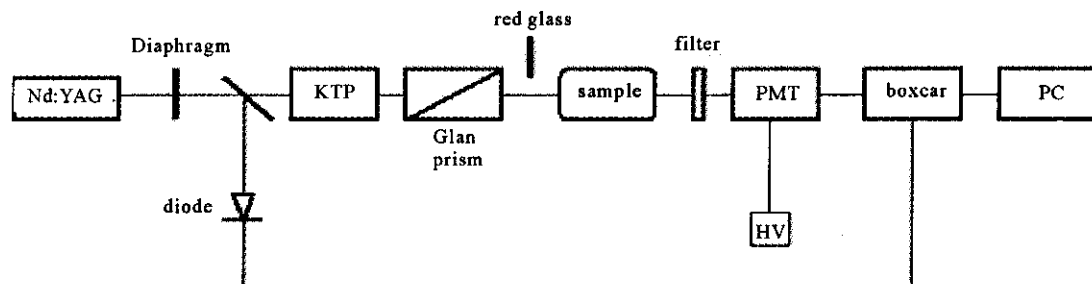


Fig. 2 Experimental setup of all-optical poling

图 2 全光极化的实验装置图

过程中,红玻璃拉开,使得倍频光和基频光共线照射到样品。测量弛豫过程时,则把红玻璃插入光路,阻挡 KTP 出来的倍频光,只让基频光作为探测光入射到样品。样品产生的二次谐波经过干涉滤光片后用 PMT 探测,经过 Boxcar 处理,并输入 PC 进行数据记录和处理。

## 2 全光极化的实验结果及讨论

比较研究了 HMMM-DR1 和 PCN<sub>6</sub> 的全光极化的过程,讨论了材料吸收对极化效率、准相位匹配以及光诱导二阶非线性极化率弛豫等的影响。

### 2.1 吸收光谱的测量

很明显,在倍频光  $2\omega$  (532 nm) 处 (图 3),HMMM-DR1 的吸收要比 PCN<sub>6</sub> 大的多。两者的吸收峰分别在 494 nm 和 372 nm 处。

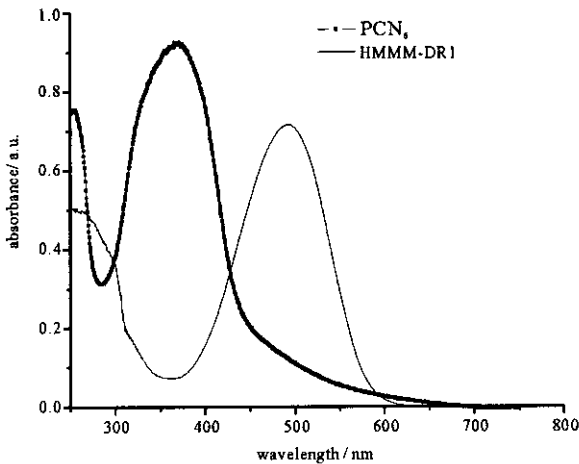


Fig. 3 Absorption spectra of PCN<sub>6</sub> and HMMM-DR1

图 3 PCN<sub>6</sub> 和 HMMM-DR1 的吸收谱

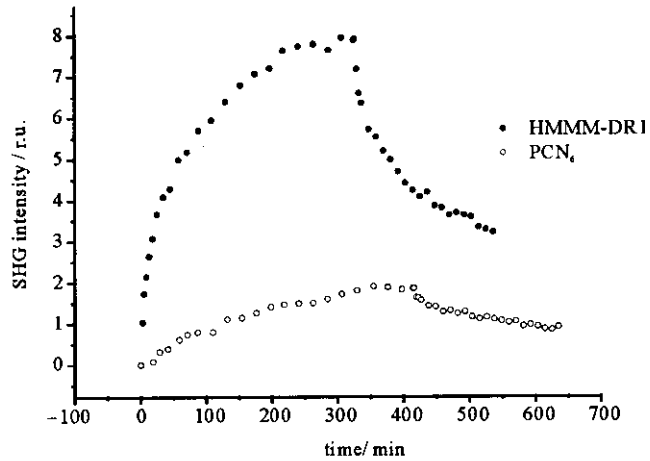


Fig. 4 Poling and relaxing process of PCN<sub>6</sub> and HMMM-DR1

图 4 PCN<sub>6</sub> 和 HMMM-DR1 的极化和弛豫过程

### 2.2 极化和弛豫过程的测量

图 4 是两种材料的极化和弛豫过程。很明显,HMMM-DR1 的饱和值要比 PCN<sub>6</sub> 要大很多,而且前者明显的有一个快过程和慢过程之分,这在极化过程中和弛豫过程中都存在。联系到吸收的情况,我们便可以解释这些差别。作为两束种子光之一的倍频光  $2\omega$ ,参与了分子的单光子吸收和相干吸收。由于 PCN<sub>6</sub> 在 532 nm 的吸收非常小,因此,PCN<sub>6</sub> 薄膜内的有极取向的分子数量很少,呈现出来的宏观的二阶非线性效果就比较弱。

弛豫过程的测量,可以反映出薄膜在极化后的稳定状态。也反映出有机分子的热稳定性。从图中可以看出,在样品极化达到饱和后,HMMM-DR1 的 SHG 信号减弱到最大信号的一半时,大概耗时 130 min,PCN<sub>6</sub> 则用了 180 min 左右。这反映出了 PCN<sub>6</sub> 比 HMMM-DR1 具有更好的热稳定性,相对来说分子取向不易。实际上,HMMM-DR1 达到饱和值所用时间(大约 240 min)也比 PCN<sub>6</sub> (大约 350 min)少很多。这反映出了 PCN<sub>6</sub> 比 HMMM-DR1 具有更好的热稳定性。

### 2.3 基频光 $\omega$ 和倍频光 $2\omega$ 不同的光强比对 SHG 影响的研究

在共线光路中,通过旋转格兰棱镜来得到不同的基频光光强 ( $I_\omega$ ) 和倍频光光强 ( $I_{2\omega}$ ) 的比例关系 ( $R = |E_{2\omega}^2/E_\omega^2|$ )。R 强烈地影响 SHG 信号的大小,可以用如下关系描述<sup>[8]</sup>

$$I_{2\omega}^{\text{SHG}} \propto \left( \frac{|E_\omega^{*2} E_\omega|}{E_\omega^2 E_\omega^{*2} + \gamma E_{2\omega} E_{2\omega}^*} \right)^2 = \left( \frac{R}{1 + \gamma R^2} \right)^2 \quad (1)$$

式中: $\gamma$  是一个在二能级系统中只和非线性分子的基态和激发态之间的偶极矩有关的系数。实验结果如图 5 所示。

图 5 中的数据,是针对每次改变的 R,极化达到饱和而采集的。为了使比较效果明显,我们将数据归一化了。从上图可以清楚的看到,实验结果和理论拟合线相吻合。HMMM-DR1 达到最好的极化的光强比条件,所需要的 R 要比 PCN<sub>6</sub> 小。由于 HMMM-DR1 对倍频光  $2\omega$  (532 nm) 的吸收比较大,因此,当  $2\omega$  达到一个比较低的强度时,也就是 R 相对比较小,它的最佳极化的光强比的条件就出现了,如果  $2\omega$  继续增大,反会使 SHG 信号减弱,图中清楚的显示了出来。而对于 PCN<sub>6</sub> 来说,情况就相反了,它对  $2\omega$  的吸收比较小,因此需

要  $2\omega$  达到一个相对较高的强度时,它的最佳极化的光强比才会出现。同时,样品厚度越大,对倍频光和 SHG 的吸收都将增大,因此样品产生的 SH 在吸收大的样品中传播距离越远,即样品越厚,则衰减越厉害,得到的信号也越小。

### 2.4 样品厚度与 SHG 的关系

我们选用了的  $PCN_6$  一系列样品,他们除了厚度不同外,其他如组分配比和制备过程等完全一样。制作出来的样品的厚度主要有匀胶机的旋转速度和甩膜时间来控制。采集数据时,先将样品极化,取其饱和值。得到结果如图 6 所示。为了和 HMMM-DR1 作比较,我们将三个厚度不同的 HMMM-DR1 的样品的数据也放入图中。

对于在  $2\omega$  低吸收的  $PCN_6$  来说,饱和的 SHG 的光强随着样品厚度的增大而增强,大体上与厚度呈二次函数的关系,说明实现了准相位匹配。与之相反的是 HMMM-DR1 的 SHG-厚度关系,在  $10 \mu m$  的时候,饱和的 SHG 最大,而在  $18 \mu m$  的地方,则变很弱,在厚度大约为  $40 \mu m$  时,SHG 几乎为 0。因为 HMMM-DR1 对  $2\omega$  有很大的吸收,因此,当厚度超过一定值时,薄膜内部产生的 SH 全部又被样品吸收了。

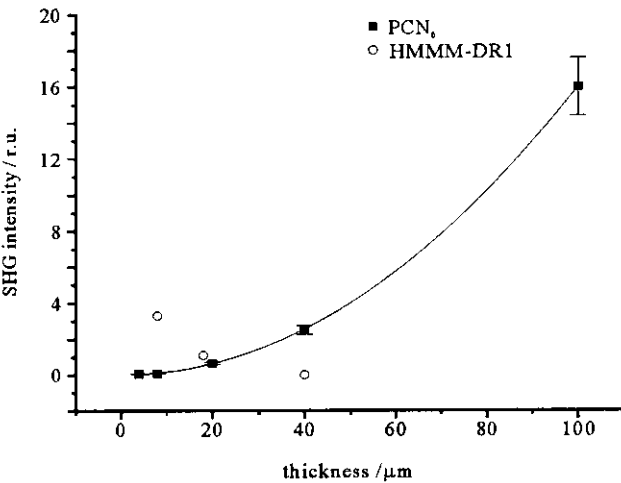


Fig. 6 Influence on SHG of sample thickness  
图 6 样品厚度对 SHG 的影响

### 2.5 弛豫过程和样品厚度的关系

对于上述四个厚度的  $PCN_6$  样品,探测了他们的弛豫过程。如图 7 所示。从图中可以看出,样品越厚,它的弛豫过程越慢,对于  $100 \mu m$  厚度的样品,它的 SHG 在 70 min 的时间里,没有观测到逐渐减弱的情况,称它为弛豫延迟。 $PCN_6$  的饱和 SHG 是随着厚度增大而呈平方关系增大的。当样品足够厚(例如  $100 \mu m$ )时,它的 SHG 信号也会足够大,这样,样品内部产生的倍频光又会和探测光一起对样品继续进行极化,从而导致弛豫过程被抑制。此过程中,探测光和产生的倍频光分别充当了极化过程中的两束种子光,称之为“自极化”<sup>[9]</sup>。在 HMMM-DR1 样品中,由于吸收强,不存在“自极化”。

### 2.6 样品倍频系数的计算

Celine Fiorini 和 Farra Charra 等人推导了一个 SHG 信号大小的公式<sup>[10]</sup>

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

其中,  $d_{eff}^2 = \chi_{eff}^2/2$ ,  $l$  是样品厚度,  $l_c$  是相干长度(定义  $\Delta k l_c = 2\pi$ ),  $OD$  是样品在  $2\omega$  的光学密度(定义光学密度  $OD = -\ln T$ ,  $T$  为样品在  $2\omega$  的透射率)。sinc 函数定义为  $\text{sinc}x = \sin x/x$ 。相干长度  $l_c = \lambda_{2\omega}/\Delta n$ 。折射率差  $\Delta n$  可以由 Kramers-Kronig 关系得到。对于比较厚的样品( $l \gg l_c$ ),式(2)可以简化为

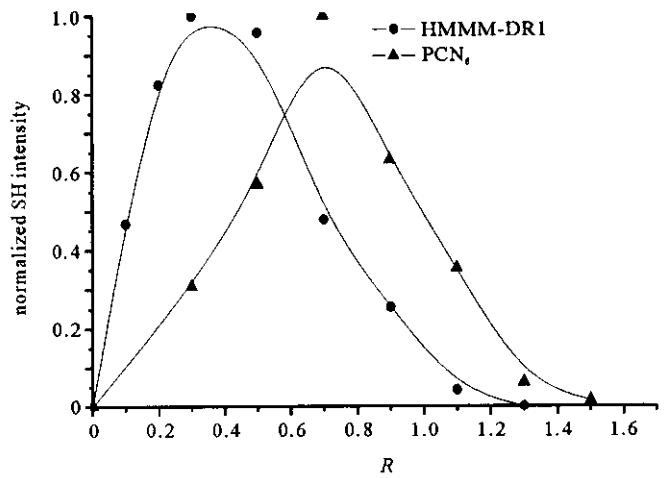


Fig. 5 The SHG versus R for both  $PCN_6$  and HMMM-DR1  
图 5  $PCN_6$  和 HMMM-DR1 的 SHG 随  $R = |E_{2\omega}/E_{\omega}^2|$  的变化

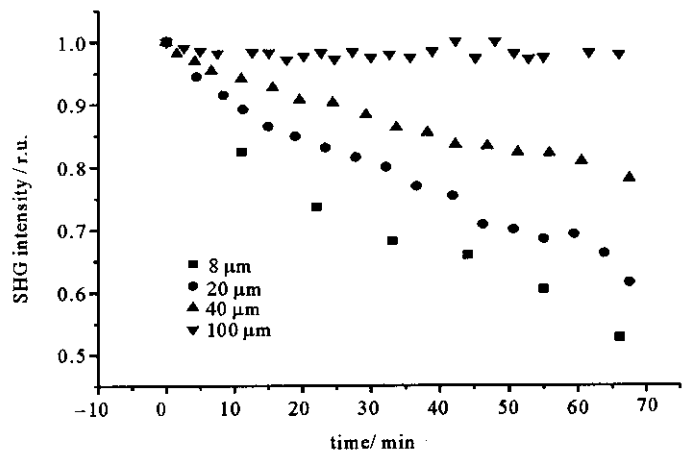


Fig. 7 Relaxation process of  $PCN_6$  films with four different thicknesses  
图 7 四个不同厚度的  $PCN_6$  样品弛豫过程

$$I_{2\omega}^{\text{SHG}} = \frac{\omega^2 d_{\text{eff}}^2}{4n^2 c^2 10^{\text{OD}}} I_{\omega}^2 I^2 \quad (3)$$

把样品的 SHG 和石英的作对比,从而得到样品的倍频系数  $d_{33}$ 。石英的倍频系数  $d_{11} = 0.5 \text{ pm/V}$ ,用 HMMM-DR1 和 PCN<sub>6</sub> 的饱和 SHG 信号来计算,得到他们的倍频系数分别为  $2.5 \text{ pm/V}$  和  $0.6 \text{ pm/V}$ ,这样的值并不大,寻找更好的非线性的材料成为以后工作的重点。

### 3 结论

本文对两种新型偶氮有机材料的全光极化特性作了较为深入的研究,试验揭示了样品对基频光的吸收不能太大也不能过小的原则。确证了低吸收厚薄膜中“自极化”效应引起的驰豫延迟效应。具有特定微结构的功能材料及其中的新现象,新效应,新规律和内在机理的研究一直是凝聚态物理,材料科学,光电子学等学科的前沿交叉课题和极富创新和挑战的领域,蕴涵着十分丰富的物理内容,是下一代光信息技术的基础之一。其中,有机共轭聚合物具有非定域的电子体系,显示出了与无机半导体相似的光电特性,被称为有机半导体。大多数共轭聚合物材料比较稳定,不易结晶,用涂敷可以制成各种厚度的面积大而且均匀的单层或者多层结构薄膜,相对无机半导体工艺来说,制备方法简单,且共轭聚合物的资源比较丰富。本工作用全光极化(AOP)技术在有机聚合物中诱导出周期调制的二阶非线性极化率光栅,实现了准相位匹配。我们的目标是研制这类新型微结构波导的原型器件。

### 参考文献:

- [1] Charra F, Devaux F, Nunzi J M, et al. Light-induced second harmonic generation in azo-dye polymers[J]. *Phys Rev Lett*, 1992, **68**:2440—2442.
- [2] Chalupczak W, Fiorini C, Charra F, et al. Efficient all-optical poling of an azo-dye copolymer using a low power laser[J]. *Opt Commun*, 1996, **126**:103—107.
- [3] Apostoluk A, Chapron D, Gadret G, et al. Quasi-phase-matched gratings printed by all-optical poling in polymer films[J]. *Opt Lett*, 2002, **27**:2028—2030.
- [4] Xu G, Si J, Liu X, et al. All-optical poling of a polyimide film with azobenzene chromophore[J]. *Opt Commun*, 1998, **153**:95—99.
- [5] Xu G, Liu X, Si J, et al. Optical poling in a crosslinkable polymer system[J]. *Appl Phys*, 1999, **B68**: 693—696.
- [6] Fiorini C, Charra F, Raimond P, et al. Efficient all-optical poling of an azo-dye copolymer[J]. *Opt Lett*, 1997, **22**:846—848.
- [7] 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[J]. *Chem Phys Lett*, 1997, **271**:335—340.
- [8] Matsuoka N, Kitaoka K, Si J, et al. Second-order nonlinearity and optical image storage in phenyl-silica hybrid films doped with azo-dye chromophore using optical poling technique[J]. *Opt Commun*, 2000, **185**:467—472.
- [9] Si J, Qiu J, Kitaoka K, et al. Photoinduced phase-matched second-harmonic generation in azodye-doped polymer films[J]. *J Appl Phys*, 2001, **89**:2029—2032.
- [10] Yu X, Zhong X, Li Q, et al. Method of improving optical poling efficiency in polymer films[J]. *Opt Lett*, 2001, **26**:220—222.

## Research of all-optical poling of azobenzene polymer films

JIA Ya-jie<sup>1</sup>, GUO Bin<sup>2</sup>, WANG Gong-ming<sup>1</sup>

(1. Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Two kinds of azobenzene polymers (including four samples; films of HMMM-DR1, HMMM-DR19 and films of side-chain azobenzene polymers PCN<sub>6</sub> and PCN<sub>2</sub>) were synthesized and prepared. The HMMM-DR1 and PCN<sub>6</sub> were studied and compared with all-optical poling (AOP) technique. Their poling and decaying process were studied and the fundamental AOP properties were described. Double frequency absorption dependence of AOP efficiency of thin films and the trade-off relationship between efficiency of photo-induced second order polarizability of the azobenzene and the transmission efficiency of double frequency were investigated, which are critically important to practical all-optical devices. The quasi-phase matching in the thin film PCN<sub>6</sub> was proved and relaxation retardation effect of photo-induced second order polarizability in thick films was interpreted.

**Key words:** All-optical poling; Azobenzene polymer film; Quasi-phase matching; Second harmonic generation