

LB 薄膜的线性电光效应*

王恭明 文 军 郑家骥 王文澄

(复旦大学物理系, 上海, 200433)

提 要

本文用电光微分表面等离子激元光谱研究苋盐单分子层 LB 薄膜在不同光波长处 (488 nm, 633 nm 和 832 nm) 的电光响应. 指出这是一种十分有效, 简便的评估厚度小于 100 nm 超薄膜非线性光学特性的实验技术.

关键词 LB 薄膜, 普克尔效应, 电光微分等离子激元谱.

1 引 言

由于许多有机分子具有比一般无机材料大几个量级的非线性光学系数, 近年来研制具有二阶非线性活性的有机超薄膜已成为材料科学领域里的研究热点. 光学二次谐波产生是最常用的测量此类薄膜二阶非线性光学系数的实验方法. 为了要评估单体有机分子的 β 值, 往往采用 LB 技术制备单分子层或几个分子层的超薄膜. 在二次谐波产生的测量中需要使用超短脉冲的锁模激光器, 这是一种高功率的测量手段.^[1,2]

由 Cross 等人提出的^[3]电光微分表面等离子激元光谱, 它是一种用低功率连续激光器测量 LB 薄膜描写电光性质的二阶非线性系数 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ 的实验方法. 实验表明, 它具有很高的测量灵敏度, 且比较简单易行. 本文报道了用这一方法测量的苋盐 LB 膜在 488 nm, 633 nm 和 832 nm 光波长处的电光响应. 讨论了实验结果, 并估计了这种方法的测量灵敏度.

2 原 理

利用普克尔电光效应, 当在具有二阶非线性活性 LB 薄膜的极性方向附加一强电场时会感生一个二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$. 所以普克尔电光效应实质上是一个场分量频率为零的二阶非线性光学效应. 宏观上表现在附加电场以后薄膜中光传播的特性发生了变化, 即薄膜的介电系数 ϵ , 包括它的实部 ϵ_r 和虚部 ϵ_i , 发生了变化. 对应的数学描述为:

$$\epsilon = 1 + \chi = (n - i\kappa)^2 \quad (1)$$

式中 ϵ , χ , n 和 κ 分别为薄膜的复介电常数, 极化率, 折射率和消光系数.

$$\chi = \chi^{(1)}(\omega; -\omega) + \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E(0) + \dots \quad (2)$$

式中 ω 为光场频率, $E(0)$ 为直流电场, $\chi^{(1)}$ 为线性极化率, $\chi^{(2)}$ 为二阶非线性极化率, 这里忽略了更高次的非线性极化率对 χ 的贡献. 所以电场引起的薄膜介电常数的变化可写为:

收稿日期: 1992年8月6日; 收到修改稿日期: 1992年10月21日

* 本课题得到国家 863 高技术计划资助.

$$\Delta\varepsilon = 2(n - i\kappa)(\Delta n - i\Delta\kappa) = \chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)E(0) \quad (3)$$

对应的二阶非线性极化率的实部和虚部分别为:

$$\chi_r^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = \Delta\varepsilon_r/E(0) = 2(n\Delta n - \kappa\Delta\kappa)/E(0) \quad (4)$$

$$\chi_i^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = \Delta\varepsilon_i/E(0) = 2(n\Delta\kappa + \kappa\Delta n)/E(0) \quad (5)$$

还可定义有机薄膜的表面非线性极化率 $\chi_s^{(2)}$:

$$\chi_s^{(2)}(-\omega; \omega, 0) = l\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0) \quad (6)$$

式中 l 为膜的厚度, $\chi_s^{(2)}$ 为薄膜的二阶非线性光学性质.

众所周知, 银表面等离子激元的衰减全反射光谱是检测表面和界面状态非常灵敏的手段^[4]. 电光微分表面等离子激元谱就是表面和界面衰减全反射光谱的电光响应. 在外加电场作用下, 淀积在银表面的 LB 薄膜的介电常数的变化扰动了衰减全反射光谱, 即反射率受到了电场的强度调制, 可写成:

$$\Delta R = \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_r} \Delta \varepsilon_r + \frac{\partial R}{\partial \varepsilon_i} \Delta \varepsilon_i \quad (7)$$

式中 $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_r + \Delta\varepsilon_i$, R 为反射率, ΔR 是场致反射率的变化.

通过拟合程序把实验上测到的 ΔR_{exp} 与 (7) 式的计算值进行比较可分别获得电场引起的 LB 膜介电常数变化的实部 $\Delta\varepsilon_r$ 和虚部 $\Delta\varepsilon_i$, 再由 (4)(5) 二式可分别求得二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$ 的实部和虚部.

3 实 验

电光微分表面等离子激元谱的实验装置如图 1 所示, 衰减全反射采用 Kretschmann 结构^[3]. 样品基板是真空镀银, 膜厚约 50 nm 的平板玻璃, 在 KSV-5000 型双区 LB 膜槽中拉制了二块 LB 膜样品. 样品 I 为芪盐单分子层, 样品 II 为长链脂肪酸和芪盐的交替双层, 芪盐是具有较强二阶非线性的有机极性分子^[6], 这样的制备方法使二块样品的极性恰好相反. 用折射率匹配液把样品基板与棱镜粘合在一起, 并把此基板作为第一电极. 再用一块表面平整光滑的 ITO 导电玻璃板作为第二电极, 二电极之间用 8 μm 厚的绝缘薄膜隔开, 并使中部留有空气隙以保证激发表面等离子激元波及避免损坏 LB 薄膜. 外加 0~50 V 可调的音频调制电压, 这样在 LB 膜中的电场约为 10^6 V/m 的量级. 测量采用角度扫描, 恒偏向光路^[7], 光电二极管接收调制后的激光束, 用 Model 5209 锁相放大器测量不同入射角 θ 的反射率的变化 ΔR_{exp} , 输入 x-y 记录仪画出 $\Delta R \sim \theta$ 曲线, 此即电光微分等离子激元谱.

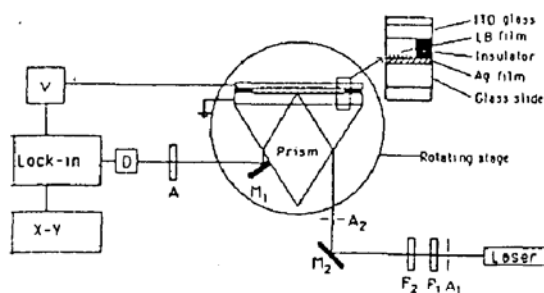


Fig. 1 The experimental setup

4 结果与讨论

图 2 是外加调制电压 40 V(p-p) 时一个芪盐交替双层 LB 膜在 488 nm, 633 nm 和 832 nm 光波长处的电光微分等离子激元谱. 可以看到在短波长处样品的电光响应要比在长波长处大几倍, 这与芪盐 LB 膜在 532 nm 处能获得较大的二次谐波产生相一致^[2,6]. 从芪盐的氯仿溶液

及芪盐多层 LB 膜的 UV-VIS 吸收光谱可以看到芪盐分子在 400 nm~500 nm 之间存在一个宽吸收峰,这一弱吸收峰的存在使得芪盐 LB 膜在兰绿光波段的二阶非线性光学系数得到共振增强. 另一方面也说明了利用电光微分衰减全反射谱能比较方便地研究超薄膜非线性的色散关系.

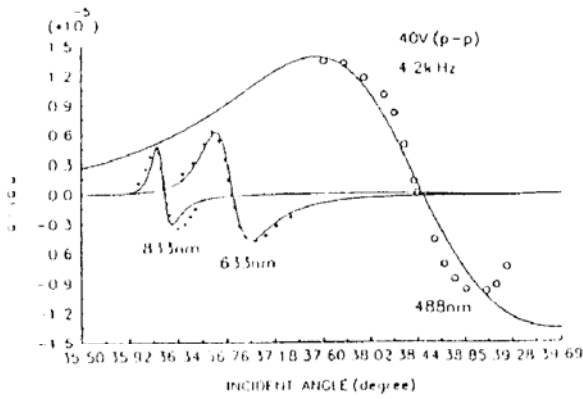


Fig. 2 The angular dependence of differential reflectivities for an arachidic acid/stilbazium salt bilayer at 833 nm, 633 nm and 488 nm wavelengths

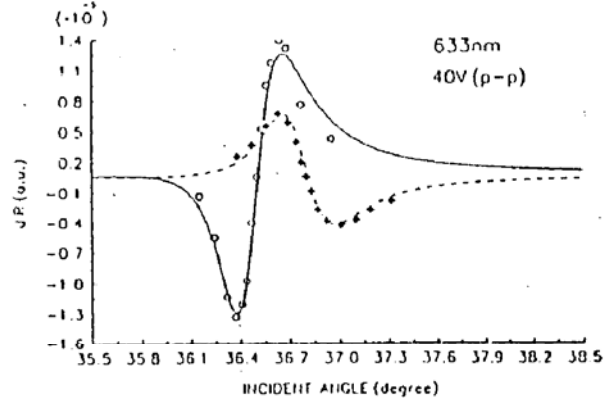


Fig. 3 The opposite electro-optic responses of two samples, the one (circle) is for stilbazium salt monolayer, and the another (square) for a bilayer deposited with arachidic acid and stilbazium salt alternately

图 3 的实验结果表明,对于二块极性相反的样品,图中样品 I 用圆圈代表、样品 II 用方块代表,电光衰减全反射响应的位相也恰好相反. 由此说明用电光微分表面等离子激元谱不仅能测量二阶非线性极化率的大小,而且还能直接确定有机分子发色团的极性,即二阶非线性极化率的符号,这一点二次谐波法并不具备,因此这种测量方法对筛选单体分子,为制备非中心对称的交替 LB 薄膜提供了简便的技术. 图 3 中二个 LB 膜样品的厚度不同,因此对应的谱存在一个明显的角度位移.

本文用稳频的 He-Ne 激光器在 633 nm 光波长处分别测量了调制峰峰电压为 50 V, 40 V, 30 V, 20 V 和 10 V 时芪盐单层 LB 膜的电光响应.

图 4 示出了响应曲线峰值处的 ΔR 与所加调制电压成很好的线性关系,证明它是一种线性电光效应-普克尔电光效应.

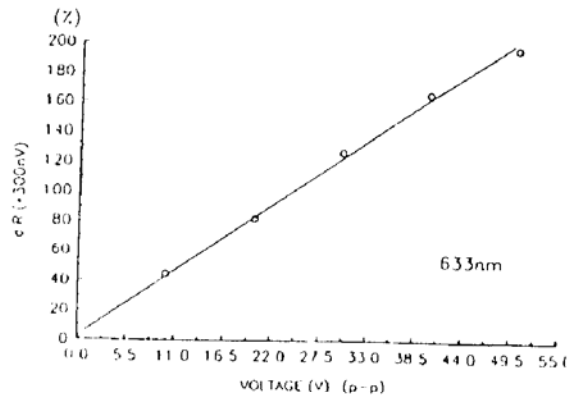


Fig. 4 The linearity of peak differential reflectivities vs. peak modulated voltage for stilbazium salt monolayer LB film

电光微分衰减全反射谱的获得除了取决于超薄膜材料的光学非线性,它的测量灵敏度和可靠性外,还与所加调制电场的大小和入射光强度及稳定性有关. 目前本文的实验条件: 在 6 μm ~8 μm 的空隙上加 50 V~60 V 的调制电压,调制电场强度 (10^6 ~ 10^7) V/m, LZ-5 型稳频 He-Ne 激光器(中国计量科学院工艺所生产)光强小于 0.2 mW,光强稳定性优于 1%,可以测到超薄膜光学非线性引起的反射率的变化在 10^{-7} 量级,由(5)式估算二阶非线性光学系数 $\chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)$ 的测量灵敏度达 10^{-12} ~ 10^{-13} m/V 的量级,比国内目前最好的二次谐波产生的

测量技术(约 2×10^{-11} m/V)^[2]至少高一个量级,已接近国外报道的^[8]采用门电子学二次谐波信号检测技术(约 10^{-13} m/V)的灵敏度.如进一步改良实验条件,有望能进一步提高测量的灵敏度和可靠性.

利用电光微分衰减全反射光谱技术,测量了芪盐、半花菁, NMOB 和 C₆₀/A. A. 等具有典型特性的单层 LB 膜的电光微分衰减全反射谱以及它们的色散关系,有些材料与二次谐波法的测量结果进行了比较,定量的研究报告将在另文发表.

参 考 文 献

- [1] I. R. Girling, P. V. Kolinsky, C. M. Montgomery, Observation of second harmonic generation from a Langmuir-Blodgett monolayer of a merocyanine dye. *Electron. Lett.*, 1985, **21**(4):169
- [2] 刘丽英, 肖 宏, 王文澄等, 芪盐 LB 单分子层膜的非线性光学性质, *光学学报*, 1991, **11**(1):30
- [3] G. H. Cross, I. R. Girling, I. R. Peterson *et al.*, Linear pockels response of a monolayer Langmuir-Blodgett film. *Electro. Lett.*, 1986, **22**(21):1111
- [4] T. Lopez-Rios, G. Vuye, Use of surface plasmon excitation for determination of the thickness and optical constants of very thin surface layer. *Surf. Sci.*, 1979, **81**(3):529
- [5] R. F. Wallis, G. L. Stegeman (eds.), *Electromagnetic surface excitation*. Heidelberg:Springer, 1986
- [6] D. Lupo, W. Press, U. Scheunemann, Second-harmonic generation in Langmuir-Blodgett monolayers of stilbazium salt and phenylhydrazone dyes. *J. O. S. A. (B)*, 1988, **5**(2):300
- [7] R. Ulrich, R. Jorge, Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12):2901
- [8] Th. Rasing, G. Berkoric, Y. R. Shen, A novel method for measurements of second-order nonlinearities of organic molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 1986, **130**(1):1

Linear electro-optic effect of Langmuir-Blodgett film

WANG Gongming WEN Jun ZHENG Jiabiao WANG Wencheng

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received August 1992; revised 21 October 1992)

Abstract

The electro-optic responses of the stilbazium salt LB films were studied with differential surface plasmon spectrascopy in attenuation total reflection (ATR) geometry at three wavelengths (488 nm, 633 nm and 832 nm). It shows that the electro-optic differential ATR technique should provide for a widely applicable screening method for second-order nonlinearities in very thin films without recourse to a high power laser.

Key words Langmuir-Blodgett film, Pockel's effect, electro-optic differential surface plasmon spectroscopy.