

掺半花菁二氧化硅薄膜二阶光学非线性 与薄膜结构的动态变化关系*

余 靖 刘丽英 徐 雷 王文澄 李富铭

(复旦大学物理系, 三束材料改性国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要 用溶胶-凝胶技术制备的掺入半花菁染料的二氧化硅薄膜在不加电场极化条件下, 由半花菁分子的自取向导致光学二次谐波产生, 定量测得厚度为 50 nm 薄膜的二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 为 6.6 pm/V。着重研究了薄膜稳定前的溶剂挥发过程中, 膜结构的变化以及相应二阶光学非线性的变化。在成膜后的四个小时中, 质子化半花菁逐步转化为单体和聚集体态, 同时, 光学二次谐波信号也不断增大。还观察到在这一过程中出现了单体和聚集态半花菁光谱吸收峰的蓝移现象, 并对蓝移的可能机制作了解释。

关键词 半花菁, 溶胶-凝胶, 光学二次谐波产生。

1 引 言

有机非线性光学薄膜由于其大的非线性系数和快的响应速度而在集成光学等领域存在着明显的应用前景。Langmuir-Blodgett 膜^[1]、极化聚合膜^[2]中产生光学二次谐波的机理都是使功能分子在成膜时获得并保持一定有序取向从而破坏其中心对称性。然而上述方法产生的二次谐波时间稳定性、热稳定性都不理想。溶胶-凝胶技术^[3, 4]可使有机与无机物混合成膜, 利用无机结构的稳定性较好地克服了这一弱点^[5]。

作者选择具有长链结构的二嗜性有机分子——半花菁[分子结构见图 1(a)]作为掺杂物加入无机的二氧化硅溶胶中, 在不加电场极化的条件下得到有机分子的有序排列, 从而得到二阶光学非线性。其机理是在凝胶过程中, 二嗜性分子由于有亲水端和疏水端, 易于随着溶剂的挥发产生较为有序的取向排列, 同时, 二氧化硅交链状网络的收缩使嵌于其中的有机分子保持住这种有序性。实验结果证实了这一点, 在掺半花菁二氧化硅薄膜中, 半花菁分子确实存在自取向。通过光学二次谐波测量, 得到了 $\chi^{(2)} = 6.6 \text{ pm/V}$ 的二阶非线性系数。

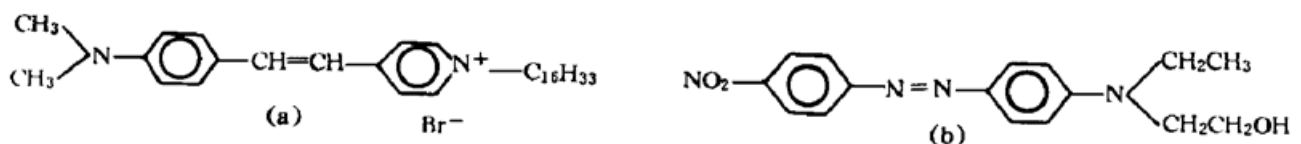


Fig. 1 Molecular structure of hemicyanine (a) and DR1 (b)

* 国家自然科学基金和上海市科委科学基金资助课题。

收稿日期: 1996 年 7 月 13 日; 收到修改稿日期: 1997 年 1 月 13 日

同时,在研究凝胶过程中,发现薄膜中半花菁分子结构的动态变化过程及其对二阶光学非线性的影响。对半花菁 LB 薄膜的内部结构与二阶光学非线性的关系曾有大量研究。在 LB 薄膜中,半花菁分子可以以单体状态和聚集体状态存在^[6],聚集态的形成是由于掺杂染料的浓度大,单体分子偶极矩之间相互作用的结果。聚集态的存在会使膜的吸收光谱发生变化。半花菁分子具有较大的二阶非线性极化率^[7],但它在一种被称为质子化^[8]的作用后将大大减小,从而引起薄膜宏观二阶非线性的减少。通过薄膜吸收光谱的研究,发现半花菁分子的这些状态同样存在于掺半花菁二氧化硅薄膜中,而且密切影响着薄膜的二阶光学非线性。

2 实 验

2.1 薄膜的制备

将正硅酸乙酯、乙醇、N,N-二甲基甲酰胺和半花菁按一定比例混合后在 60℃ 水中恒温 30 分钟,加少量水使之达到溶胶-凝胶过程的水解要求,并加入起催化作用的盐酸。此溶液在室温中放置一段时间后,用匀胶机均匀地涂布在 2 mm 厚的石英基板上,就得到了掺半花菁的二氧化硅薄膜。薄膜的厚度可以通过控制匀胶速度加以改变。薄膜的质量与溶液的配制条件、水解状况以及成膜时的环境因素密切相关。

2.2 测 量

1) 膜厚度利用干涉显微镜和椭偏仪加以测量。

2) 膜的吸收光谱利用岛津 UV-240 型分光光度计测得,测量波长范围为 240~700 nm。

3) 二阶光学非线性系数 $\chi^{(2)}$ 由光学二次谐波产生方法测量,有关光学二次谐波产生的测量装置和测量方法参考文献[9]:样品固定在一个可自由转动的转盘上,基频光为 Nd:YAG 调 Q 激光器产生的波长 1064 nm、脉宽 8 ns、单脉冲能量 1 mJ 的激光,产生的倍频光由光电倍增管接收,经取样积分器处理,结果从 X-Y 记录仪输出。

3 结果与讨论

3.1 光学二次谐波信号的测量

用旋转涂布法制备一片 50 nm 厚的薄膜,于 60~70℃ 恒温 15 分钟,再经 20 分钟升温过程至 120℃ 并保持 25 分钟,确保凝胶作用完成,薄膜达到稳定。测量样品在水平偏振基频光入射时,产生的水平偏振光学二次谐波信号随入射角的变化关系,如图 2 所示。对图 2 曲线拟合的结果表明掺半花菁二氧化硅薄膜中,半花菁分子与基片的法线方向平均夹角为 42°,对应的 $\chi^{(2)}$ 为 6.6 pm/V。为了证明薄膜的二阶光学非线性与半花菁分子的长链结构有关,选择了另外一种有机分子分散红 [Dispersion red 1, 分子结构见图 1(b)], DR1 分子的二阶非线性极化率 $\beta = 1.25 \times 10^{-28}$ esu 与半花菁分子的 $\beta = 3 \times 10^{-28}$ esu 为同一数量级^[10,7],然而本实验中所用的 DR1 分子没有疏水长链。在与制备掺半花菁二

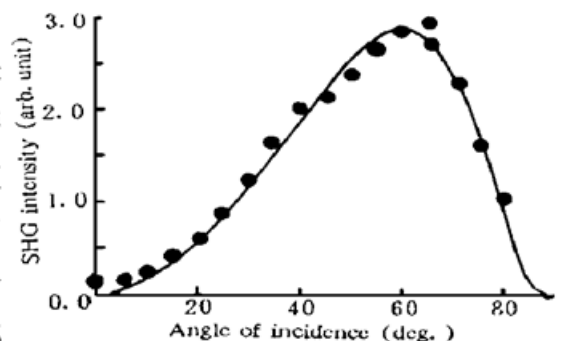


Fig. 2 Angular dependence of transmitted SHG intensity of a 50 nm thick hemicyanine doped silica film. Dots are experimental data, solid curve is a theoretical simulation

氧化硅薄膜相同的条件下,制备了掺 DR1 的样品^[5],实验结果表明,这种薄膜的二次谐波信号至少要比掺半花菁薄膜小 50 倍以上,由于信号太小甚至很难确认这不是噪声。这证明了在用溶胶-凝胶方法制备有机分子掺杂二氧化硅薄膜过程中,含长链的二嗜性分子由于有亲水端和疏水端,更易于随着溶剂的挥发形成较为有序的排列,比一般染料分子有更好的自取向,也就是说分子结构的差异导致有机分子的有序排列并最终对二次谐波信号起决定性的作用。

将薄膜搁置一个月后再次测量二次谐波,其大小基本与原来一样,表明此膜具有很好的时间稳定性。

3.2 薄膜吸收与光学二次谐波产生的时间变化过程

在相同的条件下,同时制备两个样品,分别进行实时的薄膜吸收光谱测量和光学二次谐波产生信号测量。目的是研究溶剂挥发过程中薄膜结构与二次谐波的变化,测量在成膜后立刻开始。膜片固定在装置中不移动,以保证测量的是同一个实验点。在二次谐波测量中,膜片与基频光成 45° 角放置。

图 3 为样品随时间变化的吸收光谱曲线图。a、b、c、d、e 五条曲线分别对应成膜后 5、55、115、175、295 分钟的样品吸收谱线。吸收在成膜后约 240 分钟时达到稳定。在半花菁 LB 膜中出现的三个不同半花菁状态的吸收峰都呈现在这张谱图中(谱图中 280 nm 处的峰只与苯环有关,而与本文讨论的问题无关)。480 nm 的峰位对应单体吸收峰,410 nm 的峰位对应 H 聚集体吸收峰,这两个峰有很大程度的重叠,但从曲线的包络形状可以明显看出有两个峰位。另外对位于 330 nm 处的吸收峰,有两种观点。一种认为这也是一个聚集体峰^[11],另一种看法认为这是个质子化半花菁的吸收峰^[8]。本实验中采用较高浓度的盐酸作催化剂,并且当盐酸的浓度高时,330 nm 处的吸收峰也大,所以认为质子化的解释更合理,即由于 H^+ 与半花菁的苯环相结合产生了质子化效应,在吸收谱图上产生一个质子化半花菁的吸收峰。随着作为催化剂的盐酸的挥发,质子化作用逐渐减弱,由图 3 可以清楚地看到,质子化半花菁的吸收峰随时间逐渐减弱。而与此同时单体和聚集体的吸收峰都在逐渐加强。由于单体和聚集体两个峰相互迭加,用双洛仑兹函数拟合方法来将二者分开,图 4 的小图是对应 295 分钟

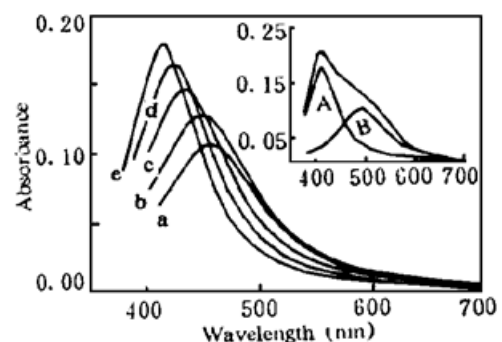
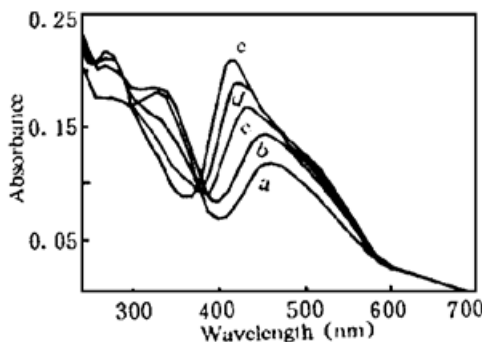


Fig. 3 Absorption spectra of hemicyanine doped silica film. Spectra were taken at various time after deposition. (a) 5 minutes, (b) 55 minutes, (c) 115 minutes, (d) 175 minutes, (e) 295 minutes

Fig. 4 Separated aggregate absorption profiles using dual-Lorentzian fitting. Inset: dual-Lorentzian fitting result for the e curve A: fitted contributions of aggregate, B: fitted contributions of monomer

的谱线的拟合结果, 每一条实验曲线都可以通过这种方法拟合。由此可以得到半花菁质子化、单体、聚集体三个吸收峰强度随时间的变化曲线图 5。而单体和聚集体两峰的宽度也在变化, 只有通过计算吸收峰曲线所围的面积, 才可以定性估算半花菁的不同状态在薄膜中所占比重的情况。将单体、聚集体两个状态的吸收峰面积随时间变化关系作图, 如图 6 所示, 再考虑质子化峰强度的变化曲线, 即图 5 中三角点所对应的曲线(质子化峰的宽度没有明显变化, 所以直接用强度来表征质子化半花菁分子数目的变化)。这三条曲线表明在凝胶作用过程中, 薄膜中质子化半花菁成分越来越少, 与此同时, 单体半花菁分子数目逐渐增多, 而聚集体基本保持不变。吸收峰的变化推出的结论是: 在溶剂挥发直至薄膜稳定的过程中, 由于盐酸的挥发产生的去质子化, 薄膜结构中质子化的半花菁分子逐步转化为单体。

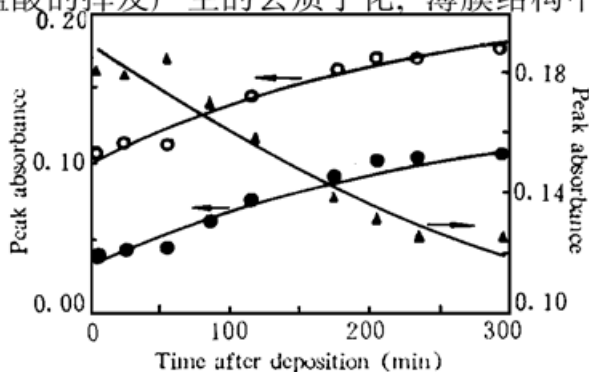


Fig. 5 Time dependence of protonated absorbance (triangle dots), aggregated absorbance (open circle dots), monomeric absorbance (solid circle dots)

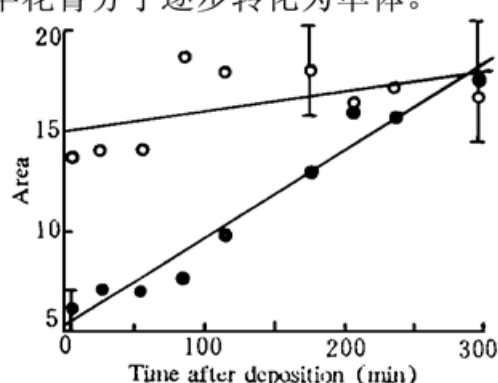


Fig. 6 Time dependence of area under aggregated (open circle dots) and monomeric (solid circle dots) hemicyanine absorption profile. Solid lines are guide lines

质子化的半花菁分子没有二阶非线性极化率^[8], 上述的结构变化显然应该会使薄膜的二阶光学非线性发生变化。图 7 是溶剂挥发过程中光学二次谐波信号的变化曲线。在这个过程中, 二次谐波信号逐渐增大, 至大约 240 分钟时达到稳定, 而且, 信号有一个相当大的初始测量值(与半花菁分子有单体和聚集体态的初始值相对应)。因为决定有机薄膜光学二次谐波信号的两个最重要因素是具有非线性活性的有机分子的数目以及它们在薄膜中的排列有序性, 溶剂挥发是一个持续过程, 它对上述两个因素可能都会有所影响, 在这一过程中, 有机分子不断地排列起来, 而与此同时盐酸的挥发导致半花菁分子从质子化到单体的结构转变。综合二次谐波强度随时间的变化与从吸收光谱中得出的薄膜结构的变化情况, 可认为: 随着质子化半花菁逐步转化为单体半花菁, 即非线性惰性有机分子转化为非线性活性分子, 二次谐波信号逐渐增大, 也就是在本实验中影响二次谐波信号的主要因素是溶剂挥发过程中, 非线性活性有机分子数目的增多。必须说明的一点是, 溶胶-凝胶方法其随时间变化本身包含溶胶→凝胶和凝胶→稳定 SiO₂ 薄膜两个变化过程, 由于这两个过程对半花菁分子结构变化的影响有何不同尚未弄清, 作者是把它们作为一个整体, 研究这个过程中半花菁分子结构与二阶光学非线性二者关系的总体趋势。

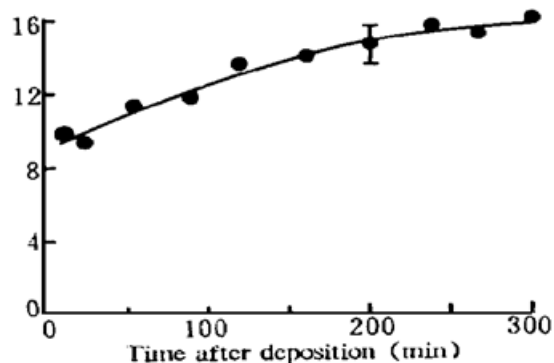


Fig. 7 Time dependence of p-polarized SHG signal. Solid line is a guide line

对图 3 实验曲线的双洛仑兹拟合同时显示单体和聚集体半花菁的吸收峰位存在着蓝移现

象, 图 8 作出的是峰位变化与时间关系曲线。尽管由于双洛仑兹方法起始选择参数的不同, 可能会使峰位有 ± 3 nm 的误差, 但即使从原始的实验曲线图 3, 也可以容易地看到峰位存在着明显的蓝移趋势。半花菁 H 聚集体峰位相对于单体峰位的蓝移是由于聚集体中分子偶极矩相互作用的影响^[12]。而在掺半花菁二氧化硅薄膜中, 单体和聚集体峰位各自存在的蓝移, 认为是溶剂挥发过程中, 二氧化硅网格收缩作用的结果。二氧化硅网格的收缩作用体现在两个方面: 一方面是网格本身与嵌于其中的半花菁分子的作用, 这是一种类似于固体中量子局域效应的作用; 另一方面是网格的收缩使半花菁分子的间距减小而引发的分子偶极矩间相互作用的增强。然而, 量子局域效应会使吸收峰得到展宽, 实验结果聚集体吸收谱线却明显变窄, 如图 9 所示。因此, 蓝移很可能是来源于半花菁分子间距减小而产生的分子相互作用。

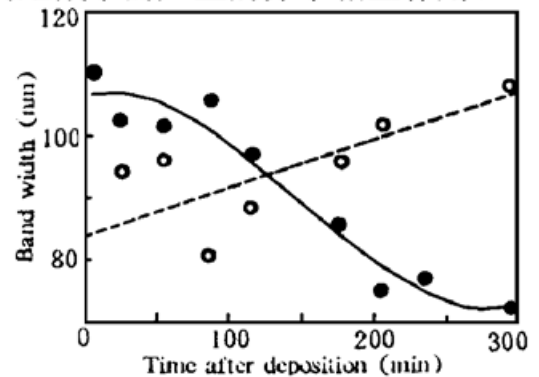
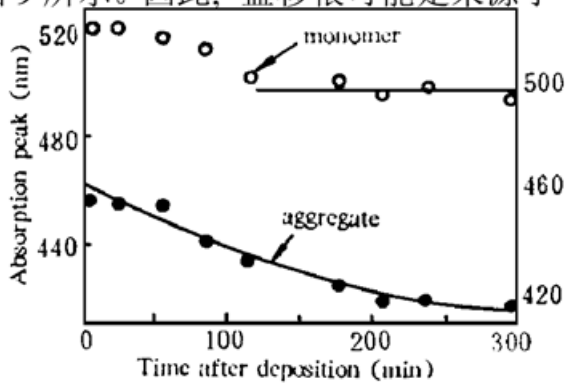


Fig. 8 Blue shifts of aggregate and monomer absorption peaks. solid circle dots: aggregate absorption peak position, open circle dots: monomer absorption peak position. Solid lines are guide lines

Fig. 9 Plot of absorption width of monomer and aggregate versus gelling time. lines are aggregate absorption width guide lines

稳定后的吸收光谱与参考文献[13]显示的薄膜的吸收谱极为类似, 这进一步说明有机分子间的相互作用是吸收峰蓝移变化的主要原因, 同时表明此刻薄膜中的有机分子位置已固定, 结构不再发生变化。

结 论 研究了一种有机与无机混合薄膜所产生的二阶光学非线性及其可能的机理。揭示了在溶胶-凝胶方法必然包含的一个与时间和温度有关的溶剂挥发过程中, 掺半花菁二氧化硅薄膜结构的变化, 以及结构的变化引起的二阶光学非线性的相应变化。初步探讨了凝胶过程中单体和聚集态半花菁吸收峰蓝移现象产生的可能机制。

感谢物理系陈良尧教授在椭偏测量、化学系金再勤老师在吸收光谱测量中给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] G. L. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, Non-centrosymmetry and second-harmonic generation in Z-type Langmuir-Blodgett films. *Nature*, 1994, **368**: 438~ 440
- [2] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel *et al.*, Second-harmonic generation and absorption studied of polymer-dye films oriented by corona onset poling at elevated temperatures. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4): 733~ 741
- [3] K. Izawa, N. Okamoto, O. Sugihara, Stable and large second harmonic generation in sol-gel-pro-

- cessed poled silica waveguides doped with organic Azo dye. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**(2) : 807 ~ 811
- [4] Y. Zhang, Y. P. Cui, C. J. Wung *et al.*, Sol-gel processed novel multicomponent inorganic oxide: organic polymer composites for nonlinear optics, *Proc. SPIE*, 1991, **1560** : 264~ 271
- [5] H. Hayashi, H. Nakayama, O. Sugihara *et al.*, Thermally stable and large second-order nonlinearity in poled silica films doped with disperse red 1 in high concentration. *Opt. Lett.*, 1995, **20**(22) : 2264~ 2266
- [6] (a) G. Marowsky, R. Steinhoff, Hemicyanine monolayer orientation studied by second-harmonic generation. *Opt. Lett.*, 1988, **13**(9) : 707~ 709
(b) R. Steinhoff, L. F. Chi, G. Marowsky *et al.*, Protonation and monolayer aggregation studied by second-harmonic generation. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4) : 843~ 847
- [7] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky *et al.*, Second-harmonic generation in mixed hemicyanine: fatty-acid Langmuir-Blodgett monolayers. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1987, **4**(6) : 950~ 955
- [8] G. Marowsky, L. F. Chi, D. Mobius *et al.*, Nonlinear optical properties of hemicyanine monolayers and the protonation effect. *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **147**(5) : 420~ 424
- [9] L. Liu, J. Zheng, W. Wang *et al.*, Second-harmonic generations in mixed stilbazium salt/arachidic acid Langmuir-Blodgett films. *Opt. Commun.*, 1992, **93**(3/4) : 207~ 212
- [10] H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Soln *et al.*, Greatly enhanced second-order nonlinear optical susceptibilities in donor-acceptor organic molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**(21) : 6561~ 6563
- [11] M. A. Carpenter, C. S. Willand, T. L. Penner *et al.*, Aggregation in hemicyanine dye Langmuir-Blodgett films: Ultraviolet-visible absorption and second harmonic generation studies. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(7) : 2801~ 2804
- [12] G. H. Wagniereand, J. B. Hutter, Theoretical and computational aspects of the nonlinear-optical properties of molecules and molecular clusters. *J. Opt. Soc. Am. (B)*, 1989, **6**(4) : 693~ 702
- [13] M. C. J. Young, R. Johes, R. H. Tredgold *et al.*, Optical and structural characterization of Langmuir-Blodgett multilayers of non-polymeric and polymeric hemicyanines. *Thin Solid Films*, 1989, **182** : 319~ 332

Time Evolution of Structural Changes and Second Order Nonlinearity of Hemicyanine Doped Silica Film

Yu Jing Liu Liying Xu Lei Wang Wencheng Li Fuming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 13 July 1996; revised 13 January 1997)

Abstract It was found that self-alignment of hemicyanine molecules existed in the unpoled hemicyanine doped silica film fabricated by sol-gel technique. A $\chi^{(2)}$ value of 6.6 pm/V was obtained for a 50nm thick film. Time evolution of hemicyanine structural changes and their influence on second order nonlinearity were investigated. It was found that transfer of protonated hemicyanine to monomeric and aggregated hemicyanine occurred within 4 hours after film deposition, during this period of time SHG signal continued to rise and reached maximum finally. Blue shifting of both aggregate and monomer absorption peaks were found accompanied with the drying of the film.

Key words hemicyanine, sol-gel, second harmonic generation.