

文章编号: 0253-2239(2009)02-0552-04

芳胺基给体型杂化薄膜的二阶非线性光学研究

陈鹭剑¹ 魏 栋¹ 王晓忠¹ 崔元靖² 钱国栋²

(¹ 厦门大学电子工程系, 福建 厦门 361005; ² 浙江大学材料系, 浙江 杭州 310027)

摘要 成功引入芳胺基给体, 使用溶胶-凝胶(sol-gel)技术制备出键连型杂化薄膜(F-TPA), 并用原子力显微镜(AFM)研究了 F-TPA 极化前后的表面形貌。原位光学二次谐波测量表明, 此类芳胺基给体型二阶非线性光学杂化薄膜具有良好的非线性光学性能(d_{33} 为 14.1 pm/V)和较高的取向热稳定性(d_{33} 值在 115 °C 仍然能保持稳定, 半衰温度达到 145 °C 左右)。结果接近实用要求, 充分显示了其在器件实用化进程中的优势。ITO 玻璃表面薄膜样品的极化效果远优于普通玻璃片表面的样品。在不使用平面栅网、单针极化的情况下, 仍然能在 ITO 玻璃表面的薄膜获得均匀、饱和的 d_{33} 分布。

关键词 非线性光学; 芳胺给体; 溶胶-凝胶; 极化

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20092902.0552

Second-Order NLO Properties of Hybrid Films Covalently Incorporated with Aryl-Donor Type Chromophore

Chen Lujian¹ Wei Dong¹ Wang Xiaozhong¹ Cui Yuanjing² Qian Guodong²

¹ Department of Electric Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China

² Department of Material Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract To meet the thermal stability requirement for electro-optic device application, a new hybrid second-order NLO film is successfully prepared from chromophore with aryl-donor and examined by atom force microscope (AFM). The hybrid films exhibits good optical nonlinearity (d_{33} is 14.1 pm/V). The d_{33} value of the film has an onset temperature around 115 °C and a half-decay temperature at 145 °C. The distributions of d_{33} on hybrid films on different substrates are also analyzed after corona poling. The measurement of NLO films on ITO substrates presents some advantages over normal glass substrates.

Key words nonlinear optical; aryl-donor; sol-gel; poling

1 引 言

对于具有热固性能的溶胶-凝胶(sol-gel)薄膜, 提高生色团分子的分解温度有利于通过优化极化条件获得稳定取向, 因此在杂化材料中掺杂高稳定性的生色团有助于获得更优异的二阶非线性光学性能。Moylan 等^[1]的研究发现, 将生色团中常用的烷胺基给体(alkylamino donor)替换成芳胺基(arylamino donor), 同样可以显著提高生色团分子的热稳定性。换言之, 含有三苯胺衍生物的生色团相比对应的二烷胺基苯衍生物, 具有更好的热力学稳定性。未经羟基修饰的三苯胺基生色团分子的热分解温度 T_d 高达 350 °C, 比起与其结构相似的含

二烷胺基的给体分子 4-二甲基胺-4'-硝基芪(DANS)高 68 °C。尽管其 $\mu\beta_0$ 略有降低, 但仍维持在与 DANS 同一数量级的水平上。这一给体基的改进方法适合于许多不同类型的发色团分子, 如二苯乙烯类、偶氮苯类、二苯乙炔类体系等, 有望在聚合物电光材料的研究中得到广泛的应用^[2]。不仅如此, 芳胺给体替代烷胺给体可以强化醌式键构型并阻碍分子聚集体的形成^[2], 从而有效地提高了宏观材料的非线性相应。S. Suresh 等^[3,4]将三苯胺给体通过异佛尔酮和噻吩共轭桥与强受体相连, 合成了一系列兼具高热分解温度(>310 °C)和高非线性效应的偶极分子。

收稿日期: 2008-08-26; 收到修改稿日期: 2008-10-15

基金项目: 国家自然科学基金(50802080)资助课题。

作者简介: 陈鹭剑(1980-), 男, 博士, 助理教授, 主要从事光功能材料与器件方面的研究。

E-mail: lujianchen@xmu.edu.cn

另一方面,三苯胺类化合物在电场作用下能够形成胺离子自由基,可作为电致发光的空穴传输材料^[5];含三苯胺有机分子所具有的分子内电荷转移特性,还可用于光电转换材料、双光子吸收机制的上转换激射材料和荧光探针分子等^[6]。对三苯胺类分子进行化学修饰并在 sol-gel 基质中掺杂,有望获得兼备光电、双光子吸收等多种光电功能的宏观材料。给体端的二苯基基团可能影响了其相应的硅氧烷染料(ASD)和正硅酸乙酯(TEOS)的共水解缩聚过程,减弱了网络的交联程度。因此,本文从分子设计入手,在三苯胺给体型偶极分子的烯键部分引入氰基,通过改变分子结构在分子与基质之间获得额外的相互作用。

2 杂化薄膜的制备与结构表征

设计的 NLO 生色团所对应的硅氧烷染料,如图 1 所示。关键的三苯胺中间体,4,4'-苯基亚氨基二苯甲醛(4,4'-Phenyliminobisbenzaldehyde)和 4-[N-苯基-N-4-(羟甲基)苯基]氨基苯基醛(4-[N-phenyl-N-4-(hydroxymethyl)phenyl]aminobenzaldehyde)采用 Vilsmeier-Haack 甲酰化和选择性还原单醛基的方法合成。使用脑文格(Knoevenagel)缩合反应获得烯键部分引入氰基的芳胺基给体型生色团分子后,进一步将其与含有异氰酸酯硅氧烷反应得到硅氧烷染料 ASD。并使用核磁共振、红外光谱和元素分析等方法对合成的生色团以及的化学结构进行了表征,确认为目标产物^[7]。

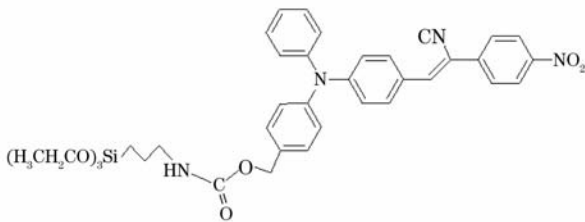


图 1 硅氧烷染料先驱体

Fig. 1 Chemical diagram of alkoxy-silane dyes (ASD) in this study

通过 ASD 与 TEOS 的共水解缩聚过程成功地将 NLO 生色团共价键连至无机硅氧网络,将陈化后的溶胶旋涂在 ITO 玻璃上获得非线性光学键连型杂化薄膜 F-TPA。图 2 是原子力显微镜(AFM)测得的薄膜(F-TPA)极化前(a)和极化后(b)的表面形貌。表面平均粗糙度(RMS)分别为 2.6 nm 和 29 nm,由此可见,薄膜的表面光滑度在热极化后显著下降,不利于平面光波导的光传输损耗的降低。

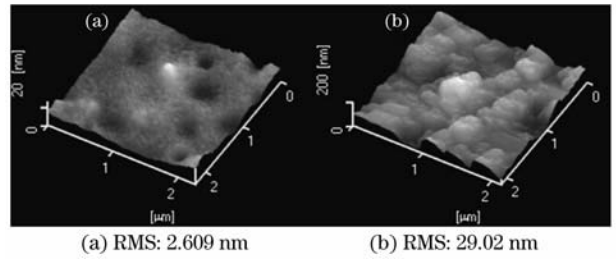


图 2 薄膜 F-TPA 极化前(a)与极化后(b)的原子力显微镜图像

Fig. 2 AFM image of hybrid film; the topograph of film F-TPA before poling (a) and poled (b)

3 非线性光学性能及偶极取向稳定性

采用原位二次谐波测量装置对非线性光学杂化薄膜 F-TPA 进行极化与测量。杂化薄膜在极化之前是各向同性的,只有在外加电场的帮助下,生色团偶极子才会形成定向排列,偶极子的取向程度决定着薄膜的宏观二阶非线性光学性能。而极化温度对生色团分子的取向有较大的影响,如果极化温度过低,生色团分子得不到取向转动所需的能量;而温度过高,又有可能使材料受到损害,甚至使偶极子热无规运动而难以取向。为了尽可能地减少极化漂白作用对测试结果的影响,确认极化条件:140 ℃为薄膜的最佳极化温度,极化电压为 4.5 kV,极化时间为 1 h。极化薄膜的二次谐波系数使用简化算法^[8, 9],通过与标准石英楔形晶体参比^[10]计算得到 d_{33} 值为 14.1 pm/V。

$$\frac{d_{33,s}}{d_{11,q}} = \sqrt{\frac{I_s}{I_q} \frac{L_{qc}}{L_s} F}. \quad (1)$$

图 3 给出了归一化的 d_{33} 值随温度升高的衰减曲线,升温速度为 10 ℃/min。在 140 ℃极化 1 h 后

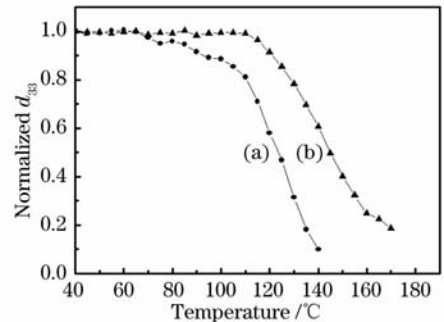


图 3 薄膜 F-TPA 的归一化升温去极化曲线 (a)在 140 ℃极化 1 h; (b) 200 ℃极化 1 h

Fig. 3 Decay of the normalized d_{33} values as a function of temperature for F-TPA poled at 140 ℃ for 1 h (a) and poled at 200 ℃ for 1 h (b)

的 F-TPA 对应的半衰温度分别为 110 °C 和 125 °C。从图 3 中可以看出,薄膜 F-TPA 的衰减可以分为两个过程,当温度超过 80 °C 时, d_{33} 值显著下降。为了充分利用 sol-gel 材料的热固性特点,可以通过提高热极化温度来限定偶极分子的取向。将薄膜 F-TPA 在 200 °C 热极化 1 h, 获得了优异的热稳定性, 其 d_{33} 值在 115 °C 仍然保持稳定, 半衰温度达到 145 °C 左右。

4 极化膜表面非线性系数的分布

虽然电晕极化是电极化方法中较有效的方法, 但单纯的针尖电晕极化的缺点是难以达到均匀极化^[10]。用单纯的针尖电晕对样品进行电晕极化时, Deutsch^[11, 12] 给出了电晕场归一化的电流分布方程

$$\frac{i}{i_{\max}} = \left(1 + \frac{r^2}{L^2}\right)^{-5/2}, \quad (2)$$

式中 r 是样品上某点至中心的距离(这里所指的中心应为电晕针所正对的样品位置), L 为针尖到样品的距离, i 是针尖到样品对应点的电流密度, i_{\max} 对应针尖到样品中心的电流密度。假如固定 $L=10$ mm, 15 mm, 20 mm, 25 mm, 30 mm, 40 mm, 50 mm, 60 mm, 由(2)式做出 i/i_{\max} 与 r 的关系曲线, 如图 4 所示。可见针尖到样品各点的电流密度的分布是钟型分布, 而且针尖到样品的距离越小, 针尖到样品各点电流密度的分布均匀程度越差。因为样品表面的电位反映了样品各点电流的积累, 所以极化样品表面电位的分布情况应如图 4 所示。

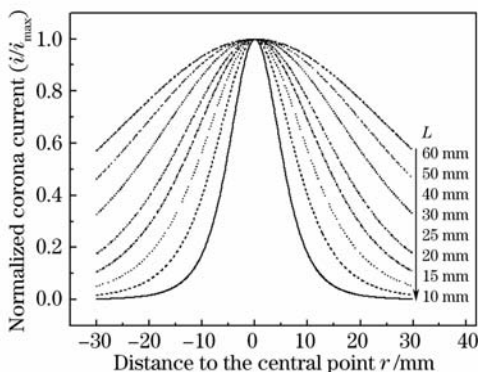


图 4 针尖电晕电流分布

Fig. 4 Distribution of normalized corona current

很显然这种样品表面电位的不均匀性是由于“点”(针型电极)对“面”(平面极化样品)所形成的空间不均匀电场所造成的。为了解决样品表面电位不均匀性, 通常办法是在针尖和样品之间加一平面栅网以解决“点”对“面”的空间格局^[13]。栅极网丝比

较细, 一般在 20 目以上。针尖与平面的距离控制在 30~90 mm 的范围内, 平面栅网与样品平面相互平行, 间距控制在 3~9 mm 的范围内。栅压要比晕极电压低, 栅极电压和针极电压分别控制在 500~1000 V 和 5~10 kV 的范围内。

通过对极化薄膜内部和附近的电场分析可以发现场分布非常不均匀, 使得极化效果也不均匀, 加上所需的高场强易引起薄膜介质的表面局部击穿损伤。图 6(a)和图 6(b)的结果对应图 5(a)和图 5(b)的两种极化方法, 分别为普通玻璃片和 ITO 玻璃表面的杂化薄膜 F-TPA 针尖电晕极化后样品的 d_{33} 均匀性情况。因为 d_{33} 在一定程度上反映了样品的极化程度, 所以样品不同位置的 d_{33} 就反映了样品极化的均匀程度。针尖与薄膜之间距离为 10 mm, 极化电压为 4500 kV, 极化温度都为 140 °C, 极化时间皆为 30 min。从均匀性来说, ITO 玻璃表面薄膜样品的极化效果远优于普通玻璃片表面的样品。由此可见, 在不使用平面栅网的情况下, 仍然能在 ITO 玻璃表面的薄膜获得均匀的 d_{33} 分布。

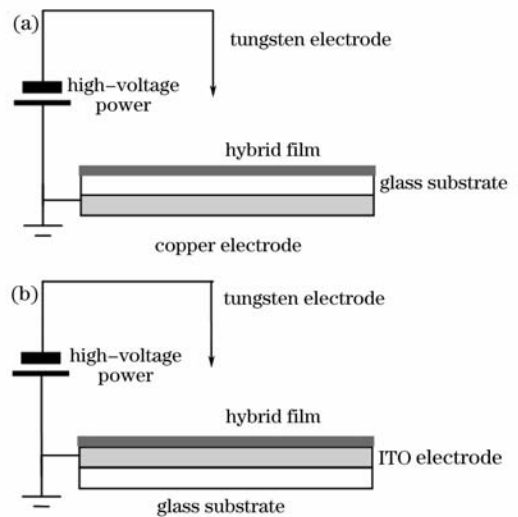


图 5 电晕极化示意图。(a)普通玻璃片;(b) ITO 玻璃
Fig. 5 Experimental setup for corona poling using silica glass substrate (a) and ITO glass substrate (b)

承受上电极与下电极之间电压差的“有效”薄膜厚度因下电极位置而不同: 对于普通玻璃表面的薄膜而言, 其下电极为玻璃片下的铜基底, “有效”厚度为薄膜厚度与玻璃片厚度之和, 近似为玻璃片厚度 (~mm); 而 ITO 玻璃片的 ITO 层为下电极与地相连, 其“有效”厚度仅为薄膜厚度 (~ μm), 比普通玻璃片上“有效”厚度小 3 个量级。电晕场在普通玻璃片和 ITO 玻璃上的空间分布不均匀, 导致薄膜上极化样品表面电位的分布情况不均匀, 但由于 ITO 玻

璃表面薄膜的极化“有效”厚度远小于普通玻璃，ITO层表面薄膜中的偶极分子更易达到取向饱和，

从而获得了更均匀的 d_{33} 分布。

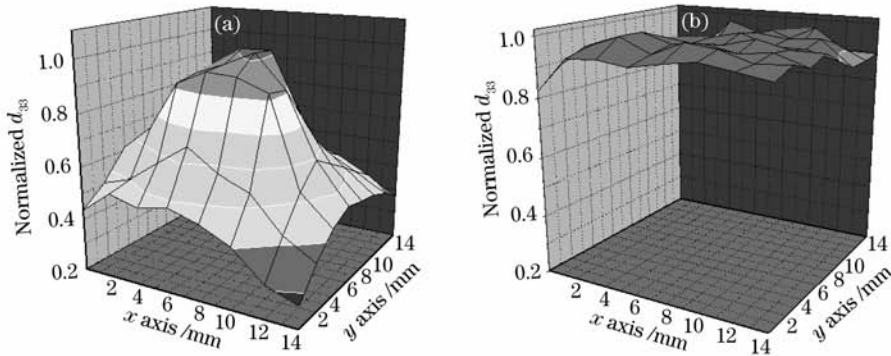


图6 薄膜 F-TPA 极化区域的归一化 d_{33} 分布。(a)普通玻璃基板上；(b) ITO 玻璃基板上

Fig. 6 Distribution of normalized d_{33} in the poled area of F-TPA spin-coated on the silica glass substrate (a) and on the ITO glass substrate (b)

5 结 论

薄膜 F-TPA 的二次谐波系数 d_{33} 为 14.1 pm/V，AFM 测得的薄膜 F-TPA 极化前后粗糙度明显上升。用退极化实验研究了薄膜极化后偶极子取向的热稳定性，结果表明，氰基在烯键位置的引入可以显著提高高溶胶-凝胶基质中偶极分子的取向稳定性。其中薄膜 F-TPA 在 200 °C 热极化 1 h，获得了优异的热稳定性，其 d_{33} 值在 115 °C 仍然能保持稳定，半衰温度达到 145 °C 左右。该结果十分接近实用要求，充分显示了其在器件实用化进程中的优势。

分别对以普通玻璃片和 ITO 玻璃为衬底制备的杂化薄膜进行针尖电晕极化，通过考察 d_{33} 在薄膜平面分布研究极化的均匀性，发现 ITO 玻璃表面薄膜样品的极化效果远优于普通玻璃片表面的样品。由此可见，在不使用平面栅网的情况下，仍然能在 ITO 玻璃表面的薄膜获得均匀、饱和的 d_{33} 分布。基于这些认识，在测量材料非线性光学系数时均采用 ITO 玻璃极化，从而在获得饱和偶极取向的同时避免 d_{33} 分布的不均匀性导致的测量误差。在为得到更好的取向稳定性需要长时间极化的情况下，则使用普通玻璃片进行极化。

参 考 文 献

- Moylan C. R., Twieg R. J., Lee V. Y. *et al.*. Nonlinear optical chromophores with large hyperpolarizabilities and enhanced thermal stabilities[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 12599~12600
- Gao Xuexi, Wang Wengjun, Liu Yunlong *et al.*. Spectra and nonlinear optical properties of two azobenzene compounds in Langmuir-Blodgett films[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9): 1276~1281

- 高学喜, 王文军, 刘云龙 等. 两种偶氮苯化合物 LB 膜的光谱与非线性光学特性[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9): 1276~1281
- Marder S. R., Beratan, D. N., Cheng, L. T.. Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules[J]. *Science*, 1991, **252**: 103~106
- Suresh S., Zengin H., Spraul B. K. *et al.*. Synthesis and hyperpolarizabilities of high temperature triarylamine-polyene chromophores[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2005, **46**: 3913~3916
- Spraul B. K., Suresh S., Sassa T. *et al.*. Thermally stable triaryl amino chromophores with high molecular hyperpolarizabilities[J]. *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**: 3253~3256
- De Moraes T. D., Chaput F., Boilot J. P. *et al.*. Hole mobilities in sol-gel materials[J]. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 2000, **10**: 69~79
- Yang W. J., Kim D. Y., Kim C. H. *et al.*. Triphenylamine derivatives with large two-photon cross-sections[J]. *Org. Lett.*, 2004, **6**: 1389~1392
- Chen L., Qian G., Jin X. *et al.*. Inorganic-organic hybrid nonlinear optical films containing bulky alkoxy silane dyes[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**: 3115~3121
- Luo J., Qin J., Kang H. *et al.*. A postfunctionalization strategy to develop PVK-based nonlinear optical polymers with a high density of chromophores and improved processibility[J]. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 927~931
- Lu Z., Shao P., Li J. *et al.*. Two novel fluorinated poly(arylene ether)s with pendant chromophores for second-order nonlinear optical application[J]. *Macromolecules*, 2004, **37**: 7089~7096
- Gu Shaoxuan, Hu Haiping, Zhao Xujian. Second harmonic generation of GeS₂-Ga₂S₃-CdS chalcogenide transparent surface crystallized glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(11): 2070~2074
- 顾少轩, 胡海平, 赵修建. GeS₂-Ga₂S₃-CdS 透明表面微晶玻璃的二阶非线性光学效应[J]. *光学学报*, 2007, **27**(11): 2070~2074
- Sessler G. M.. *Electrets*[M]. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1987
- Miller I. F.. Polyelectrolyte electrets for electrical energy storage[J]. *Energy (UK)*, 1979, **4**: 307~313
- Henson B. L.. Toward a fundamental model for steady point-plane corona discharges[J]. *J. Appl. Phys.*, 1984, **55**: 150~157
- Gerhard M. R., Petry W.. High-resolution probing of surface charge. distribution on electrical samples[J]. *J. Phys. E, Sci. Instrum.*, 1983, **16**: 418~420