

掺半花菁二氧化硅薄膜光学二次谐波产生^{*}

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)

(1996 年 6 月 27 日收到; 1996 年 10 月 3 日收到修改稿)

报道了用溶胶-凝胶技术制备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, 并初步研究了半花菁分子自取向的机理.

PACC: 4265K; 8120; 4270

1 引 言

有机非线性光学薄膜由于具有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. 二阶光学非线性的产生依赖于成膜材料中心对称性的破坏. Langmuir-Blodgett(LB)膜^[1]、极化聚合膜^[2]中光学二次谐波产生(SHG)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 SHG 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]. 而且和极化聚合膜相比, 有机物掺杂的浓度要高得多, 可大大提高薄膜的二阶光学非线性.

本文报道的是选择具有长链结构的二嗜性有机分子——半花菁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. 我们认为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.

2 实验与结果

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(分子结构见图1)按表1比例

^{*} 国家自然科学基金及上海市自然科学基金资助的课题.

表 1 溶液组分

溶液成分	摩尔比
正硅酸乙脂	1.0
乙醇	2.0
N,N-二甲基甲酰胺	1.8
半花菁	0.025
盐酸	1.0
蒸馏水	3.8

混合后在 60°C 水浴恒温 30 min , 加水使之水解, 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, 于 $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ 恒温 15 min , 再经 20 min 升温过程至 120°C 并保持 25 min , 这样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.

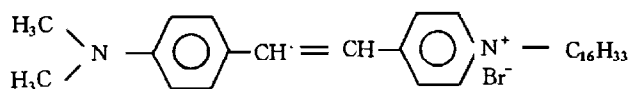


图 1 半花菁的分子结构

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 $240\text{--}700\text{ nm}$.

3) 二阶光学非线性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见文献 [6]. 为便于了解, 这里作一简单介绍. 图 2 是 SHG 测量装置示意图, 样品固定在一个可自由转动的转盘上 (在下面升温过程 SHG 测量中, 用的是一个可加热的黑匣子), 基频光为 Nd-YAG 调 Q 激光器产生的波长 1064 nm 、脉冲宽度 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.

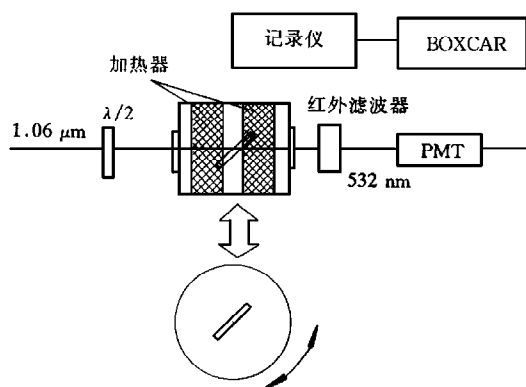


图 2 SHG 测量装置示意图

2.3 结果

图 3 是样品 (膜厚为 200 nm) 的典型吸收光谱. 吸收峰值波长为 480 nm , 即图中 A 点, 对应于半花菁单体吸收峰^[7]. 吸收光谱表明半花菁分子在薄膜中多以单体形式存在. 半花菁分子同样可以 H 聚集体形式^[7]存在于膜中, 对应的吸收峰位在 410 nm , 即 B 点. 半花菁是以单体形式存在还是以聚集体形式存在, 同溶液的浓度、样品加热的温度和时间有关.

我们制备了多片厚度在 50—300 nm 范围内的样品, 分别进行 SHG 测量, 然而 SHG 的测量结果表明不同厚度的薄膜, 具有强度基本相同的 SHG 信号, 这表明二阶光学非线性只可能来源于薄膜界面区域的数层分子而非体效应. 至于这有序排列的数层分子是存在于膜的石英界面还是空气界面, 或是同时存在于两个界面, 我们将通过进一步的实验来研究.

图 4 显示了水平偏振基频光入射时, 产生的水平偏振 SHG 信号随入射角的变化关系, 对 50 nm 膜厚样品 SHG 实验点的拟合结果, 表明半花菁分子与基板的法线方向平均夹角为 42° , 对应的 $\chi^{(2)}$ 为 6.6 pm/V. 值得强调的是: 得到的二阶非线性系数只是一个平均值, 迄今的实验结果尚不能给出对非线性有贡献的有效厚度值. 但可以作这样的比较, 半花菁/冠醚多层混合交替 LB 膜^[8], 其 $\chi^{(2)}$ 可达 18 pm/V, 假设这种 LB 膜与半花菁二氧化硅薄膜有相同的半花菁分子密度(半花菁 LB 膜的分子密度约为 $10^{21}/\text{cm}^3$, 我们的实验虽未测量分子密度, 但从文献[5]可以大致推算出薄膜的分子密度数量级为 10^{21}), 可以推测得到 6.6 pm/V 的 $\chi^{(2)}$ 的有效厚度为 18 nm, 相当于 6 个双层 LB 膜的厚度.

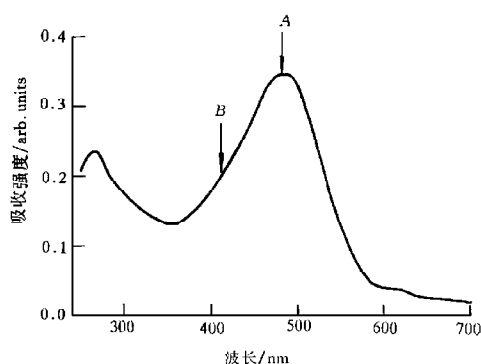


图 3 掺半花菁二氧化硅薄膜的吸收光谱
(膜厚为 200 nm)

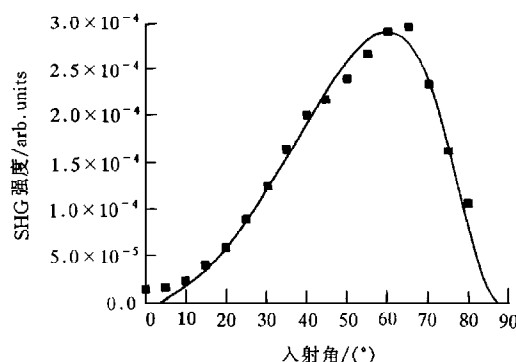


图 4 光学二次谐波信号强度随入射角的变化关系(膜厚为 50 nm) 点为实验值, 实线为理论拟合结果

将薄膜放置一个月后再次测量 SHG, 其信号与原来基本一样, 表明此膜具有很好的时间稳定性.

溶胶-凝胶成膜技术的固有特点同时还提供了制备多层膜的可能性. 因为无机结构一旦达到稳定, 薄膜的性质将不再发生变化, 此时膜片又可以作为甩膜的基片. 这种多层膜是否能够产生更大的二阶光学非线性将是我们下一步的工作.

3 讨 论

薄膜二阶光学非线性是具有分子二阶非线性极化率的有机分子有序排列的宏观结果, 然而形成有机分子有序排列的原因却不相同. 在以往的研究中, 用旋转涂布法制备的有机分子薄膜, 其二阶光学非线性的产生通常要通过电场极化的方法得到, 但溶胶-凝胶

方法制备的薄膜也有不需极化就具有二阶光学非线性的. 文献[9]认为其中的原因是有机分子形成了微结晶结构. 另外, Kador^[10]报道用溶胶-凝胶方法将分散红 (dispersion red 1 (DR1), 分子结构见图 5) 作为染料掺入二氧化锆, 对厚度为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的薄膜在不极化条件下, 得到有效二阶非线性系数 d_{33} 值为 $0.044\ \text{pm/V}$. 为了进一步证明薄膜二阶非线性的产生不是通常所说的界面效应^[11], 也根本不同于上述成因, 而是来源于溶剂挥发过程中半花菁分子本身特性, 我们做了以下的两步实验.

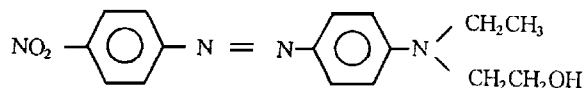


图 5 分散红(DR1)的分子结构

首先, 与制备掺半花菁二氧化硅薄膜相同的条件下, 我们制备了掺 DR1 的样品. DR1 分子的二阶非线性极化率 $\beta = 1.25 \times 10^{-28}\ \text{esu}^{[12]}$ 与半花菁分子的 $\beta = 3 \times 10^{-28}\ \text{esu}^{[13]}$ 为同一数量级, 然而 DR1 分子没有疏水长链. 实验结果表明, 这种薄膜的 SHG 信号只为掺半花菁薄膜的 $1/50$, 由于信号太小甚至很难确认这是薄膜的信号而非噪声. 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, 长链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, 即分子结构的差异导致有机分子的有序排列并最终对 SHG 信号起决定性的作用. 值得说明的一点是, 实验中我们采用的石英基板为亲水性, 它对长链二嗜性分子会产生有序吸附, 但这种吸附作用主要影响靠近界面处的单层分子的排列.

其次, 是将配置的原溶液分别以 1:1 和 1:2 的比例用乙醇稀释, 并放置 24 h (放置 24 h 后

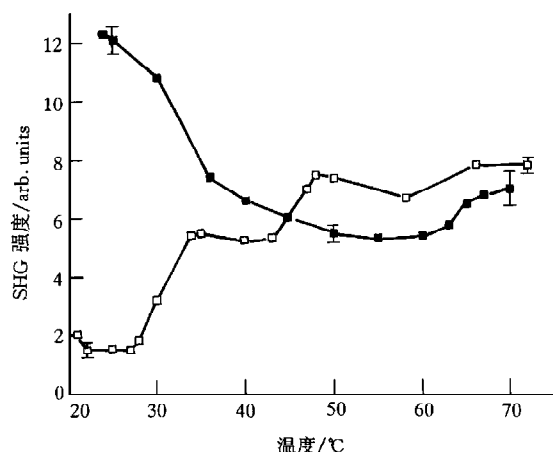


图 6 升温过程 SHG 变化关系 —□— 为样品 A;
—■— 为样品 B

的 1:1 稀释溶液的粘度明显大于 1:2 稀释的溶液). 在完全相同的条件下制成两个样品分别进行升温过程的实时 SHG 测量. 测量装置在原有基础上作了一点改动, 将转盘换为一个只允许一束光进出、可加热的密闭隔热黑匣子; 基频光为 YAG 锁模激光器发出的波长 $1064\ \text{nm}$ 、脉冲宽度 $30\ \text{ps}$ 的激光. 将膜片与基频光成 45° 角固定放置在黑匣子中, 从 21°C 开始以每分钟升温 1°C 的速度作 SHG 测量, 为避免热辐射的影响, 温度控制在 75°C 以下.

图 6 是实验结果, 样品 A 对应的浓度 1:1, 样品 B 对应的浓度 1:2. 样品 A 开始保持稳定, 在 30°C 时 SHG 增大,

直至最大值; 样品 B 在起始点 SHG 最大, 随着升温而逐渐减小. 这个结果进一步说明

SHG 的产生确实与溶剂的挥发过程有关. 而两个不同浓度的样品截然不同的结果可以这样解释: 样品 A 由于粘度大, 溶剂挥发慢, 随溶剂挥发而产生的有机分子取向排列也就比较慢, 升温过程使溶剂进一步挥发获得更好取向, 因而 SHG 在升温过程中缓慢增大; 样品 B 的粘度小, 溶液涂布到基板后的很短时间内, 溶剂就几乎全部挥发, 与此相应的分子取向作用也基本完成, 然而此时固定这种取向的无机二氧化硅交链网络还没有充分收缩, 升温过程使分子热运动加剧, 分子的有序取向反而受到一定破坏, 致使 SHG 减小.

作为当前研究热点之一的溶胶-凝胶成膜技术, 由于它制备的薄膜稳定性好, 工艺较为简单, 具有优越性. LB 膜技术制备的半花菁薄膜, 其 $\chi^{(2)}$ 可以达到 18 pm/V, 无电场极化下溶胶-凝胶方法制备的掺半花菁二氧化硅薄膜 $\chi^{(2)}$ 有 6.6 pm/V, 然而, 这只是数层分子的贡献. 如果能有效增加有序排列分子的层数或者能够制备出理想的多层膜, 无疑都会提高薄膜的二阶非线性系数. 这种由于分子本身特性而产生的自取向是一种有序排列的新途径.

4 结 论

我们探索性地研究了一种有机与无机混合薄膜产生二阶光学非线性的机理, 并进行了实验论证. 用溶胶-凝胶技术制备了掺入半花菁染料的二氧化硅薄膜; 观察到半花菁分子存在自取向从而导致光学二次谐波产生, 并定量测得 50 nm 厚的薄膜的二阶非线性系数 $\chi^{(2)}$ 为 6.6 pm/V.

感谢复旦大学物理系陈良尧教授在椭圆测量, 化学系金再勤老师在吸收光谱测量中给予的帮助.

- [1] G. L. Ashwell, P. D. Jackson, W. A. Crossland, *Nature*, **368**(1994), 438.
- [2] M. A. Mortazavi, A. Knoesen, S. T. Kowel *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 733.
- [3] K. Izawa, N. Okamoto, O. Sugihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(1993), 807.
- [4] Y. Zhang, Y. P. Cui, C. J. Wung *et al.*, *Proc. SPIE*, **1560**(1991), 264.
- [5] H. Hayashi, H. Nakayama, O. Sugihara *et al.*, *Opt. Lett.*, **20**(1995), 2264.
- [6] 刘丽英、肖 宏、郑家骅等, 光学学报, **11**(1991), 30.
- [7] G. Marowsky, R. Steinhoff, *Opt. Lett.*, **13**(1988), 707; R. Steinhoff, L. F. Chi, G. Marowsky *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B6**(1989), 843.
- [8] Shihang MA, Xingze Lu, Liying Liu *et al.*, *Proc. SPIE*, **2879**(1996), 59—67.
- [9] Y. Kobasyashi, S. Muto, A. Matsuzaki *et al.*, *Thin Solid Films*, **213**(1992), 126; C. H. Cheng, Y. Xu, J. D. Mackenzie *et al.*, *Proc. SPIE*, **1758**(1992), 485.
- [10] L. Kador, R. Fischer, R. Kasemann *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 2709.
- [11] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*(John Wiley & Sons, New York, 1984), p. 479—504.
- [12] H. E. Katz, K. D. Singer, J. E. Soln *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**(1987), 6561.
- [13] I. R. Girling, N. A. Cade, P. V. Kolinsky *et al.*, *J. Opt. Soc. Am.*, **B4**(1987), 950.

SECOND HARMONIC GENERATION FROM UNPOLED HEMICYANINE-DOPED SILICA THIN FILM

YU JING LIU LI-YING XU LEI WANG WEN-CHENG LI FU-MING

(*Department of Physics, State Key Laboratory for Material Modification by Laser,
Ion and Electron beams, Fudan University, Shanghai 200433*)

(Received 27 June 1996; revised manuscript received 3 October 1996)

ABSTRACT

Hemicyanine-doped silica film was fabricated by the sol-gel technique. It was demonstrated for the first time that the self-alignment of hemicyanine molecules in the above film existed in the interfacial area. A $\chi^{(2)}$ value of 6.6 pm/V was obtained for a 50 nm thick film.

PACC: 4265K; 8120; 4270