

新型有机非线性光学材料 L-苹果酸脲薄膜 形成机理及性质研究*

朱 利¹⁾ 杨文革²⁾ 徐玲玲³⁾ 陈定安¹⁾ 王 文²⁾ 崔一平^{1)†}

1) 东南大学先进光子学中心, 南京 210096)

2) 南京工业大学制药与生命科学学院, 南京 210009)

3) 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

(2006 年 3 月 1 日收到, 2006 年 6 月 3 日收到修改稿)

通过控制加热温度, 采用物理气相沉积(PVD)技术制备了新型有机非线性光学材料 L-苹果酸脲(ULMA)的晶体薄膜, 该薄膜保持了晶体良好的非线性光学性质. FTIR 和 XRD 测试表明薄膜与 ULMA 晶体具有相同的组成与晶体结构. 热分析显示 ULMA 具有确定的熔点, 是一种具有良好热稳定性的有机晶体, 其蒸发温度低于底物尿素和 L-苹果酸的分解温度. 在真空条件下, ULMA 的分解温度与蒸发温度之差将加大, 从而说明 PVD 法制备 ULMA 晶体薄膜是一种切实可行的方法, 只要将加热温度控制在蒸发温度与分解温度之间, 就可以制得 ULMA 晶体薄膜.

关键词: L-苹果酸脲, 热分析, 物理气相沉积, 非线性光学材料

PACC: 8115G, 4270J, 8140T, 4450

1. 引 言

非线性光学材料在光通信、信号处理、传感以及雷达系统等许多领域得到了广泛的应用. 由于有机分子具有可裁剪的性质, 便于利用分子工程和晶体工程的手段进行分子设计、合成、生长新型有机晶体, 因此许多有机晶体表现出比传统的无机材料更大的非线性光学系数^[1-4]. 然而, 有机晶体高的透明性与大的非线性光学系数之间存在矛盾^[5], 因此研制兼备大的非线性光学系数与良好光学透过率的有机材料是有机非线性光学材料研究的重要课题之一. 近年来发现一些有机配合物(IOC)材料能较好地平衡上述矛盾^[6-9], 有望成为新型高效紫外倍频器件.

L-苹果酸脲(ULMA)是一种新近研制出的有机配合物晶体^[8,9], 以手性分子 L-苹果酸作为配合物主体, 通过 O—H...O 形成两维阴离子网络, 构成分子晶体骨架, 将“SHG 活性单元”尿素分子包裹在其中, 构成了非线性光学晶体. ULMA 较好地保持了尿素的非线性光学性质和宽的透明区域, 并且极大

地改善了尿素的吸湿性, 在 380—1440 nm 光谱范围内的透过率大于 70%, 并且二次谐波产生效率约为 KDP 的 3 倍.

光学系统的发展越来越趋向于小型化和集成化, 因此薄膜器件得到了广泛的应用^[10]. 具有二阶非线性光学效应的有机薄膜的制备通常采用电场极化的方法以形成非中心对称结构^[11,12]. 该方法将有机材料加热至玻璃化温度以上, 再施加千伏以上的高电压以形成发色团的一致取向. 但在电场撤除以后, 由于极化的弛豫作用, 取向的一致性会逐渐减退, 从而导致非线性极化率的衰退. 而采用简单的物理气相沉积(PVD)方法制备的晶体薄膜, 由于已具有了取向性, 因此无需极化, 避免了极化弛豫现象, 是制备二阶非线性光学薄膜的一种直接的和有效的方法^[13-16].

采用 PVD 法制备有机晶体薄膜遇到的一个困难是有机材料一般分解温度较低. 文献[9]曾指出 ULMA 在熔解的过程中会发生分解. 然而作者在对 ULMA 进行了详细地热分析后发现其蒸发温度与分解温度之间存在温度差, 这就为采用 PVD 法制备 ULMA 晶体薄膜提供了依据.

* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2004123)资助的课题.

† 通信联系人. E-mail: cyp@seu.edu.cn

2. ULMA 薄膜制备

将分析纯尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)和 L-苹果酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)以 1:1 摩尔比配制成乙醇溶液,维持 56°C ,一定转速下搅拌反应 2.5 h,趁热过滤,迅速取出吸滤瓶中滤液倒入锥形瓶中,静置,自然冷却至室温.溶液在室温中挥发,无色透明的针状、颗粒状晶体自然析出^[9].经 XRD, FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 实验验证,该析出物为 ULMA 晶体.为了便于对薄膜进行结构和光学性质分析,实验中选择 Si 片和石英片作为基板材料.上述基板分别经丙酮、去离子水和乙醇超声清洗,以除去各种有机、无机杂质.基板放置于样品上方一定距离处,并安放热电偶以监测基板温度.称取一定量的 ULMA 粉末(微晶)放入热蒸发石英舟中,石英舟置于钼舟上,电阻加热器加热钼舟,经热传导加热石英舟及其中样品.蒸发过程中真空镀膜机钟罩内压强由 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 升高至 $1.7 \times 10^{-2} \text{ Pa}$,基板温度由室温 26°C 升至 30°C ,从观察窗中可观察到 ULMA 呈熔融状态.然后关断电流,使基板温度自然降至室温,同时钟罩内压强恢复至 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$,再次加热 ULMA.反复多次,维持基板温度在 $26\text{--}30^\circ\text{C}$ 之间直至蒸发完毕.假设样品在钟罩内半球空间中均匀沉积,根据 $d = \frac{m}{2\pi R^2 \rho}$ 粗略估算薄膜厚度约为 $2 \mu\text{m}$,其中 m 为待蒸发样品质量, R 为样品至基板距离, ρ 为样品密度, d 为薄膜厚度.

3. ULMA 薄膜与 ULMA 晶体性质比较

由于有机材料的热分解温度一般较低,为了验证制得的薄膜是否为 ULMA 薄膜,分别对 ULMA 粉末和制得的薄膜进行了 FTIR 和 XRD 分析.红外吸收实验在 Nicolet NEXUS 670-FTIR 光谱仪上进行,制样方式为 KBr 压片,测量范围 $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$,精度为 4 cm^{-1} . ULMA 粉末和薄膜的 FTIR 谱示于图 1,两个谱图中主要吸收峰的位置保持一致,说明 ULMA 粉未经加热至熔融蒸发后沉积的薄膜并未发生分子结构改变.位于 3484 和 3358 cm^{-1} 的吸收峰为氨基的反对称和对称伸缩振动吸收峰, 1721 cm^{-1} 则代表羰基伸缩振动吸收峰,与 ULMA 的分子组成($\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$)一致.

XRD 实验在 Shimadzu XD-3A 型 X 射线衍射仪

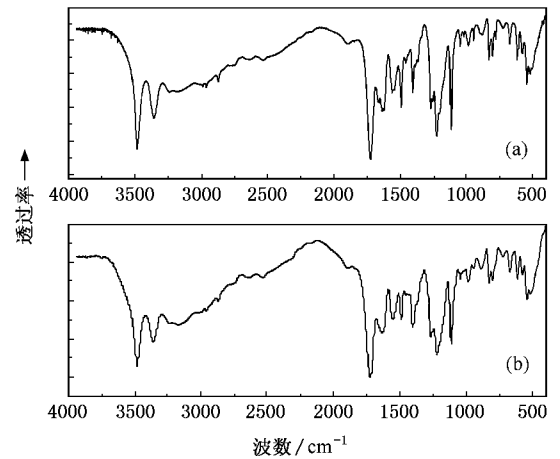


图 1 ULMA 的 FTIR 谱 (a) 粉末;(b) 薄膜

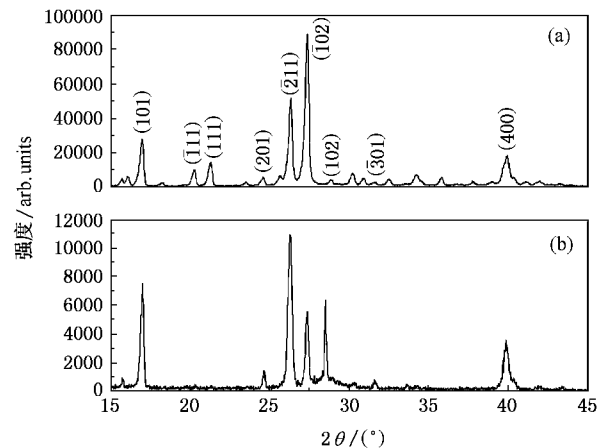


图 2 ULMA 的 XRD 谱 (a) 粉末;(b) 薄膜

($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15419 \text{ nm}$)上进行,工作于 θ - 2θ 扫描模式.图 2 是 ULMA 粉末和薄膜的 XRD 衍射图.粉末样品的 XRD 图与文献[9]中的一致,并且主要的衍射峰均在薄膜样品衍射图的相应位置出现.薄膜 XRD 中衍射峰的宽度相对于粉末 XRD 中并没有展宽,说明该薄膜结晶性良好.两幅图在衍射峰强度上表现出一定的差异,主要来源于薄膜生长存在明显地择优取向,因此薄膜衍射峰的强度相对于粉末衍射峰的强度表现为重新分布.如在粉末衍射图中晶面(102)的衍射峰最强,而在薄膜衍射图中则是(211)面的衍射峰最强,这来源于(211)面择优平行于薄膜表面生长.

ULMA 属于单斜晶系,晶胞参数为 $a = 9.0335(8) \text{ \AA}$, $b = 6.9355(5) \text{ \AA}$, $c = 6.8008(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94.67^\circ$.其晶面间距 d 可由公式

$$1/d^2 = [(h/a)^2 + (k/b)^2 \sin^2 \beta + (l/c)^2 - (2hl/ac) \cos \beta] \sin^2 \beta$$

确定理论计算的 d 值和实验测量的 d 值列于表 1 中。从表中的数据可以看出理论值和实验值的误差很小,只有薄膜的(102)面所对应的 d 值误差相对较大。由于 ULMA 薄膜是沉积在(111)取向的 Si 基

底上,而 Si(111)的 d 值为 3.1355,因此我们认为对应于 d 值为 3.129 的衍射峰应为 Si(111)衍射峰与 ULMA(102)衍射峰的叠加。

通过比较 ULMA 粉末和薄膜的 XRD 图,发现二者主要的晶面取向对应的晶格常数相同,因此认为薄膜与晶体具有相同的晶体结构。

表 1 主要衍射峰的理论 and 实验 d 值

晶面指数	101	201	$\bar{2}11$	$\bar{1}02$	102	$\bar{3}01$	400
理论值 $d/\text{\AA}$	5.2150	3.6168	3.3989	3.2606	3.0900	2.8309	2.2509
实验值 $d/\text{\AA}$	5.224	3.622	3.383	3.257	3.093	2.831	2.256
$\Delta d/\text{\AA}$	0.009	0.0052	-0.0159	-0.0036	0.003	0.0004	0.0051
薄膜 $d/\text{\AA}$	5.211	3.610	3.388	3.257	3.129	2.829	2.261
$\Delta d/\text{\AA}$	-0.004	-0.0068	-0.0109	-0.0036	0.039	-0.0019	0.0101

综合粉末与薄膜的 FTIR 和 XRD 实验结果,可以证明通过热蒸发制得的薄膜即为 ULMA 晶体薄膜。为了验证薄膜是否仍具有晶体的优良二阶非线性光学性质,对 ULMA 粉末和薄膜进行了 SHG 实验。二次谐波产生(SHG)实验的基频波长为 Continuum 公司 PL 8010 型光参量振荡器(OPO)输出的 1064 nm 激光,入射激光能量约 12.7 mJ。光脉冲重复频率为 10 Hz,脉宽 5 ns,谱宽 1.1 nm。样品产生的二次谐波由 SpectralPro-300i 型光学多道分析仪(OMA)记录,其 CCD 积分时间为 2100 ms。图 3 为 ULMA 粉末和薄膜的 SHG 谱。从图中可见,薄膜具有明显的 SHG 效应,两幅谱的谱宽均为 0.38 nm,小于入射基频光的谱宽 1.1 nm,表现出压窄谱宽的效果。两幅谱除了强度之外没有其他差别,说明 ULMA 经热蒸发后形成的薄膜保持了其非线性光学性质。

4. ULMA 薄膜形成机理分析

文献 9 提到 ULMA 在熔解的过程中会发生分解,而前述实验结果证明采用热蒸发法确实制得了 ULMA 晶体薄膜,并且该薄膜保持了晶体的良好的非线性光学性质。为了分析 ULMA 薄膜的形成机理,对 ULMA 及其底物 L-苹果酸和尿素进行了热分析研究,实验在法国 SETARAM 公司的 TGDTA92 同步热重/微商热重/差热分析仪(TG/DTG/DTA)上进行。升温速率为 10°C/min,工作气氛为 N₂,实验结果示于图 4 和图 5。图 4 中 TG 数据表明从 107°C 开始 ULMA 出现轻微失重,这是样品表面吸附的水分等少量杂质的逸出。DTA 曲线显示加热至 126.4°C 出现吸热峰,但并没有明显的重量损失,余重仍为 99.622%。因此这个吸热峰代表了 ULMA 的熔化过程。吸热峰的外推起始点温度约为 121.9°C,这个温度与作者在热显微镜下观察到的熔化过程发生在 122—124°C 相符合。在熔化峰后紧接着出现一个小的放热峰,作者分析认为 ULMA 处于介稳熔融过程^[18],该小放热峰为刚熔化的晶体的某种再结晶过程。ULMA 晶体是从尿素和 L-苹果酸的乙醇溶液中自然降温后析出的,L-苹果酸分子通过氢键的连接构建了二维阴离子网络,将尿素分子包含在内,形成具有高度非对称性的晶体结构^[8,9]。当该晶体被加热至熔点后,分子发生重排,在稍高的温度下再度结晶,对称性增高,自由能下降,从而表现为放热过程。随着温度继续升高,ULMA 发生复杂的吸、放热反应,迅速失重。

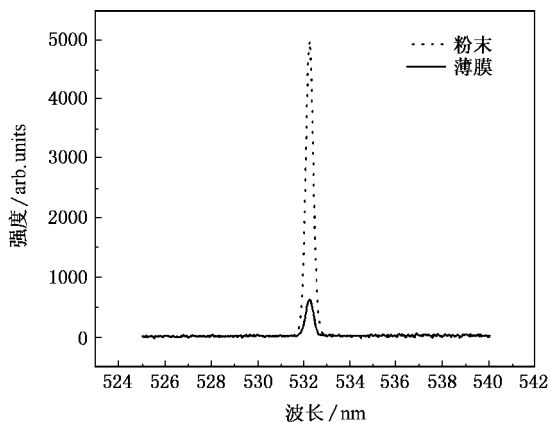


图 3 ULMA 粉末和薄膜的二次谐波谱(基波 1064 nm)

图 5 为 ULMA 及其底物尿素和 L-苹果酸的热重曲线。由于 ULMA 是尿素和 L-苹果酸通过氢键结合的物质,如果 ULMA 的重量损失是由于发生了化学键断裂的分解反应,意味着其底物发生了同样的分解反应,应出现相应的重量损失。而从图 5 中明显可见 ULMA 的失重早于其底物。因此在尿素和 L-苹果酸失重前的 ULMA 的重量损失应为 ULMA 的蒸发,即 ULMA 的蒸发温度低于其分解温度。这就为采用 PVD 法制备 ULMA 晶体薄膜提供了实验依据。

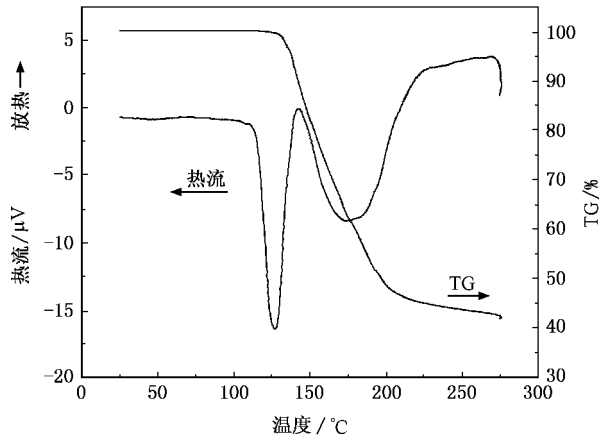


图 4 ULMA 的 TG 和 DTG 曲线

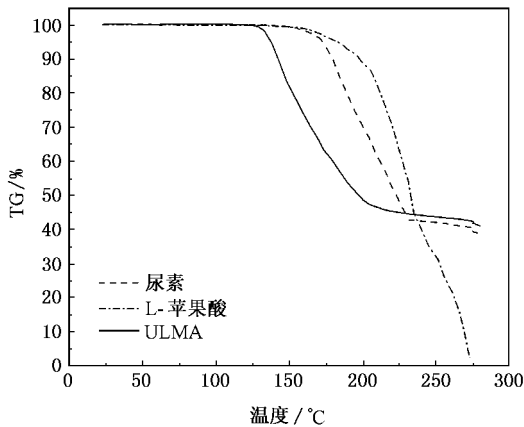


图 5 ULMA、尿素和 L-苹果酸的 TG 曲线

ULMA 薄膜的制备是在真空状态下进行的,压力的减小使得 ULMA 分子只需比常压下小得多的能量即可脱离液面,即蒸发温度降低。而化学键的键能则是相对固定的,即 ULMA 分子的分解温度在真空条件下与常压下相同。这就说明在真空条件下,ULMA 分子的分解温度与蒸发温度之差大于常压下

的温度差,即热分析所示的温度差,因此采用 PVD 法制备 ULMA 晶体薄膜成为了一种可行的方法。

作者在大量实验工作的基础上分析总结了三种典型加热方式下所制得的膜的性质差别及成因。

1) 以较大电流加热蒸发,使 ULMA 较长时间保持沸腾状态,造成 ULMA 分解,无法制备 ULMA 晶体薄膜。

2) 先以小电流加热 ULMA 使之熔化,然后再以大电流加热使之迅速蒸发,可以得到多晶薄膜,但 XRD 谱中出现了新的不属于 ULMA 的衍射峰。在大电流加热的过程中,ULMA 经历了分解反应,但由于升温迅速,尚未全部分解就蒸发完毕了,因此仍然可以得到 ULMA 晶体薄膜,但其中含有部分分解产物。

3) 即前文所述的制备方式,控制加热电流使加热温度处于蒸发温度和分解温度之间,通过反复多次间断加热的方式使 ULMA 逐渐蒸发完毕,并保持基板温度变化不大,可得到结晶度较好的 ULMA 多晶薄膜。

因此,在高真空条件下,控制加热温度,是可以通过物理汽相沉积制备 ULMA 晶体薄膜的,而前述实验已证明采用热蒸发的方法制得了与 ULMA 晶体结构相同的薄膜,并且该薄膜保持了良好的非线性光学性能。

5. 结 论

作者在采用 PVD 法成功制备了 ULMA 晶体薄膜^[17]的基础上,进一步分析了 ULMA 的热行为。热分析显示 ULMA 具有确定的熔点,在熔解过程中不存在质量损失,是一种具有良好热稳定性的物质,并非如文献[9]所述在熔解的过程中即发生分解。比较 ULMA 及其底物尿素和 L-苹果酸的热重曲线,可以明显看出 ULMA 的失重早于其底物,说明 ULMA 在分解之前已有一定程度的蒸发,这就为采用热蒸发的方法制备薄膜提供了实验依据。在真空条件下,ULMA 的分解温度与蒸发温度之差加大,使得 PVD 法制备 ULMA 薄膜成为现实的可能。FTIR 和 XRD 测试进一步证明将加热温度控制在蒸发温度与分解温度之间制得的薄膜与 ULMA 晶体确实具有相同的组成与晶体结构,并且该薄膜保持了晶体的非线性光学性质,从而说明采用 PVD 法制备 ULMA 晶体薄膜是一种切实可行的方法。



- [1] Zyss J, Nicoud J F, Loquillay M 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 4160
- [2] Marder S R, Perry J W, Schaefer W P 1989 *Science* **245** 626
- [3] Yamamoto H, Funato S, Sugiyama T, Johnson R E, Norwood R A, Jung J, Kinsshita T, Sasaki K 1996 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 837
- [4] Follonier S, Bosshard C, Meier U, Knopfle G, Serbutoviez C, Pan F, Gunter P 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 593
- [5] Ledoux I, Zyss J, Jutand A, Amatore C 1991 *J. Chem. Phys.* **150** 117
- [6] Lu M, Meng F, Xu D, Yuan D 2000 *Prog. Cryst. Grow. Ch.* **40** 123
- [7] Zhu L, Chen D A, Hu Y H, Xu L L, Cui Y P 2005 *Chinese Opt. Lett.* **3** S77
- [8] de Matos Gomes E, Venkataraman V, Nogueira E, Belsley M, Proenca F, Criado A, Dianez M J, Estrada M D, Perez-Garrido S 2000 *Synthetic Metals* **115** 225
- [9] Dixit V K, Vanishri S, Bhat H L, de Matos Gomes E, Belsley M, Santinha C, Arunmozhi G, Venkataraman V, Proena F, Criado A 2003 *J. Cryst. Growth* **253** 460
- [10] Dalton L R, Steier W H, Robinson B H, Zhang C, Ren A, Garner S, Chen A, Londergan T, Irwin L, Carlson B, Fifield L, Phelan G, Kincaid C, Amend J, Jen A 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 1905
- [11] Koeckelberghs G, Vangheluwe M, Picard I, De Groof L, Verbiest T, Persoons A, Samyn C 2004 *Macromolecules* **37** 8530
- [12] Koeckelberghs G, Sioncke S, Verbiest T, Persoons A, Samyn C 2003 *Chem. Mater.* **15** 2870
- [13] Li W, Feng L H, Wu L L, Cai Y P, Zhang J Q, Zheng J G, Cai W, Li B, Lei Z, Zhang D M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1879 (in Chinese) [李 卫、冯良桓、武莉莉、蔡亚平、张静全、郑家贵、蔡 伟、黎 兵、雷 智、张冬敏 2005 物理学报 **54** 1879]
- [14] Facchetti A, Annoni E, Beverina L, Morone M, Zhu P, Marks T J, Pagani G A 2004 *Nature Materials* **3** 910
- [15] Rashid A N, Gunter P 2004 *Org. Electron.* **5** 147
- [16] Lei Q S, Wu Z M, Geng X H, Zhao Y, Xi J P 2005 *Chinese Phys.* **14** 2342
- [17] Zhu L, Zhang J Y, Chen D A, Feng X Y, Hu Y H, Xu L L, Wang W, Cui Y P 2006 *Mater. Lett.* **60** 1740
- [18] Liu Z H, Hatakeyama T, Chen X S 2002 *Calorimetry for Polymers* (Beijing : Chemical Industry Press) p92—95 (in Chinese) [刘振海、山立子、陈学思 2002 聚合物量热测定 (北京 : 化学工业出版社) 第 92—95 页]

Mechanism and characteristics of the new organic nonlinear optical material urea L-malic acid film^{*}

Zhu Li¹⁾ Yang Wen-Ge²⁾ Xu Ling-Ling³⁾ Chen Ding-An¹⁾ Wang Wen²⁾ Cui Yi-Ping^{1)†}

1) *Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 210096, China*

2) *College of Pharmacy and Life Science, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China*

3) *College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China*

(Received 1 March 2006 ; revised manuscript received 3 June 2006)

Abstract

A new nonlinear optical material urea L-malic acid film (ULMA) was successfully prepared by physical vapour deposition (PVD) at appropriate heating temperature. XRD and FTIR measurements show that the film and the ULMA powder have the same composition and crystal structure. Furthermore, the film keeps the nonlinear properties of the ULMA crystal. Thermal analysis shows that ULMA has good thermal stability with constant melting point. Its evaporation temperature is below the decomposition temperature of its substrates urea and L-malic acid. The difference between evaporation and decomposition temperature is increased in vacuum. Therefore, it is verified that the PVD method is a practical approach to prepare ULMA film if the heating temperature is controlled between the evaporation and decomposition temperatures.

Keywords : urea L-malic acid, thermal analysis, physical vapour deposition, nonlinear optical material

PACC : 8115G, 4270J, 8140T, 4450

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grand No. BK2004123).

† Corresponding author. E-mail : cyp@seu.edu.cn