

·研究简报·

四磺化酞菁氧钒自组装膜的三阶非线性光学性能研究^{*}

何兴权^{1**} 刘大军¹ 吴占维¹ 杨 柏²

(¹ 长春理工大学化学与环境工程学院 长春 130022) (² 吉林大学化学学院超分子结构与材料国家重点实验室 长春 130023)

摘 要 为提高金属酞菁膜的三阶非线性光学性质,采用静电自组装技术制备出了包含阴离子四磺化酞菁氧钒(VOTsPc)和阳离子聚乙烯亚胺(PEI)交替层的复合薄膜.通过紫外-可见光谱仪表征了 VOTsPc/PEI 交替多层组装体的组装过程,结果表明组装过程为有规律的连续吸收过程.利用原子力显微镜技术研究了 VOTsPc/PEI 薄膜的表面形貌,结果表明膜表面是光滑的、均匀的,膜表面紧密堆积了纳米级颗粒,平均粒径为 75 nm,平均表面粗糙度为 4.406 nm.使用调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲激光系统,在输出激光波长为 532 nm,脉冲宽度为 4 ns 条件下,通过 Z-扫描测试研究了组装膜的三阶非线性光学性质.通过对实验数据的模拟和计算,30-双层 VOTsPc/PEI 膜的非线性极化率 n_2 和非线性吸收系数 β 值分别为 4.87×10^{-6} esu 和 1.2×10^{-5} m/W,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 值为 1.57×10^{-6} esu. VOTsPc/PEI 膜显示出较强的非线性反饱和和吸收性能,具有广阔的应用前景.

关键词 静电自组装, Z-扫描, 三阶非线性极化率

三阶非线性光学材料在光记录、光学传感器、激光防护光限幅、光信号处理和光子开关等领域已经获得广泛应用^[1-3].金属酞菁因其独特的二维 π -离域共轭体系而表现出优异的三阶非线性光学性能,具有较大的三阶非线性系数和较快的响应能力,同时容易在分子中引入多种金属原子以及在环上引入不同取代基,可以通过分子修饰在很大范围内调整化合物的电、光性质,因此倍受人们重视^[4-7].目前将酞菁分子固载于固态基质表面的方法主要有物理沉积^[8,9]、LB 膜技术^[10]、提拉或者旋涂成膜^[11,12],但是物理沉积技术需要昂贵的设备, LB 膜技术制备膜的稳定性较差,而通过提拉、旋涂成膜方法也存在着稳定性差、有序度差的局限性.为实现分子水平的有序层-层构筑,近年来发展了一种建立在静电相互作用原理基础上制备超薄有序膜的方法——静电自组装(ESA)法,因其无须特殊装置,简单易行,薄膜的组成和厚度可控等优点,被认为是一种构筑复合有机超薄膜结构的有效方法^[13,14].本文通过 ESA 技术制备了聚乙烯亚胺(PEI)/四磺酸基酞菁氧钒(VOTsPc)超薄膜,采用紫外-可见光谱跟踪自组装过程,利用 AFM 技术研究了 ESA 薄膜的表面形貌,并采用 Z-扫描技术研究了其三阶非线性光学

性能.

1 样品

静电自组装聚电解质正离子层 PEI($M_w = 6 \times 10^4$),购自 Aldrich 公司;静电自组装负离子层 VOTsPc 参考文献[15]方法合成.

2 测试方法

用 UV-1240 紫外-可见光谱仪跟踪静电自组装过程,用 SPA-HV300 原子力显微镜(AFM, Tapping mode)表征 ESA 膜的表面形貌. Z-扫描测量探测光源为美国 Continuum 公司的调 Q 倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲激光系统,输出激光波长为 532 nm,脉冲宽度为 4 ns,重复频率 2 Hz,脉冲能量 0.82 μ J.

3 基片的处理

用于测试的基片(玻璃片、硅片)首先在浓硫酸/ H_2O_2 (体积比为 7:3)混合液中加热煮沸 30 min,用去离子水清洗,氮气吹干;然后用 H_2O / H_2O_2 / NH_3 (体积比为 5:1:1)于 60℃ 浸泡过夜,用去离子水彻底洗净,吹干.此时玻璃基片表面已带上负电荷.

4 静电自组装膜的制备

分别配制浓度为 1.0 mg/mL 的 VOTsPc 与 PEI 溶液,并调节溶液 pH 值在 4~5 之间.首先将处理

^{*} 2009-04-22 收稿,2009-05-30 修稿;吉林省自然科学基金(基金号 20070508)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: morpho@163.com

后的晶片浸入 PEI 溶液中吸附 5 min,用去离子水冲洗,经氮气吹干,然后将其浸入 VOTsPc 溶液中吸附 5 min,用去离子水冲洗,吹干.重复以上步骤进行多层静电自组装膜的制备.

5 PEI/VOTsPc 自组装膜的紫外-可见光谱

图 1 是以玻璃片为基底,沉积 10~20 个双层的 VOTsPc/PEI 多层膜的紫外-可见光谱图,插图是自组装膜层数与最大吸光度之间的关系曲线.谱图中 662 nm 附近为金属酞菁的典型 Q 带吸收;而在 345 nm 附近表现出金属酞菁化合物的典型 B 带吸收.从插图中可以看出,吸光度随着自组装膜层数的增加而呈线性增加,这说明薄膜的吸收是逐步连续且有规律的,其膜层厚度是可控的.

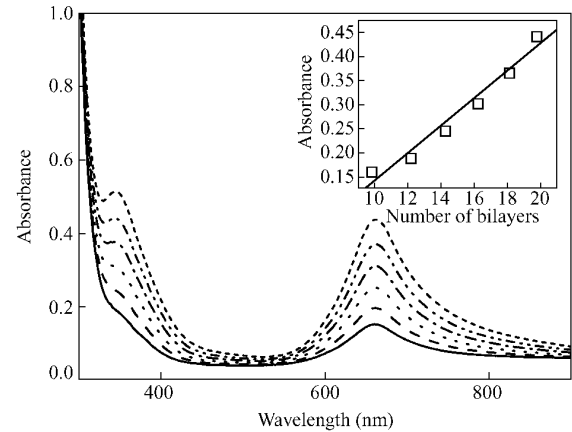


Fig. 1 UV-Vis spectra of VOTsPc/PEI multilayer films (10~20) bilayers
Inset the relationship of the absorbance and the number of bilayers

6 PEI/VOTsPc 自组装膜的表面形貌

图 2 为 VOTsPc/PEI 自组装 1 个双层(a)和 4 个双层(b)的薄膜沉积在单晶硅片上的原子力显微镜图像.从图 2(a)中可以清晰地看到聚集区的存在,图 2(b)中可以看到薄膜表面紧密的填充了球形的纳米级颗粒,颗粒的平均粒径为 75 nm,薄膜的平均表面粗糙度为 4.406 nm,表明薄膜表面基本上是光滑的.

7 非线性特性

实验条件下所测得的样品闭孔和开孔 Z-扫描曲线如图 3、图 4 所示.由图 3 可以看出,在闭孔 ($S = 0.13$) 情况下,归一化透过率曲线谷先于峰出现,表明样品的非线性折射率为正,产生了自聚焦效应.另外,曲线峰谷不对称,峰被抑制而谷被增强,表明存在非线性吸收.相关实验表明^[16],酞菁

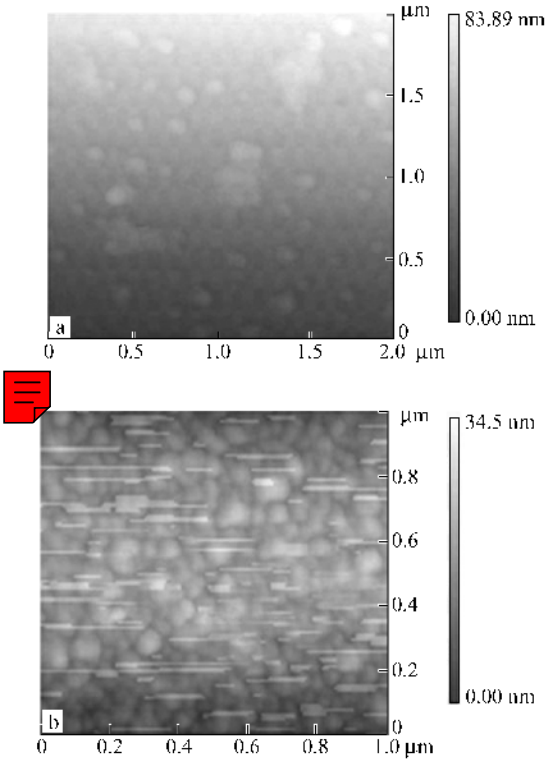


Fig. 2 AFM height images of VOTsPc/PEI ESA films
a) One bilayer ; b) Four bilayers

化合物对不同脉冲宽度的激光的强度相关吸收不同,说明酞菁化合物中双光子吸收可以不考虑,非线性吸收主要起源于激发态吸收.样品的非线性折射率 γ 的大小可根据下列公式(1),(2),(3)求得

$$\Delta T_{p-v} = 0.406(1 - S)^{0.25} | \Delta \phi_0 | \tag{1}$$

$$\Delta \phi_0 = (2\pi/\lambda) \gamma I_0 L_{eff} \tag{2}$$

$$n_2(esu) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma (m^2/W) \tag{3}$$

式中 ΔT_{p-v} 为 Z-扫描归一化透过率的峰谷差值, $\Delta \phi_0$ 为波面在轴上焦点处 ($z = 0$) 的位相变化,其中输入光强 $I_0 = \frac{2E}{\pi^{1.5} \omega_0^2 \tau}$,样品有效长度 $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$,其中 $\alpha = -\frac{\ln(T)}{L}$ 为样品的线性吸收系数, $n_2(esu)$ 和 $\gamma(m^2/W)$ 分别为高斯和国际单位制的非线性折射率.从以上公式可求出样品的非线性折射率 γ 为 $1.2 \times 10^{-12} m^2/W$, n_2 为 $4.87 \times 10^{-6} esu$.

对于样品的非线性吸收系数可以由样品的开孔 Z-扫描实验数据获得,开孔情况下归一化透射率曲线可表示为

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad m = 0, 1 \tag{4}$$

其中

$$q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2), \quad z = 0 \tag{5}$$

$$\beta(\text{MKS}) = \frac{4(1 - T(0))}{I_0 L_{\text{eff}}} \tag{6}$$

$I(0)$ 是 $z = 0$ 处的瞬时光强. 当 β 值不很大时, 上式取一级近似, 得

$$\beta = \frac{z^2 [1 - T(0)]}{I(0) L_{\text{eff}}} \tag{7}$$

式中 $T(0)$ 是 $z = 0$ 处的开孔透射率. 样品初始线性透射率为 54%, 对实验数据进行拟合和计算得到样品的非线性吸收系数 β 为 $1.02 \times 10^{-5} \text{ m/W}$.

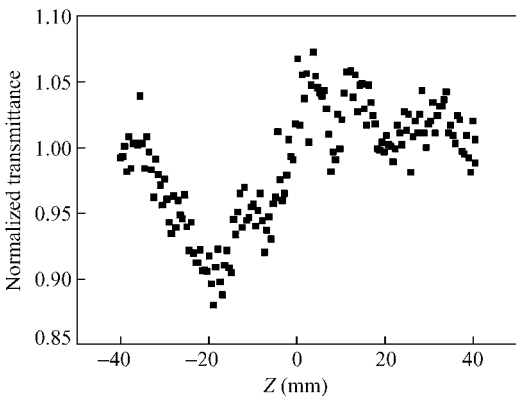


Fig. 3 Normalized transmissivity Z-scan curve of non-linear absorption of closed-aperture of the sample

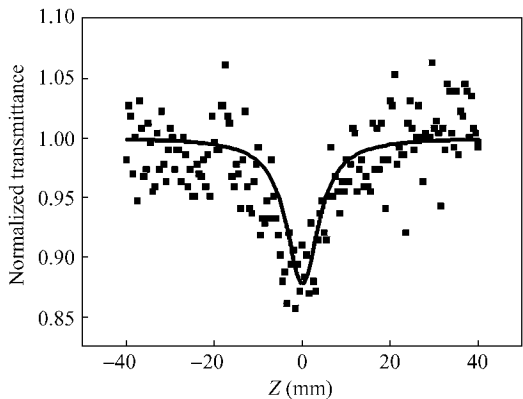


Fig. 4 Normalized transmissivity Z-scan curve of Non-linear absorption of open-aperture of the sample

假设产生的光学非线性以三阶为主, $\chi^{(3)}$ 实部 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 和虚部 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 由 $\text{Re}\chi^{(3)} = 2n_0^2\epsilon_0 c\gamma$ 和 $\text{Im}\chi^{(3)} = (\lambda/2\pi) n_0^2\epsilon_0 c\beta$ 给出, 从而 $\chi^{(3)}$ 的绝对值为 $|\chi^{(3)}| = (\text{Re}\chi^{(3)} + \text{Im}\chi^{(3)})^{1/2}$, 最终算得样品 $\chi^{(3)}$ 的值为 $1.4 \times 10^{-6} \text{ esu}$.

8 结论

采用静电自组装方法制备出了 VOTsPc/PEI 多层复合膜; 复合膜表面由紧密堆积的纳米级颗粒组成, 膜表面光滑、均匀; 该组装膜比其它成膜方法制备的金属酞菁薄膜具有更大的三阶非线性极化率, 非线性反饱和吸收性能优异, 应用前景广阔.

REFERENCES

- Mathews S J, Chaitanya Kumara S, Giribabu L, Venugopal Rao S. Materials Letters, 2007, 61 4426 ~ 4431
- Unnikrishnan K P, Thomas J, Nampoori V P N, Vallabhan C P G. Opt Commun, 2002, 204 385 ~ 390
- Unnikrishnan K P, Thomas J, Nampoori V P N, Vallabhan C P G. Opt Commun, 2003, 217 269 ~ 274
- Ho Z Z, Ju C Y, Hetherington W M. J Appl Phys, 1987, 62 716 ~ 718
- Rao D V G L N, Aranda F J, Roach J F, Remy D E. Appl Phys Lett, 1991, 58 1241 ~ 1243
- Tang F, Zhu C, Gan F. J Appl Phys, 1995, 78 5884 ~ 5887
- Liu Dajun(刘大军), Zhou Fenguo(周奋国), He Xingquan(何兴权), Duan Qian(段潜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (5) 788 ~ 790
- Ma G H, Guo L J, Mi J, Liu Y, Qian S X, Pan D C, Huang Y. Thin Solid Films, 2002, 410 205 ~ 211
- Zhua R Y, Qiua X Q, Chen Y, Qian S X. J Lumin, 2006, 119-120 522 ~ 527
- Uchid A S, Chitnis V T, Furuhashi H, Maeda A, Sawa G, Kojima K, Ohashi A, Ochiai S, Mizutani T. Trans Mater Res Soc Jpn, 2004, 29 3167 ~ 3170
- Gu Y Z, Wang Y, Gan F X. Mater Lett, 2002, 52 404 ~ 407
- Mathews S J, Chaitanya Kumar S, Giribabu L, Venugopal Rao S. Mater Lett, 2007, 61 4426 ~ 4431
- Decher G, Hong J D, Bunsen-Ges B. Phys Chem, 1991, 95 1430 ~ 1433
- Decher G. Science, 1997, 277 1232 ~ 1237
- Farina Robert D, Halko D J, Swinehart J H. J Phys Chem, 1972, 76 2343 ~ 2348
- Song Yinglin(宋瑛林), Wang Yuxiao(王玉晓), Fang Guangyu(方光宇). Optical Technique(光学技术), 1999, (4) 76 ~ 77

THIRD-ORDER OPTICAL NONLINEARITY OF SELF-ASSEMBLY THIN FILMS CONTAINING TETRA SULFONATED PHTHALOCYANINAVANADIUM

HE Xingquan¹, LIU Dajun¹, WU Zhanwei¹, YANG Bai²

(¹ College of Chemical and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

(² State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Material, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

Abstract For improving third-order optical nonlinear properties of metallophthalocyanine films, an thin composite film with alternating layers containing anionic tetra sulfonated phthalocyaninavanadium (VOTsPc) and cationic polyethylenimine (PEI) has been prepared by the electrostatic self-assembly technique. The alternating multilayer assemblies of VOTsPc/PEI were characterized by UV-Vis spectroscopy, showing the regularly consecutive adsorption process. Surface morphology of the fabricated VOTsPc/PEI thin film was studied by atomic force microscopy technique. The result showed that the film surface was smooth and homogeneous. The closely packed nanoparticles, with the average diameter of 75 nm and the mean interface roughness of 4.406 nm, can be easily seen on the film surface uniformly. By using a frequency-doubled Q switched Nd:YAG pulse laser system with ns/ps laser pulse, the third-order optical nonlinear properties of the film were studied by Z-scan measurements at wavelength of 532 nm with 4 ns pulses. By simulation and calculation of the experimental data, the nonlinear refractive index, n_2 value and the nonlinear absorption coefficient, β value of a 30-bilayer VOTsPc/PEI film is 4.87×10^{-6} esu and 1.2×10^{-5} m/W, respectively. The third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ value of the film is 1.57×10^{-6} esu by calculation. The VOTsPc/PEI film shows strong nonlinear reverse saturable absorption performance and has broad application prospects.

Keywords Electrostatic self-assembly, Z-scan, Third-order nonlinear susceptibility