

# 高聚物-富勒烯体系薄膜微微秒 三倍频效应研究

钱江 徐宏 钱士雄

(复旦大学物理系, 三束改性国家重点实验室, 上海 200433)

汪长春

(复旦大学高分子科学系, 上海 200433)

**摘 要** 采用 50 ps 的 1.06  $\mu\text{m}$  基频光, 对用物理喷束淀积方法制备的聚乙烯咔唑 Poly(N-vinyl-carbazole) (PVK)-富勒烯( $\text{C}_{60}$ )组合薄膜进行三倍频信号测量, 在 PVK/ $\text{C}_{60}$ 分层膜与混合膜中观测到三倍频信号增强, 考虑到两者之间的电荷转移效应, 在分层膜中, 把该三阶非线性增强归因于 PVK 与富勒烯  $\text{C}_{60}$ 之间的电荷转移所生成的载流子引起的电偶极矩和极化强度增强; 在混合膜中, 则是电荷转移所生成的络合物起主要作用。

**关键词** 高分子聚合物, 富勒烯, 三倍频。

## 1 引 言

富勒烯  $\text{C}_{60}$ 以其完美的分子对称性及三维非局域体  $\pi$  键电子, 显示出很高的三阶光学非线性, 可以和共轭有机分子聚合物的非线性相比拟。对富勒烯  $\text{C}_{60}$ 的苯、甲苯溶液及薄膜的多种非线性光学效应, 已进行了大量的研究, 其中包括三倍频<sup>[1, 2]</sup>、四波混频<sup>[3-6]</sup>及泵浦-探测<sup>[7, 8]</sup>等。在近红外区的某些波长, 双光子或三光子共振使富勒烯的非线性效应大大增强<sup>[1, 4]</sup>; 在可见光区, 直接的激发近共振起主要作用<sup>[3, 5, 6]</sup>。最近, Kafafi 小组对经氧掺杂和光聚合的  $\text{C}_{60}$ 薄膜进行了时间分辨四波混频测试<sup>[6]</sup>, 发现氧掺杂和光聚合对  $\text{C}_{60}$ 薄膜的非线性性质影响甚小。以上多项研究工作表明, 纯的富勒烯  $\text{C}_{60}$ 拥有可观的非线性效应, 是一种有巨大发展潜力的新型非线性光学材料。若把高分子聚合物和富勒烯结合起来, 由于富勒烯  $\text{C}_{60}$ 具有较大的电子亲和势, 容易得到电子成为电子受体, 而高分子聚合物又富含电子, 可以失去电子成为电子给体, 因而两者之间将发生电荷转移, 该体系的偶极矩将可能会增大, 从而可能使得极化强度增大和非线性效应增强; 同时, 生成的络合物也可能对非线性有所贡献。在高分子聚合物 PPV 系列与富勒烯的电荷转移方面, 美国的 Heeger 等人进行了大量的研究工作<sup>[9-11]</sup>, 主要集中于光电响应方面; Wang 曾对 DEA(N, N-二乙基苯胺)- $\text{C}_{60}$ 溶液进行过非线性光学效应的研究<sup>[12]</sup>, 观测到 DEA 与  $\text{C}_{60}$ 之间发生电荷转移并生成络合物, 从而打破了

$C_{60}$  的中心反演对称性并产生二次谐波。对于富勒烯掺杂高分子聚合物 TMPD(N, N, N', N'-四甲基-1, 4-苯二胺)、MEH-PPV(聚[乙-甲氧基-5-[(乙'-乙基己基)氧(代)-对-亚苯基]])等材料体系的光学限制和四波混频, Kafafi 等已经进行了研究, 并观测到增强效应。

对于聚乙烯吡唑 PVK 的光化学和光物理特性, 许多研究表明它本身具有光电导并有很强的给电子能力<sup>[13, 14]</sup>; 对于 PVK 和富勒烯  $C_{60}$  薄膜体系的激发转移及电荷转移, 作者已经开展了时间分辨荧光和光电导方面的一些工作<sup>[15, 16]</sup>, 观测到光电导的明显增强和激发传递效应; 另外汪长春等从吸收光谱测量推测在 PVK/ $C_{60}$  体系中存在基态络合物<sup>[17]</sup>, 然其非线性特性更是关心和渴望探知的研究方向, 本文采用三倍频测量来研究其三阶非线性效应。

## 2 实 验

实验中所用聚乙烯吡唑(PVK), 其单元结构如图 1 所示, 由复旦大学高分子科学系提供,

富勒烯  $C_{60}$  纯度高于 99.9%。PVK/ $C_{60}$  组合薄膜由物理喷束淀积方法制备: 在低真空下, 由惰性气体流挟带待镀材料蒸汽喷向石英基片, 并在上面淀积成膜<sup>[18]</sup>。

实验样品包括由物理喷束淀积(PJD)技术所制备的纯 PVK、纯  $C_{60}$  薄膜、PVK/ $C_{60}$  混合膜以及分层膜。三倍频实验中基频光采用主被动锁膜 Nd:YAG 激光器(Quantel)的  $1.06 \mu\text{m}$  输出, 脉冲持续时间为 50 ps, 重复频率为 10 Hz, 焦点处脉冲峰值功率密度为  $4 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$ , 样品放置偏离焦点。实验光路如图 2 所示。A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub> 为光阑, L<sub>1</sub>、L<sub>4</sub> 为会聚透镜, L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub> 为凹面镜, 样品 S 可以在 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 之间作前后、上下、左右三维移动, M<sub>1</sub> 滤去入射光中除  $1.06 \mu\text{m}$  以外的其它成分, L<sub>1</sub> 将基频光会聚到样品后一定距离处, L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub> 则把会聚光束发散, 以免会聚光束在空气中打出火花而产生噪声信号, M<sub>2</sub> 为  $1.06 \mu\text{m}$  全反镜, 以防止基频光进入单色仪, 最后 L<sub>4</sub> 把样品产生的三倍频信号会聚于单色仪的入射狭缝上。单色仪置于波长 355 nm 处, 三倍频信号经单色仪分光后由光电倍增管接收(Hamamatsu R446), 再由 EG&G PAR 4400 Boxcar 探测系统采样收集。

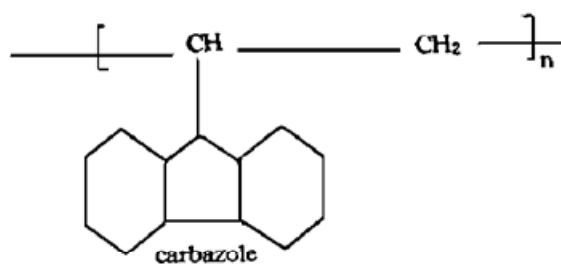


Fig. 1 Unit structure of PVK

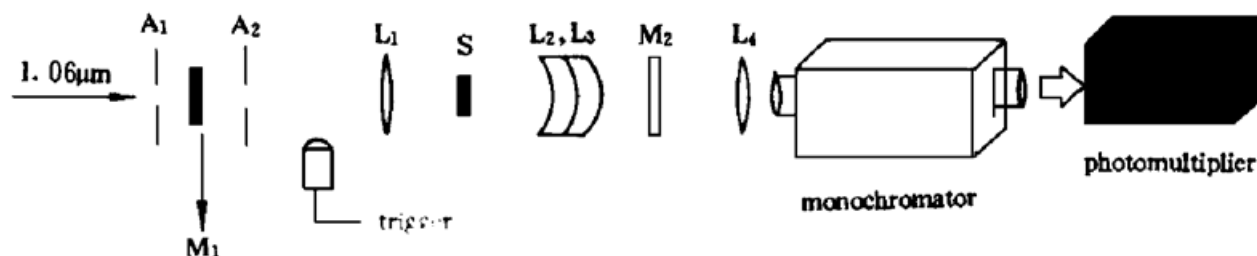


Fig. 2 Experimental setup of third-harmonic generation

## 3 结果与讨论

根据有关资料<sup>[2, 4]</sup>, 采用  $1.06 \mu\text{m}$  作为基频光进行三倍频测试时, 三光子共振起主要作用, 且与基频光波长有一定的依赖关系。 $C_{60}$  的  $\chi_{xxx}^{(3)}$  约  $10^{-11} \sim 10^{-10} \text{ esu}$ , 在本实验中, 对

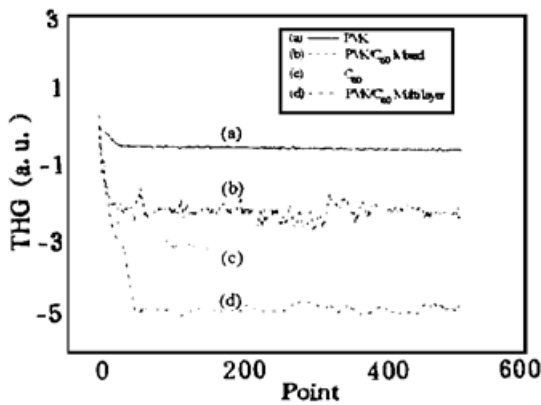


Fig. 3 THG signal of PVK、PVK/C<sub>60</sub> Mixed、C<sub>60</sub> and PVK/C<sub>60</sub> Multilayer films

膜中的三倍频信号明显增强。

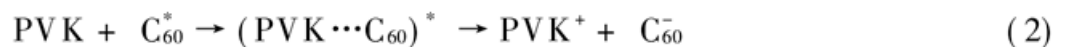
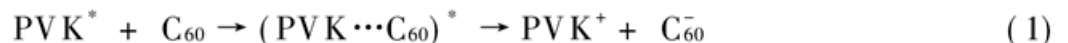
对于总厚度相同(1200 nm)而层数不同的PVK/C<sub>60</sub>分层膜,其三倍频信号数据列于表1。

从表1中可以看到,20层的PVK/C<sub>60</sub>分层膜的三倍频信号最大,这一点和已经进行过的光电导测试结果符合甚好<sup>[16]</sup>,在总厚度相同的分层膜的光电导测试中,和纯PVK与C<sub>60</sub>薄膜相比,20层型分层膜的光电导增强最为显著。

Table 1. THG of different multilayer PVK/C<sub>60</sub> films

layer number	12	20	30	60
third harmonic signal (V)	- 0.55	- 4.87	- 1.44	- 2.72

在三倍频测试中,对于PVK/C<sub>60</sub>分层膜,1.06 μm基频光在C<sub>60</sub>中产生355 nm的三倍频信号,该信号的一部分会被薄膜吸收,从而激发PVK和C<sub>60</sub>分子,使两者在界面处发生电荷转移,生成PVK<sup>+</sup>和C<sub>60</sub><sup>-</sup>离子,离子和层内的分子进行电荷交换,在各层内产生载流子,从而产生电偶极矩和极化强度增强,使得三倍频信号增强。其受激及电荷转移过程可用以下公式表示:



(1)式、(2)式分别表示PVK与C<sub>60</sub>分子受激后相互作用,生成激发态络合物及正、负离子。有关络合物的荧光光谱研究已有文章报道<sup>[15]</sup>。

进行PVK/C<sub>60</sub>组合膜光电导方面的测试,发现PVK/C<sub>60</sub>分层膜与纯PVK及纯C<sub>60</sub>膜相比,光电导有2~3个数量级的增强<sup>[16]</sup>;同时,对于PVK/C<sub>60</sub>分层膜的光电导,有一最佳单层厚度。从三倍频测试发现,正是在这最佳厚度处,三阶非线性得到最大增强,由此可以得出结论:PVK与C<sub>60</sub>之间的电荷转移对PVK/C<sub>60</sub>分层膜非线性增强有很大贡献。

在PVK/C<sub>60</sub>分层膜中,在界面处还存在着电荷转移生成的络合物,考虑到界面很薄,因而生成的络合物量很少,电荷转移的主要产物为载流子,这一点从荧光光谱测量可以推断<sup>[15]</sup>。在分层膜的荧光光谱中,PVK和C<sub>60</sub>各自的荧光峰依然存在,络合物的荧光峰强度相对很小,故络合物量很少,可以认为它对非线性贡献较小。因此作者把电荷转移生成的载流子作为分层膜中非线性增强的主要原因。

从表1中还可以看到,对于总厚度相同的分层膜,当层数小于或大于20层时,分层膜的三倍频信号都减小。因为界面处的电荷转移产生的载流子在分层膜中对非线性起主要作用,

于纯C<sub>60</sub>薄膜,观测到明显的三倍频信号,如图3中(c)所示;图3中(a)、(c)、(d)分别是厚度同为1200 nm的纯PVK、纯C<sub>60</sub>、PVK/C<sub>60</sub>分层膜(20层,每层60 nm厚)的三倍频信号,b为厚300 nm的PVK/C<sub>60</sub>混合膜的信号。图3中显示的是PAR 4400 Boxcar系统取样平均后的512个数据点。

从图3可以看到:相比之下,纯PVK的三倍频信号很小,在PVK/C<sub>60</sub>混合膜和分层膜中都可看到三倍频信号。相同厚度的PVK/C<sub>60</sub>分层膜和纯C<sub>60</sub>膜,前者中C<sub>60</sub>的总厚度约只有后者的二分之一,若忽略吸收而近似认为三倍频信号与薄膜厚度的平方成正比,则分层

当层数少时,相应地电荷转移界面也少,扩散至层内的载流子减少,故而信号小;当层数多时,膜层变薄,载流子容易复合,因而三倍频信号也不大;而只在载流子最多,也就是光电导最佳的膜层结构,三倍频信号最大。

图 3 中混合膜的厚度相对较小,只有 300 nm,因而信号相对较弱,但把它和同等厚度的纯 C<sub>60</sub> 薄膜相比,三倍频信号有一定增强。在 PVK/C<sub>60</sub> 混合膜的荧光和时间分辨荧光光谱中<sup>[15]</sup>,由于 PVK 和 C<sub>60</sub> 之间的激发转移及电荷转移,发生 C<sub>60</sub> 的荧光淬灭效应,考虑到 PVK 和 C<sub>60</sub> 均匀混合,故而可能生成 PVK/C<sub>60</sub> 的络合物,该络合物会对三倍频信号产生影响;在混合膜的光电导测量中,至今尚未观测到光电导增强,这也说明混合膜中电荷转移的产物主要为络合物,而载流子则相当少,故而可以认为混合膜中的非线性增强主要来源于络合物。

非局域  $\pi$  电子对于共轭高分子聚合物和富勒烯的非线性性质至关重要,对于共轭高分子聚合物,其有效非线性与具体的单元电子结构、聚合度、 $\pi$  电子离域长度等因素有关;三倍频测量结果表明 PVK 的非线性响应比 C<sub>60</sub> 小;富勒烯材料中,三维非局域体  $\pi$  电子使之具有较高的非线性响应;而在 PVK/C<sub>60</sub> 组合膜中,由于给电子的 PVK 与亲电子性的 C<sub>60</sub> 分子间的电荷转移效应在膜中形成了电荷转移载流子或络合物,使得组合膜的非线性效应明显增强。至于 PVK/C<sub>60</sub> 的均匀混合膜和分层膜的不同膜层结构、混合膜中结构紧密的络合物可能具有的成键效应以及分层膜中电荷转移界面对微观偶极矩的不同作用,尚有待进一步的实验及理论研究。

**结 论** 在 高 分 子 聚 合 物 聚 乙 烯 吡 啶 (PVK) 和 富 勒 烯 (C<sub>60</sub>) 体 系 薄 膜 中, PVK 和 C<sub>60</sub> 两 者 之 间 发 生 电 荷 转 移: 在 PVK/C<sub>60</sub> 的 分 层 膜 中, 界 面 处 的 电 荷 转 移 生 成 PVK<sup>+</sup> 和 C<sub>60</sub><sup>-</sup> 离 子, 使 得 层 内 存 在 载 流 子, 从 而 产 生 电 偶 极 矩 并 使 极 化 强 度 增 强。 在 PVK/C<sub>60</sub> 混 合 膜 中, 电 荷 转 移 络 合 物 起 明 显 作 用。 这 些 效 应 使 得 在 PVK/C<sub>60</sub> 体 系 组 合 薄 膜 的 三 倍 频 实 验 中, 观 测 到 非 线 性 效 应 的 增 强。 研 究 结 果 表 明: 如 果 选 择 不 同 共 轭 性 和 给 电 子 能 力 的 高 分 子 聚 合 物 与 富 勒 烯 组 成 薄 膜, 该 薄 膜 中 存 在 的 电 荷 转 移 所 引 起 的 非 线 性 光 学 效 应 增 强 在 光 电 子 器 件 的 研 究 方 面 有 很 大 的 应 用 前 景。

### 参 考 文 献

- [1] Jeffrey S. Meth, Herman Vanherzeele, Ying Wang, Dispersion of the third-order optical nonlinearity of C<sub>60</sub>. A third-harmonic generation study. *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **197**(1, 2) : 26~ 31
- [2] Hajime Hoshi, Naoki Nakamura, Yusei Maruyama *et al.*, Optical second- and third-harmonic generation in C<sub>60</sub> film. *Japan. J. Appl. Phys.*, 1991, **30**(8A) : 1397~ 1398
- [3] S. R. Flom, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli *et al.*, Resonant nonlinear optical response of the fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>. *Phys. Rev. (B)*, 1992, **46**(23) : 15598~ 15601
- [4] J. R. Lindle, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli *et al.*, Nonlinear optical properties of the fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> at 1.064  $\mu\text{m}$ . *Phys. Rev. (B)*, 1993, **48**(13) : 9447~ 9451
- [5] Li Feiming, Song Jie, Qian Shixiong *et al.*, Near-resonant nonlinear optical response of fullerene C<sub>60</sub>. *光学学报*, 1994, **14**(11) : 1147~ 1150
- [6] S. R. Flom, F. J. Bartoli, H. W. Sarkas *et al.*, Resonant nonlinear optical properties and excited-state dynamics of pristine, oxygen-doped, and photopolymerized C<sub>60</sub> in the solid state. *Phys. Rev. (B)*, 1995, **51**(17) : 11376~ 71381
- [7] S. L. Dexheimer, W. A. Vareka, D. Mittleman *et al.*, Nonexponential relaxation in solid C<sub>60</sub> via time-

- dependent singlet exciton annihilation. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **235**(6) : 552~ 557
- [ 8 ] S. B. Fleischer, B. Pevzner, D. J. Dougherty *et al.*, Phototransformation in visible and near-IR femtosecond pump-probe studies of C<sub>60</sub> films. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(3) : 296~ 298
- [ 9 ] R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, Photoinduced absorption of conjugated polymer/C<sub>60</sub> solutions: Evidence of triplet-state photoexcitations and triplet-energy transfer in poly (3-alkylthiophene). *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**(12) : 8641~ 8645
- [ 10 ] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen *et al.*, Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Nature*, 1995, **270** : 1789~ 1791
- [ 11 ] B. Kraabel, D. McBranch, N. S. Sariciftci *et al.*, Ultrafast spectroscopic of photoinduced electron transfer from semiconducting polymers to C<sub>60</sub>. *Phys. Rev. (B)*, 1994, **50**(24) : 18543~ 18552
- [ 12 ] Ying Wang, Lap-Tak Cheng, Nonlinear optical properties of fullerenes and charge-transfer complexes of fullerenes. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(4) : 1530~ 1532
- [ 13 ] Hisashi Sakai, Akira Itaya, Hiroshi Masuhara, Time-dependent fluorescence spectral shift and unusual slow decay of exciplex in poly (N-vinylcarbazole) films. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(14) : 5351~ 5353
- [ 14 ] Akira Itaya, Hisashi Sakai, Hiroshi Masuhara, Excimer dynamics of poly (n-vinylcarbazole) films revealed by time-correlated single photon counting measurements. *Chem. Phys. Lett.*, 1987, **138**(2, 3) : 231~ 236
- [ 15 ] Jiang Qian, Can Xu, Shixiong Qian *et al.*, Optical characteristic of PVK/C<sub>60</sub> films fabricated by physical jet deposition. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **257** : 563~ 568
- [ 16 ] Guoqing Ke, Jiang Qian, Shixiong Qian, Enhancement of the photoconductivity in multilayer PVK/C<sub>60</sub> film fabricated by Physical jet deposition. *Proc. SPIE*, 1996, 2854
- [ 17 ] 汪长春, 邓伯娟, 府寿宽, PVK/C<sub>60</sub>电荷转移络合物的光谱研究. 高等学校化学学报, 1994, **15**(10) : 1559~ 1562
- [ 18 ] 王德嵘, 柯国庆, 钱士雄, 新型物理喷束沉积技术制备富勒烯薄膜. 光学学报, 1996, **16**(6) : 783~ 786

## Study of Third-Harmonic Generation in Polymer-Fullerene Films

Qian Jiang      Xu Hong      Qian Shixiong

(Department of Physics, Fudan University, State Key Lab. for Materials Modification by Laser,  
Ion and Electron Beams, Shanghai 200433)

Wang Changchun

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 24 November 1996)

**Abstract** Optical third-harmonic generation (THG) in the poly (N-vinylcarbazole) (abbreviated as PVK)-fullerene combination films has been studied by using a 50 picosecond Nd:YAG laser as the fundamental light source at 1.06  $\mu\text{m}$ . THG enhancement is observed in the PVK/C<sub>60</sub> multilayer and mixed films compared with pure PVK and C<sub>60</sub> films. Considering the charge-transfer (CT) process between these two materials, we attribute this third-order nonlinearity enhancement to the change of dipole moment and susceptibility caused by the carriers generated by the CT process in multilayer film. But in mixed film, the CT complex plays an important role.

**Key words** polymer, fullerene, third-harmonic generation.