

·光电器件与材料·

有机三阶非线性光学材料的研究概述

焦 丰¹, 刘 鑫¹, 张晓光^{1,2}

(1. 东北电子技术研究所, 辽宁 锦州 121000; 2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要:材料的三阶非线性光学性能是当今国内外研究的热点, 简要介绍了三阶非线性光学效应的基本原理、研究方法和影响因素. 讨论了比较热门的几种非线性光学材料, 比较了它们的优缺点, 并给出了部分材料的三阶非线性光学参数, 提出了分子设计有机三阶非线性材料的一些规律性结论, 展望了有机三阶非线性光学材料的研究趋势.

关键词:三阶非线性光学材料; 表征; 有机材料; 结构与性能

中图分类号: O437; TN2

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2009)06-0023-05

Research and Developments of Third-order Nonlinear Optical Polymers

JIAO Feng¹, LIU Xin¹, ZHANG Xiao-guang^{1,2}

(1. Northeast Research Institute of Electronics Technology, Jinzhou 121000, China;
2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The third-order nonlinear optical polymers attract more and more attention. The theory, research methods and affect factors of third-order nonlinear optical effect were introduced briefly. Some nonlinear optical polymers of popular interest were discussed, and the advantages and disadvantages of such were compared. Based on the principles of nonlinear optics, the organic molecular design has also been analyzed. The future of the third-order nonlinear optical polymers is prospected.

Key words: third-order nonlinear optical polymers; characterization; organic material; structure and property

随着以光子学为中心的信息时代的到来, 具有特殊信息处理功能的超快响应的光电材料成为未来信息材料发展的主体. 在光电子技术的发展中非线性光学 (Nonlinear Optics, NLO) 起到了关键的作用, 有机非线性材料在全光开关、激光仪器、激光测距、光通信及光信息存储等领域有着较大的应用潜力. 随着皮秒和飞秒等超快、高功率激光器的出现, 三阶非线性光学材料的研究也越来越活跃^[1-3].

传统的非线性光学材料以 LiNbO_3 , KH_2PO_4 等无机非线性光学材料为主. 这些材料的晶体生长技术已经很成熟, 它们的非线性极化率较大, 能满足部分应用领域的要求. 然而, 这类材料的非线性效应通常与共振条件相联系, 因而吸收和热耗较大, 由于响应机制为晶格畸变, 导致材料的响应时间较长 (ns

量级). 有机非线性光学材料与无机材料相比, 有机材料具有许多显著特点, 如非线性光学系数大、响应速度快、光学损伤阈值高、直流介电常数低等优点, 其中聚合物非线性光学材料还具有高的机械强度、良好的化学稳定性、易组合、可剪裁等优点, 这也使得合成具有优良光学性能、热稳定性和加工性能的新型有机三阶非线性光学材料成为当前十分活跃的研究领域^[4].

1 三阶非线性光学效应原理

在光波的电磁场作用下, 组成介质的分子、原子或离子的运动状态和电荷分布等都要发生一定形式的变化, 从而形成电偶极子, 产生电偶极矩, 即介质

被光波诱导产生了极化.介质的极化强度 P 与光电场强度 E 之间的关系可用 Maxwell 方程来描述^[5]

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots \quad (1)$$

式中, $\chi^{(1)}$ 为线性极化率; $\chi^{(2)}$ 为二阶非线性极化率; $\chi^{(3)}$ 为三阶非线性极化率.

当入射光电场的强度弱时,式(1)中的二次项及以后各高次项可以忽略,介质只表现出线性光学效应.当入射光电场的强度强时,二次项及以后各高次项的贡献不可忽略,介质就表现出 NLO 效应.与 $\chi^{(3)}E^3$ 有关的效应称为三阶 NLO 效应,主要有三倍频、四波混频、二次电光效应、自聚焦与自散焦、饱和吸收与反饱和吸收、双光子吸收、受激喇曼散射与受激布里渊散射等.

式(1)是介质在宏观上的极化强度.微观上,每一个分子都独立产生上述效应.因此对于单个分子,具有类似于式(1)的如下表达式

$$P = \mu + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots \quad (2)$$

式中, α 为分子线性极化率; β 为分子一阶超极化率; γ 为分子二阶超极化率.

2 三阶非线性光学性能的测试方法及影响因素

材料三阶非线性光学性能的测量方法有很多,比较常用的有以下几种技术:非线性干涉法、三次谐波法、简并四波混频法和 Z 扫描方法等^[6-8].

非线性干涉法能测量三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部,但是它的光路调节比较复杂,测量中需要条纹相机.三次谐波法测量精度高,但也有实验装置复杂的缺点.简并四波混频法能用于材料三阶非线性光学性能响应时间的研究,灵敏度较高,但它对实验条件要求较严格,且不能区分 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部.椭圆法测量往往伴随着其他效应引起的非线性折射率的变化,需要测得三阶非线性光学效应在整个非线性效应中的比重.光束畸变法测量较为简单,能得出非线性系数的正负,但需要详细分析光束在非线性介质中的传播过程,测量灵敏度较低.1989 年 M. Sheik-Bahae 等人提出了一种新的表征三阶非线性折射率和非线性吸收的测量技术 Z 扫描方法 (Z -scan technique).这种方法实验装置简单,测量灵敏度高,且能区分三阶非线性极化率的实部和虚部,是一种广泛使用的测试三阶非线性系数的方法.

三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 值的大小取决于很多因

素,在不同的非线性光学过程中测得的 $\chi^{(3)}$ 值会有很大不同,所用的测量波长、脉冲条件、激光能量、材料状态等因素也皆对 $\chi^{(3)}$ 值有影响.三阶非线性极化率根据测量波长是分布在材料的光学吸收区内还是远离光学吸收区,可以分为共振值和非共振值,共振时 $\chi^{(3)}$ 值比非共振值可以高几个数量级.所以,对 $\chi^{(3)}$ 值的绝对比较是很困难的,一般对同一材料,简并四波混频测得的 $\chi^{(3)}$ 较高,三次谐波测得的 $\chi^{(3)}$ 值较低.共轭链长度是影响三阶非线性光学性质的一个主要因素,有理论分析表明, π 共轭聚合物在可见光区内, $\chi^{(3)}$ 的值与 π 电子共轭长度的 6 次方成正比^[9].此外,三阶非线性光学性质还与有机分子的几何构型、链取向、堆积密度以及维数等因素有关.

3 有机三阶非线性材料的主要种类和特点

3.1 有机聚合物类

最早发现的有价值的有机三阶非线性光学材料就是一维长链聚合物如图 1 所示.聚乙炔(PA)、聚二乙炔(PDA)、聚噻吩(PT)等都是研究比较广泛的材料^[10,11],三阶非线性光学响应也比较大,但聚合物的最大缺点是光、热稳定性差,可加工性差,很大程度上限定了聚合物在非线性光学上的应用.

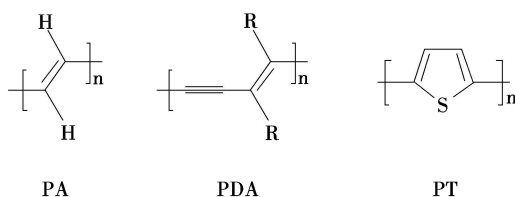


图 1 几种常见一维长链聚合物材料的结构

3.2 有机小分子化合物

常见的有机小分子化合物主要有简单多烯类化合物、稠杂环类化合物、偶氮类化合物等^[12].前两类材料的非线性效应较弱,分子二阶超极化率仅达到 10^{-33} esu 数量级.而偶氮类化合物则具有较长的共轭体系,特别是偶氮芳烃化合物,而且很容易在芳烃上分别引入吸电子基和供电子基,也就是 $D-\pi-A$ 型化合物,这种类型的化合物具有较大的三阶非线性

性光学系数,其分子二阶超极化率通常能达到 10^{-31} esu 数量级.

3.3 富勒烯(C_{60} , C_{70})、碳纳米管及其衍生物

富勒烯、碳纳米管的发现引起了广泛的兴趣,作为一种少见的三维非平面共轭体系,自从发现之日起,人们就进行了大量的研究工作,探索其物理化学性能.图2和图3分别给出了 C_{60} 的结构示意图和多壁碳纳米管的电子显微镜图.

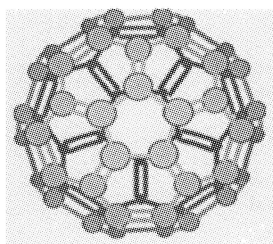


图2 C_{60} 的结构示意图

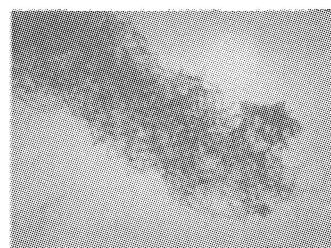


图3 多壁碳纳米管的电子显微镜图

富勒烯分子有大量的共轭双键,因而具有较快的响应速度和较大的光学非线性,被认为是一种很有前途的新型非线性光学材料.但是研究发现,富勒烯本身的三阶非线性效应并不强,原因是其电子离域虽然很大,然而3D球形结构限制了它的电荷分离,但是可以通过引入各种推、拉电子基团提高电荷的分离程度.实验已经证明,当富勒烯的双键被打开,接上给电子基团,所得到的衍生物的分子二阶超极化率比富勒烯有明显的提高.碳纳米管是具有特殊性质的富勒烯分子,中科院物理所的叶佩弦小组

表1 不同的研究小组所测得的富勒烯分子的三阶非线性极化率或超分子极化率数值^[15]

| Fullerene | 测量方法 | λ /(nm) | $\chi^{(3)}$ /(esu) | γ /(esu) |
|---------------------|--------|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| C_{60} (solution) | DFWM | 1.064 | 6×10^{-8} | 1.1×10^{-28} |
| C_{60} (solution) | Z-scan | 0.532 | 3.32×10^{-8} | -- |
| C_{60} (film) | DFWM | 0.633 | 2.0×10^{-10} | -- |
| C_{60} (film) | THG | 1.064 | 2.0×10^{-10} | -- |
| C_{60} (film) | THG | 1.064 | 2.0×10^{-11} | -- |
| C_{60} (film) | THG | 1.32 | 3.0×10^{-11} | 4.3×10^{-34} |
| C_{60} (film) | DFWM | 1.064 | 7.0×10^{-12} | 3.0×10^{-34} |
| C_{60} (film) | Z-scan | 0.532 | 4.8×10^{-8} | -- |
| C_{60} (film) | Z-scan | 1.55 | 9.7×10^{-11} | 9.6×10^{-32} |
| C_{60} (solution) | Z-scan | 0.532 | 1.77×10^{-8} | -- |
| C_{60} (film) | DFWM | 0.633 | 3.0×10^{-10} | -- |
| C_{60} (film) | DFWM | 1.064 | 5.6×10^{-12} | 1.2×10^{-30} |
| C_{60} (film) | Z-scan | 0.5 | 1×10^{-8} | -- |

利用反向简并四波混频技术测量了多层纳米碳管的 γ 值,结果表明了碳管中的单原子平均非线性贡献与 C_{60} 相比有所增强.北大龚棋煌研究小组在国际上报道了单层纳米碳管溶液的三阶非线性光学系数 (γ 值为 10^{-33} esu 量级),结果表明单原子平均贡献比 C_{60} 增大3个数量级,是一种很有潜力的非线性光学材料^[13,14].表1给出了近年来部分富勒烯衍生物非线性光学性质研究的总结^[15].

3.4 金属有机配合物

在有机共轭体系中引入过渡金属离子,通过 $d-\pi$ 相互作用,形成更大的共轭体系,金属与有机体系之间的电荷转移使得整个共轭体系的电子离域性更强,通过过渡金属的 d 轨道与有机共轭体系的二电子轨道的相互作用增强体系的光学非线性.其中的金属酞菁与卟琳这2种化合物结构非常相似,均

为二维平面共轭体系,具有高的热和化学稳定性,还可以通过改进其相结构和引入不同的中心离子来得到具备理想性能的各种衍生物.这类物质的光学非线性增强主要来自于共振效应,因而主要应用于光限幅,有关酞菁与卟琳,特别是金属酞菁,三阶非线性光学性能的研究报道非常多^[16],分子二阶超极化率也很大,在 $10^{-32} \sim 10^{-30}$ esu 之间,是一类很有潜力的有机材料.以下列出了酞菁结构(如图 4 所示)和几种酞菁在溶液中和聚合物薄膜中的三阶

非线性光学性质(如表 2).

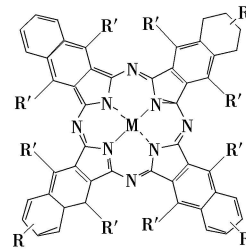


图 4 酞菁结构图

表 2 几种酞菁在溶液中和聚合物薄膜中的三阶非线性光学性质^[16]

| MNcs | M | R | R' | $\gamma/(10^{-29}\text{esu})$ | $\chi^{(3)}/(10^{-9}\text{esu})$ |
|------------|---------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| ZnNc | Zn | H | H | 5.0 | -- |
| ZnNcs | Zn | SO ₃ ⁻ | H | 4.2 | 0.6 |
| CuNcs | Cu | SO ₃ ⁻ | H | 2.1 | 0.06 |
| Nc - Buo | H ₂ | H | -O(CH ₂) ₃ CH ₃ | 3.0 | 3.8 |
| ZnNc - BuO | Zn | H | -O(CH ₂) ₃ CH ₃ | 7.5 | 8.9 |
| CuNc - BuO | Cu | H | -O(CH ₂) ₃ CH ₃ | 3.3 | 4.9 |
| SiNc - 1 | -(SiOC ₈ H ₁₇) ₂ | H | H | 9.0 | 2.0 |
| SiNc - 2 | -Si[OSi(C ₆ H ₁₃) ₂] | H | H | 20 | 33 |

4 总结与展望

NLO材料在光子技术中具有举足轻重的地位,其总的发展过程是:由无机 NLO 材料发展到有机 NLO 材料;由二阶 NLO 效应扩展到三阶 NLO 效应;由随机测试发展到有意识的分子设计.经过几十年的研究,三阶 NLO 材料已取得了很多成果.可由于对非线性过程和材料的性能、材料的性能和分子结构之间的关系尚缺乏透彻认识,能器件化的材料仍非常有限.好的光学器件应具有低功耗、高开关速度、小尺寸、高对比度、可室温下连续工作和大容量集成等特点.器件化的关键是要材料在光学透明区内具有较大的非线性光学系数和良好的可加工性.因此,三阶 NLO 欲在技术上得到广泛的应用,其非共振的 $\chi^{(3)}$ 必须进一步提高至 10^{-7} esu,同时在光学透明区内具有亚皮秒级的响应时间,且尽可能地减小其光学传输损耗,而目前尚难满足这些要求.

分子工程和分子设计提供了优化有机材料三阶非线性光学性能的良好手段:(1)共轭骨架是提高材料三阶 NLO 性能的关键,引入离域能小的芳杂环,可以显著增大材料的 γ .结构有无对称性不影响材料的三阶 NLO 性能.(2)共轭体系中引入吸电子基和供电子基,形成 D- π -A、D-A-D 或 A-D-A

等吸供体系,从而增强分子内电荷转移程度,减小电子由基态到激发态的跃迁能,增大电子跃迁偶极距,可提高材料的 γ .(3)吸供取代基之间的距离长,吸电子或供电子的能力强,使整个分子的电子流动性好,离域度相应增大,易于获得较大的三阶 NLO 性能.(4)共轭体系中,除 π - π 共轭外,可通过引入 p- π 共轭和 σ - π 超共轭等效应提高材料的电子离域度.(5)增大共轭链长度有利于提高材料的三阶 NLO 性能,但共轭体系在增加长度的同时,还必须具有良好的共平面程度,从而有效地实现分子内电荷转移,提高材料的 γ .(6)过渡金属与有机共轭体系结合,从而通过金属与配体间的电荷转移,增强电子离域度,增大材料的非线性系数.

对于有机三阶非线性光学材料的 $\chi^{(3)}$ 值的大小,测定方法不同,其结果也有很大差别.如果采用连续激光或长脉冲激光时,Z-扫描法测得的三阶非线性光学系数的值可能包含热效应和分子取向的贡献.因此,三阶非线性光学系数的表征技术也有待于进一步发展.

在有机三阶非线性光学材料的实际应用方面,不仅需要材料非线性特性,其化学和热稳定性也是一项重要的因素.利用溶胶-凝胶技术制备的具有三阶非线性光学性能的有机-无机复合物,其热稳定性能得到很大提高.

展望未来,NLO材料的发展前景广阔,但还需要理论和技术两方面的较大发展,这有待于研究者去开拓.

参考文献

- [1] Vilson R A, Carlos A B, Roberto R P. All-optical control of light on a silicon chip[J]. *Nature*, 2004:1081 - 1085.
- [2] Mohan S, In-Seok Shin, Ronald D C, et al. Optical limiting behavior of octa-decyloxy metallo-phthalocyanines [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(1):31 - 37.
- [3] 孟献丰,陆春华,等.激光防护材料的研究进展[J]. *激光与红外*, 2005, 35(2): 71 - 73.
- [4] So B K, Lee S M, et al. *Optical Mater*, 2003, 21 (1-3):87.
- [5] 石顺祥, 陈国夫, 赵卫, 等. *非线性光学[M]*. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2003.
- [6] M D Levenson. Feasibility of measuring the nonlinear index of refractive by third-order frequency mixing [J]. *IEEE J. Quant. Electr*, 1974, QE - 10(10): 110 - 115.
- [7] S R Friberg, P W Smith. Nonlinear optical glasses for ultrafast optical switches [J]. *IEEE J. Quant. Electr*, 1987, QE - 23(12): 2089 - 2094.
- [8] M Sheik-Bahae, A A Said, E W Van Stryland. High sensitivity single n_2 measurement [J]. *Opt. Lett*, 1989, 14(17): 955 - 957.
- [9] Agrawal G P, Cojan C, Flytzanics C. Nonlinear optical properties of one-dimensional semiconductors and conjugated polymers[J]. *Phys. Rev. B*, 1978, 17: 776 - 789.
- [10] M Cha, W E Torruellas, S H Yuan. Third-order optical spectroscopy of polythiophene [J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1995, B 12: 882 - 888.
- [11] W E Tomrellas, D Neher, R Zanon. Dispersion measurements of the third-order nonlinear susceptibility of polythiophene [J]. *Chemical Physics Letters*, 1990, 175: 11 - 16.
- [12] P G Huggard, W Blau, D Schweitzer. Large third-order optical nonlinearity of the organic metal a-[Bis (ethylenedithio) tetrathiofulvalene] triiodide [J]. *Appl. Phys. Lett*, 1987, 51(26): 2183 - 2185.
- [13] F Kajzar, Y Okada-Shudo, C Meritt, et al. Second- and third-order nonlinear optical properties of multilayer and composite C60-based thin films [J]. *Synthe. Metals*, 1998, 94(1):91 - 98.
- [14] E E B Campbell, et al. Third-order susceptibility of Li@C60 [J]. *Adv. Mater*, 1999, 11(1): 405 - 408.
- [15] 李忠玉. 有机三阶非线性光学材料的研究进展[J]. *吉林化工学院学报*, 2008, 25(4):23 - 31.
- [16] Fu G, Yoda T, Kasatani K, et al. Third-Order Optical Nonlinearities of Naphthalocya-nine-Derivative-Doped Polymer Films Measured by Resonant Fem to second Degenerate Four-Wave Mixing [J]. *Jpn. J. App I. Phys.*, 2005, 44:3945 - 3950.
- [1] processing perspective [J]. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 2009, 57(3):1044 - 1056.
- [6] Moreno I, Molinar L M. Color uniformity of the light distribution from several cluster configurations of multi-color LEDs [J]. *Proc. of SPIE*, 2005, 5941:359 - 365.
- [7] Yamaguchi M, Teraji T, Ohsawa K, et al. Color image reproduction based on the multispectral and multiprimary imaging: Experimental evaluation [J]. *Proc. of SPIE*, 2002, 4663:15 - 26.
- [8] Csuti P, Schanda J. Colour matching experiments with RGB-LEDs [J]. *Color Research and Application*, 2008, 33(2):108 - 112.
- [9] Moreno I, Contreras U. Color distribution from multicolor LED arrays [J]. *Optics Express*, 2007, 15(6):3607 - 3618.
- [10] Ashdown I. Neural networks for LED color control [J]. *Proc. of SPIE*, 2004, 5187:215 - 226.
- [11] Muthu S, Schuurmans F, Pashley M. Red, green and blue LED based white light generation: Issues and control [J]. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, 8(2):327 - 332.
- [12] Borges C F. Trichromatic approximation for computer graphics illumination models [J]. *Computer Graphics*, 1991, 25(4):101 - 104.
- [13] Muthu S, Schuurmans F, Pashley M. Red, green and blue LEDs for white light illumination [J]. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, 8 (2):333 - 338.
- [14] Borbely A, Schanda J. Colour matching using leds as primaries [J]. *Color Research and Application*, 2004, 29(5):360 - 364.
- [15] Zhang Lei, Guo Xia, Shen Guang-di, et al. The color matching of white led based on two single color LEDs [J]. *Research & Progress of SSE*, 2007, 27(4):567 - 571 (in Chinese).
- [16] Dyble M, Narendran N, Bierman A, et al. Impact of dimming white LEDs: Chromaticity shifts due to different dimming methods [J]. *Proc. of SPIE*, 2005, 5941: 291 - 299.

(上接第10页)