

4 应用

光子学的应用范围非常之广^[1]。光子技术已对许多自然科学和技术科学产生深刻的影响;光子作为能量载体,在激光加工、激光医疗等方面,已获得广泛应用,并具有一定的产业规模。激光引发核聚变有可能成为下一世纪的新能源;光子作为信息载体,已成功地用于信息传输(光纤通信)和信息存储(光盘),并已形成可观的产业规模。光信息处理的功能正在不断开发,特别是正在开发研制中的光子计算机,它所具有的潜在优点一旦变成现实,则对未来信息领域的影响是很深远的。因此,光子学不仅与电子学一样,有极其广泛的应用领域,而且正在

电子学最重要的应用领域,又是迫切需要革新的领域——信息领域(特别是该领域中的通信和计算机),做出其积极的贡献。人们已普遍认为:通信与计算机研究及发展的未来世界属于光子学领域,光子技术是推动今后信息时代发展的主要动力,它在今后的信息时代将占有越来越重要的地位。

参 考 文 献

- [1] 于荣金,物理,22-11(1993),645.
- [2] 钱学森,激光,6-1(1979),1.
- [3] Bahaa E.A. Saleh and Malvin Carl Teich, Fundamentals of Photonics, New York, (1991), 384.
- [4] L. Esaki and R. Tsu, IEEE J. Quantum Electron, 22-9(1986), 1611.
- [5] D.H. Auston et al., Appl. Opt., 26-2(1987), 211.

富勒烯在激光科学中的应用

孟志葱 林福成

(中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

摘要 简要评述了富勒烯在激光科学中的研究进展,介绍了富勒烯的非线性光学特性及其潜在应用,展示了富勒烯衍生物和掺富勒烯新型光学材料的研究与应用发展前景。

关键词 富勒烯,非线性光学,光学材料

Abstract The progress of studies on fullerenes in the fields of optics is reviewed. Nonlinear optical properties of fullerenes and their potential applications are described. Fullerene derivatives and doped fullerenes represent a novel class of nonlinear optical materials.

Key words fullerenes, nonlinear optics, optical material

激光科学技术的研究与发展不断地对材料科学提出更高的要求,特别是需要具有特殊非线性光学性质的新型材料。

富勒烯分子的发现为材料科学开辟了崭新的研究领域。自1990年,德国 Kratschmer 等首次用电弧加热法制备出常量的富勒烯代表物 C_{60} 和 C_{70} 以来,为广泛研究其结构与特性提供了物质保证,进而在激光科学领域开拓了广

阔的发展前景。

我们知道,要作为一种有效的光学材料,必须具有较大的非线性光学响应,较高的激光损伤阈值和光学透过率,容易进行化学合成与加工并具有良好的热稳定性与化学稳定性。以 C_{60} 、 C_{70} 为代表的富勒烯综合了以上性质,并以其独特的优点成为一种不可多得的新型光学材料。

对 C_{60} 的研究表明,它具有很高的三阶非线性极化率和超快光学响应;从红外到可见光区,透光性能很好,而较强的激发态吸收又使其具有很高的激光损伤阈值;同时, C_{60} 制备方法简单,目前采用色谱分离法已经能够获得纯度高达 99.9% 以上的粉末状样品;它既可溶于苯、甲苯、己烷等有机溶剂,又可以附着于石英、蓝宝石、氟化钙、砷化镓、金、银、锡等多种固体物质表面;热稳定性和氧化稳定性可与任何有机非线性光学材料相比拟,而且在高达 2×10^5 atm 下,仍然能够保持其晶体结构不受破坏。

目前,富勒烯的研究日渐深入,在各个研究领域均取得了引人注目的成果。本文就其在激光科学中的主要研究进展作一报道。

1 二阶与三阶非线性极化率

C_{60} 分子具有球形高度对称的结构特征,这种结构自身的二阶非线性极化率为零。X. K. Wang 等以 $1.06\mu\text{m}$ 脉冲为基频光,发现玻璃表面的 C_{60} 膜可产生较强的二次谐波,室温下测得二阶非线性极化率 $\chi^{(2)}$ 为 $2.1 \times 10^{-9}\text{esu}$,是石英的 1.5 倍^[1]。复旦大学刘杨华等也得到了类似的结果,并推测二次谐波可能来自 C_{60} 的电四极矩及磁偶极矩的贡献。中国科学院物理研究所张占祥等观测了银表面增强 C_{60} 薄膜的光学二次谐波,提出 C_{60} 吸附于银层表面改变了 C_{60} 电子云的对称性是可能的机制之一^[2]。目前,对于一定基质表面 C_{60} 膜的二次谐波产生机制正在进一步研究探讨之中。

C_{60} 分子内外表面的 60 个 π 电子构成三维 π 电子共轭体系。理论计算表明,与近年来最令人感兴趣的光电子材料——共轭有机分子及其聚合物相类似,这种球形非局域 π 电子结构将表现出极大的非线性光学系数和超快的非线性光学响应。

目前,对 C_{60} 三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的测量主要是通过简并四波混频 (DFWM),Z 扫描 (Z-scan) 和三次谐波技术 (THG) 来进行的,各国先后报道了各自的研究结果。1991 年,

Blau 等以 DFWM 方法研究了 C_{60} 苯溶液在 $1.06\mu\text{m}$ 处的非线性响应,报道了固态 C_{60} 的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可高达 $1 \times 10^{-8}\text{esu}$ ^[3];而 Kafafi 在同样条件下得到 C_{60} 的非共振三阶极化率 $\chi^{(3)}$ 为 $7 \times 10^{-12}\text{esu}$ ^[4];Flom 等由 DFWM 得到 675nm 处 C_{60} 的 $\chi^{(3)}$ 为 $8 \times 10^{-11}\text{esu}$,而 597nm 处 $\chi^{(3)}$ 为 $3.8 \times 10^{-10}\text{esu}$ ^[5];Y. Wang 等得到 $1.91\mu\text{m}$ 处 $C_{60}\chi^{(3)}$ 为 $9 \times 10^{-12}\text{esu}$,而 $1.32\mu\text{m}$ 处 $\chi^{(3)}$ 为 $3 \times 10^{-11}\text{esu}$ ^[6];Jeffrey S. Meth 等的 THG 实验结果表明,在 $2.37\mu\text{m}$ ——远离共振处, $\chi^{(3)}$ 约为 $4.1 \times 10^{-12}\text{esu}$,而在 440nm ,达到最大值,约 $2.7 \times 10^{-11}\text{esu}$ ^[7]。国内许多单位也对此做了研究。中国科学院物理研究所张占祥等采用时间延迟 DFWM 技术,以 30ps 激光脉冲研究了 532nm 处 C_{60} 和 C_{70} 甲苯溶液的三阶非线性,测量了三阶非线性极化率与溶液浓度的关系^[8];吉林大学费浩生等由 Z-scan 技术测得 532nm 处 $C_{60}\chi^{(3)}$ 为 $4 \times 10^{-9}\text{esu}$;中国科学院上海光学精密机械研究所罗挺等以同样方法测得 C_{60}/C_{70} 混和物甲苯溶液 $1.06\mu\text{m}$ 处的 $\chi^{(3)}$ 为 $9 \times 10^{-13}\text{esu}$ ^[9];北京大学龚旗煌等由 DFWM 测得 $1.06\mu\text{m}$ 处 C_{60} 的 $\chi^{(3)}$ 为 $3.3 \times 10^{-9}\text{esu}$,其甲苯溶液的 $\chi^{(3)}$ 为 $2.6 \times 10^{-12}\text{esu}$ ^[10];最近,复旦大学李飞鸣等由 DFWM 实验得到 532nm 处 C_{60} 的近共振三阶非线性极化率约为 $3.6 \times 10^{-10}\text{esu}$ 。

从以上列举的部分实验结果来看,数据差别很大,与理论计算结果也不完全吻合。因此,对于 C_{60} 非线性光学响应的产生机制还有待于进一步深入研究,测量结果的差别可能与实验方法及波长有关,共振效应的不同会对测量结果产生很大影响,同时,样品纯度的影响也不容忽视。

目前的研究成果已经表明, C_{60} 的三阶非线性极化率可与许多有机聚合物如 BBL ($\chi^{(3)} = 1.5 \times 10^{-11}\text{esu}$), BBB ($\chi^{(3)} = 5.5 \times 10^{-12}\text{esu}$) 和 PBZT ($\chi^{(3)} = 1.37 \times 10^{-11}\text{esu}$) 相比拟,与具有二维 π 电子共轭体系的有机染料——无金属酞化青 ($\chi^{(3)} \approx 6 \times 10^{-12}\text{esu}$) 十分接近,而且通过化学合成,还可能使其非线性极化率大大

提高^[11]。同时, C_{60} 的非线性响应时间小于 35 ps^[12] (吉林大学以光子回波技术测得结果为 17.2ps), 而优越的机械性能、氧化及热稳定性等综合优点更使其成为十分有发展前途的非线性光学材料。 C_{60} 及其他富勒烯的非线性光学响应正在进一步探索之中。

2 反饱和吸收特性

对 C_{60} 电子能级结构的研究表明, 其单重态第一激发态 S_1 与最低激发三重态 T_1 之间能量差很小(约 9.0cal/mol), 通过无辐射跃迁, 被激发到 S_1 态的粒子将以大于 96% 的转移效率迅速地弛豫到 T_1 态, 而后的寿命很长 (0.29—0.41ms) 且具有更大的吸收截面, 如图 1 所示。同时, C_{60} 分子具有较多的振动能级, 易于满足基态与激发态吸收同频率光子的条件。因此, 在高光强下, C_{60} 表现出更大的吸收本领, 称为反饱和吸收。利用这一特性可以制成光限幅器件、光双稳器件和全光学光开关, 实现光脉冲压缩。

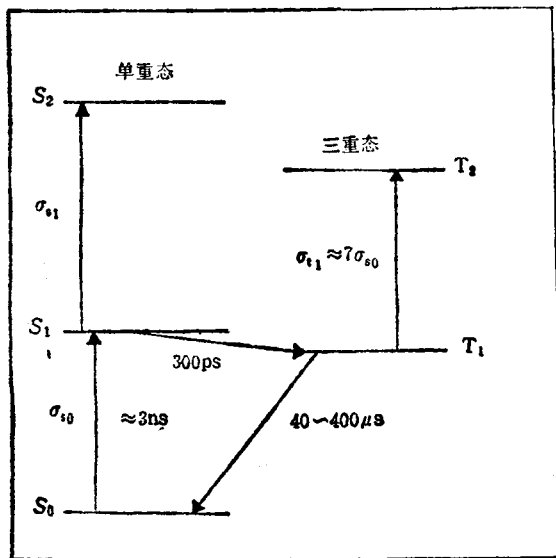


图 1 C_{60} 的能级简图

1992 年, 美国 Tutt 等首次报道了 C_{60} 的甲苯溶液基于反饱和吸收对 532nm 的纳秒脉冲激光产生的光限制效应^[13]。此后, 各国科学

家对此进行了广泛研究, 分析了反饱和吸收的动力学过程, 测量了光限制阈值和限幅能量及其与样品浓度和三重态寿命的关系^[12,13]; 在不同条件下, 非线性散射、热弥散及多光子吸收也可能对光限制效应作出贡献^[12]。目前已开始探讨各种 C_{60} 复合固体材料的光限幅性能^[14]。

C_{60} 从近紫外到红外波段 (400—1000nm) 存在较弱的基态吸收和较强的激发态吸收区, 容易实现反饱和吸收, 而且它响应时间快(小于几个 ns), 限幅能量高 (开关通量低于 1J/cm²)^[15], 可对 μ s 及 ns 脉冲实现有效的光限幅作用, 对研制全光开关、宽带激光防护镜以保护探测器灵敏元及人眼具有重要意义。

此外, 实验发现含富勒烯的非线性 F-P 腔可实现光脉冲压缩, 表现出光学双稳特性^[15]; 而将含富勒烯的样品置于 Nd:YAG 激光器的谐振腔内, 发现自由运转和调 Q 激光的自锁模得到抑制。这些现象可能也归因于富勒烯的反饱和吸收, 其作用机制还有待于进一步深入研究。

3 新型光学材料

1990 年, 美国科学家 Hebard 发现: C_{60} 经一定比例掺入碱金属钾得到的 K_3C_{60} 为高温超导体, 临界温度为 18K^[16]。自此, C_{60} 的高温超导研究成为格外引人注目的领域, 现已证明 M_3C_{60} ($M = K, Rb, Cs$) 均为超导体。不久前, 美国纽约州立大学电子和光电材料中心的材料物理学家们将氯化碘卤间化和物分子掺入 C_{60} 中, 形成了临界温度为 60K 的 C_{60} 超导体, 这是迄今获得的富勒烯超导体的最高临界温度。目前人们正广泛探讨各种不同掺杂富勒烯的超导机制及其所能达到的最高临界温度。这项研究无疑将在微电子科学领域开辟广阔的应用前景。与此同时, 各种富勒烯衍生物、凝聚相富勒烯和以富勒烯合成的新型光学材料也正以其独特的物理、化学行为和潜在应用引起各国科学家的极大兴趣。

将 C_{60} 沉积于导电聚合物薄膜上可产生电光响应。这一现象最初由美国 N. S. Sariciftci

报道, 复旦大学王恭明等也对此进行了研究。 C_{60} 是很好的电子受主, 而导电聚合物为电子施主, 在光激发下, ps 时间内就可发生电荷转移^[17]。这一效应在分子信息存储与光电子器件中具有重要应用。利用这一特性可研制新型的光探测器和太阳能电池。

将富勒烯与具有电光效应的分子同时掺入导电聚合物薄膜, 可产生光折变效应^[18]。实验发现, C_{60} 掺杂导电聚合物的光导性能大大提高, 可成为目前最好的有机光导材料。由于受富勒烯吸收特性的影响, 其光导性随工作波长而变化, 因此通过合成组分的适当选择可以有效地控制材料的响应波长^[19]。同时, 这种新型有机光折变材料的电荷转移与电光效应分别由其中的两种不同成分实现, 我们可以分别进行调整以达到材料性能的优化, 这是其他光折变材料所无法比拟的优点^[20], 这项研究将在光信息存储与处理中得到重要应用。

研究非晶体材料中富勒烯的结合性能、富勒烯的旋转可能性及其对光学性质的影响是十分有趣的。Sheng Dai 等通过 Sol-gel 过程成

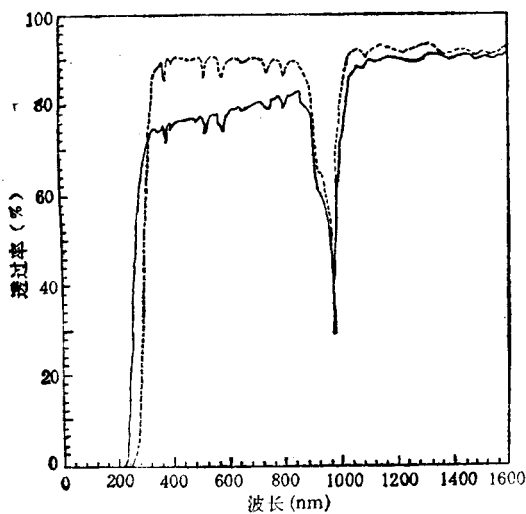


图2 1mm 厚掺富勒烯磷酸盐激光玻璃的光学透射光谱(虚线为不掺富勒烯; 实线为掺 0.01wt% 富勒烯)

功地制备出掺 C_{70} 的二氧化硅凝胶, 但 C_{60} 的掺入却十分困难^[20]。目前已开始研究掺富勒烯

光学玻璃的结构与性质。实验表明, 富勒烯的掺入使高温光学玻璃的紫外吸收边明显蓝移, 如图 2 所示。与富勒烯有机溶液类似, 插入 Nd:YAG 激光器谐振腔的掺富勒烯光学玻璃能够有效地抑制自锁模的产生。我们知道, 富勒烯具有独特的光学性质, 而玻璃基质稳定性高, 便于制成各种形状的元素, 多种光学玻璃又具有各自不同的光学性能。因此, 探索富勒烯掺杂光学玻璃的结构与特性, 不仅可以实现 C_{60} 器件的固体化, 而且在光电子技术和材料科学中有广阔的发展前景。

富勒烯的研究发展日新月异。我们相信, 随着人们对其结构特性的全面认识, 在不久的将来, 富勒烯的各种潜在应用必将在激光科学技术中得到充分展示。

参 考 文 献

- [1] X. K. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 810.
- [2] 张占祥等, 科学通报, **38**(1993), 1368.
- [3] W. J. Blau et al., *Phys. Rev. Lett.*, **67**(1991), 1423.
- [4] Z. H. Kafafi et al., *Chem. Phys. Lett.*, **188**(1992), 492.
- [5] S. R. Flom et al., *Phys. Rev. B*, **46**(1992), 15598.
- [6] Y. Wang and L. T. Cheng, *J. Phys. Chem.*, **96**(1992), 1530.
- [7] Jeffrey S. Meth, Herman Vanherzeele and Ying Wang, *Chem. Phys. Lett.*, **197**(1992), 26.
- [8] Zhanxiang Zhang et al., *Opt. Lett.*, **17**(1992), 973.
- [9] 罗挺等, 中国激光, **20**(1993), 842.
- [10] Qihuang Gong et al., *J. Appl. Phys.*, **71**(1992), 3025.
- [11] Lee W. Tutt and Alan Kost, *Nature*, **356**(1992), 225.
- [12] D. G. Mclean et al., *Opt. Lett.*, **18**(1993), 858.
- [13] B. L. Justus, Z. H. Kafafi and A. L. Huston, *Opt. Lett.*, **18**(1993), 1603.
- [14] Alan Kost et al., *Opt. Lett.*, **18**(1993), 334.
- [15] Fucheng Lin et al., *J. Appl. Phys.*, **74**(1993), 2140.
- [16] A. F. Hebard et al., *Nature*, **350**(1991), 600.
- [17] N. S. Sariciftci et al., *Science*, **258**(1992), 1474.
- [18] Yue Zhang, Yiping Cui and Paras N. Prasad, *Phys. Rev. B*, **46**(1992), 9900.
- [19] Y. Wang, *Nature*, **356**(1992), 585.
- [20] Sheng Dai et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(1992) 2865.