

文章编号: 1001-3806(2009)04-0351-04

非线性光限幅材料的研究进展

杜艳秋^{1,2}, 申作春^{2*}

(1. 黑龙江科技学院 电气与信息工程学院, 哈尔滨 150027; 2. 哈尔滨工业大学 航天学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 通过对线性、非线性以及相变激光防护材料性能的简要比较, 综合分析半导体材料、金属酞菁类化合物、C₆₀及其衍生物、无机金属团簇化合物及碳纳米管材料的光限幅特性。基于碳纳米管材料具有限幅阈值低、限幅波段宽、响应时间短等优势, 进一步论述了其在光限幅应用中的研究进展, 指出该光限幅材料在材料化及器件化方面需要更深入的探索, 以期能够更好地用于光限幅领域。

关键词: 非线性光学; 光限幅; 激光防护; 碳纳米管

中图分类号: O437 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2009.04.005

Research progress of nonlinear optical limiting materials

DU Yan-qiu^{1,2}, SHEN Zuo-chun²

(1. Department of Automatic Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China; 2. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: After comparing the linear, nonlinear, and phase transition property of laser protection materials, the optical limiting properties of semiconductor materials, metal phthalocyanine coordination (MPC) compounds, C₆₀ and its derivatives, inorganic metal cluster compounds, and carbon nanotubes were comprehensively analyzed. Because of the advantages of low optical limiting threshold value, wide optical limiting bandwidth and short response time for carbon nanotube materials, its research progress in optical limiting application was further expounded. It is pointed out that carbon nanotube optical limiting material needs the further in-depth research in the aspects of materialization and device development for better application in the optical limiting field.

Key words: nonlinear optics; optical limiting; laser protection; carbon nanotubes

引言

激光因其高方向性、高单色性、高亮度等特性一经发现就得到各国军界人员的极大关注。低能激光武器装备, 如激光测距机、激光目标指示器、激光雷达、激光制导和激光致盲武器等, 会暂时致盲人眼或干扰、破坏装备的光电传感器, 构成严重威胁, 在军事上得到广泛应用并不断发展; 高能激光武器(一般平均功率不小于20kW, 或单脉冲能量不低于30kJ)以激光束作为能量载体, 利用激光的高能量直接摧毁目标或使之失效, 其威胁的严重性不言而喻^[1]。随着激光能量的迅速提高, 波长的极大丰富, 激光对于目标的传感系统、参战人员及仪器操作人员的威胁越发严重。各军事大国

在大力发展激光武器的同时, 也重视发展抗激光干扰、致盲和破坏的激光防护技术, 致力于寻找性能优良的激光防护材料。

1 激光防护材料性能比较

理想的激光防护材料应该具有足够宽的防护带宽、足够低的输出阈值和输入阈值、对弱辐射有高的线性透射率、快的响应时间、大的破坏阈值^[2]。目前研究的防护材料按照限幅机理分类主要有线性防护材料、非线性防护材料的相变材料。上世纪六七十年代对线性防护材料的研究较多, 这类材料只对光波长敏感, 对光强不敏感, 对某一固定波长, 输出能量随输入能量增大而线性增大(见图1), 属于波长防护型材料, 对单波长激光的防护比较成熟而且简单实用, 但只能防护单一波长, 防护带宽窄, 信号接收和抗致盲不能兼顾。随着激光谱线的不断增多以及可调谐激光器的出现, 线性防护材料显得无能为力。继而出现了强度防护型材料——相变材料和非线性防护材料。目前研究的相变材料主要是 VO₂ 和 V₂O₅^[3,4], 这类相变材料

基金项目: 黑龙江科技学院引进人才启动基金资助项目(06-33)

作者简介: 杜艳秋(1978-), 女, 助教, 博士研究生, 现主要从事非线性光学、空间激光对抗技术方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: szc@hit.edu.cn

收稿日期: 2008-06-23; 收到修改稿日期: 2008-09-26

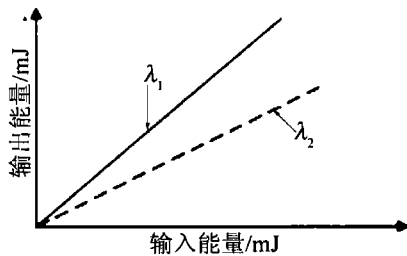


图1 线性激光防护材料的防护特性

的突出优点是当激光波长与光电传感器工作波长相同时,能兼顾接收信号与抗激光致盲两种功能,但是从金属态恢复到半导体态需要一定恢复时间,在恢复时间内,材料薄膜对红外辐射呈低透射,光电传感器不能接收信号。因此,它不能做到在强激光入射同时,照样接收信号的要求。基于光学非线性原理的非线性光限幅材料对波长和光强都敏感,对相同波长,吸收(或反射)系数与光强弱有关(见图2),对弱光吸收弱,保证

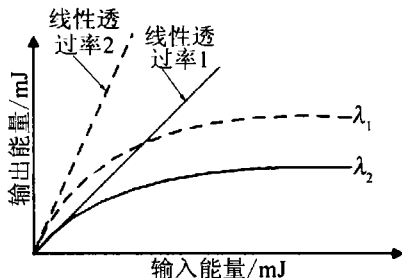


图2 非线性光限幅材料的限幅特性

了视场的足够亮度,强光下材料出现非线性光学效应吸收(或反射)强,使到达人眼和光电传感器的光强很弱,避免了激光伤害。当激光波长与光电传感器工作波长相同时,能兼顾光电传感器接收信号与抗激光致盲两种功能,在原理上可实现对宽波段连续可调谐激光的防护。基于此,人们对非线性光限幅材料开展了大量的研究。

2 非线性光限幅材料的研究进展

2.1 半导体材料

早在1969年,GEUSIC等人首次研究了Si的三光子吸收光限幅特性。此后,半导体因其大的3阶非线性系数而备受关注。半导体材料光限幅的最大优点在于器件结构简单,对应红外探测器窗口,因此对于红外探测有重要意义。但其损伤阈值较低、限幅波段窄,而且其在可见区,特别是蓝绿区的线性吸收较大。但是,半导体材料具有易材料加工、耐高温、抗老化、较长时间使用而不失光学性能等优良的化学、物理稳定性,这是随后出现的有机材料所不能比的,并且作为光限幅领域研究最早的材料,在应用技术上比较成熟。现阶段研究人员除进一步挖掘其应用潜力外,希望通过它和有机材料的复合,弥补各自不足,得到性能更为优

异的材料。

2.2 有机材料

从上世纪80年代开始,人们开始了有机非线性光限幅材料的探索研究。这类有机材料具有高度共轭的 π 电子体系,其分子在合成上的简单性和结构上的易裁剪性决定可以方便地通过设计调整分子的结构,引入不同的重金属原子或者改变取代基^[5],从而实现材料的良好非线性光学性质和理想物理性能上的完美结合。该类材料表现出强的反饱和和吸收效应,如丁二炔、噻吩、吡啶类材料、阴丹士林类化合物、金属酞菁类化合物、 C_{60} 及其衍生物等等。

其中,金属酞菁配位化合物^[6]具有高度共轭的2维平面 π 电子体系,在可见光甚至在近红外区均具有强的反饱和吸收特性,尤其在532nm波长处具有较好的限幅特性,与富勒烯相比限幅箝位值大大降低,而且响应速度快(可达皮秒量级),对宽波段可调谐高能激光武器的防护有重要意义,这类材料已有一些进入实用阶段。但重金属酞菁化合物在可见光波段存在强吸收峰,影响了可见光透过率及防护波段。并且,这类材料一般含一定的颜色而影响保护对象的自身视觉,性能不够稳定,尤其在太阳下长时间暴晒因化学变化而失效等。所以,制备各方面性能更佳的新材料是人们一直不懈努力的方向。

富勒烯 C_{60} 是由60个 π 电子组成的3维共轭体系,理论上比平面共轭体系具有更强的光限幅效应。1992年,TUTT等人报道了 C_{60} 和 C_{70} 甲苯溶液的光限幅效应的初步实验结果,指出光限幅起源于反饱和和吸收。国内研究紧随其后,哈尔滨工业大学的LI等人研究了 C_{60}/C_{70} 甲苯溶液的反饱和吸收动力学过程,并以实验验证,还分析了实现 C_{60} 反饱和吸收光限幅的条件,为光限幅器的设计提供了理论依据。此后关于 C_{60} 及其衍生物的光限幅效应的报道非常多,研究工作主要集中在测量 C_{60} 及其衍生物的甲苯、二氯化碳、二甲基甲酰胺等有机溶液的3阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 上。为了研制实用的光限幅器件,也开展了固体材料方面的研究,如富勒烯掺杂高聚物(polymethyl methacrylate, PMMA)、富勒烯渗透微孔玻璃、富勒烯衍生物的溶胶凝胶材料、富勒烯水溶胶等材料^[7]。 C_{60} 及其衍生物的非线性光学特性和光限幅效应较强,具有限幅阈值小、限幅波段宽、可见光透过率高,响应速度快的特点。强的光限幅效应多起源于激发态吸收和吸收所致热散射。目前, C_{60} 现已作为一种基准光限幅材料,研究人员主要开展 C_{60} 及其衍生物的实用化方面的研究。

2.3 无机金属团簇材料

无机金属团簇是继 C_{60} 之后出现的一种新型光限

幅材料,具有半导体和有机材料的共同优点。与半导体的相似之处在于它们都有许多重原子,这些重原子中的电子很容易被激发到激发态,产生激发态吸收,因此增强了材料的光限幅性能;与有机材料相似在于,团簇的骨架原子和周边配位体能够改变从而获得理想的结构,这样可减弱线性吸收,能够保证视场的亮度。正由于团簇结构及其重原子元素均可改变,因而其限幅性能也随之发生变化,这也为设计材料提供了帮助。无机混合金属团簇的发展极为迅速^[8],自1994年首次报道后,大约有几十种不同结构的团簇相继问世并被研究。研究对象主要集中于各种金属团簇材料的有机溶液,要想达到实用化的目的,还需要人们进一步的深入研究。目前,已有关于金属团簇化合物固态材料光限幅性能的相关报道^[9]。

2.4 碳纳米管材料

以上所提及的光限幅材料多是对532nm波长附近的激光有防护作用,与之相比较,另一种碳家族的新同素异形体——碳纳米管,不仅对532nm的可见激光具有限幅效果,对于1064nm的激光也有明显的光限幅作用,而在军事上对于1064nm激光的防护意义重大。碳纳米管材料具有光限幅阈值低、限幅光谱范围宽、响应时间短等特点,作为一种宽带防护材料^[10-11],在光限幅领域有着很好的前景,使其成为继C₆₀后的又一种理想的光限幅材料。

碳纳米管是全碳结构、纳米尺寸的管状物质。1997年,研究人员开始了碳纳米管(carbon nanotube, CNT)光学性质的研究^[12-13],从理论上分析得出碳纳米管具有较高的3阶光学非线性,为以后的实验研究打下了理论基础。1999年,CHEN^[14]等人研究了碳纳米管的电子结构和光限幅性能,发现碳纳米管的限阈阈值低于碳黑、C₆₀甲苯溶液,碳纳米管的电子结构表明其具有更低的功函、更低的电子约束能、更易激发产生等离子体。此后,对碳纳米管悬浊液的限幅效应和限幅机理的报道逐渐增多。对于其光限幅机理,多数研究者认为源于非线性散射:在强激光脉冲作用下,碳纳米管吸收光能量、迅速升温以致发生汽化和电离,形成的微等离子体迅速扩散到周围液体中,强烈散射入射光,导致输出激光能量强烈衰减,产生光限幅效应;同时,碳纳米管吸收能量后将热能传递给周围液体,并在液体中形成微气泡,这些微气泡能进一步散射入射激光,增强限幅效果^[15]。LUO等人^[16]也得到了近似的结论,认为碳纳米管悬浮液光限幅可能源于碳纳米管吸收激光能量汽化形成碳气泡,进而引起非线性散射;并且,随着入射激光能量密度的增加,在脉冲作用期间形成的碳气泡的平均半径变大,散射能量随着碳气泡

半径的增大呈非线性增加,而碳纳米管对激光的吸收基本上是线性的,从而对入射激光产生了光限幅现象。也有人认为是非线性折射所致。ZHANG等对金纳米自组多壁碳管悬浊液在532nm,1064nm下的光限幅特性进行了研究^[17],结果表明,其限幅性能优于纯的多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)、炭黑悬浊液及C₆₀,光限幅性能与入射能量密度有关,其限幅机理不同于纯的MWCNT,而是源于MWCNT的非线性散射和金纳米粒子表面等离子体感应间的共同相互作用而产生的光学散射,金纳米碳管的限幅能力好于炭黑悬浊液是因为前者的表面-体积比大于后者。

碳纳米管的巨大分子量直接导致它的不可溶解性,所以最初主要是对其悬浊液进行研究。但是,由于高浓度的悬浮液是不稳定的,而且视场较暗,实际应用意义不大。随着碳纳米管有机化学修饰研究的开展,很多研究者开始致力于可溶性碳纳米管光限幅特性的研究。研究发现,可溶性碳纳米管的光限幅效果一般弱于碳纳米管悬浮液,限幅效应可能源于非线性吸收^[18-19]。LIU等人^[20]对比研究了可溶性碳纳米管及多壁碳纳米管悬浊液、C₆₀甲苯溶液在波长为532nm、脉宽为10ns下的光限幅效应,发现可溶性碳纳米管的限幅效果弱于其它两者,限幅效应是非线性散射和非线性吸收两种机理共同作用而产生的。WU等人通过对多壁碳纳米管/聚苯乙烯或有机玻璃复合物氯仿溶液的光限幅研究提出,除非线性折射和非线性散射外,非线性吸收也在材料的光限幅中起主要作用^[21]。NIU,ZHANG等人^[22-23]研究了不同浓度、厚度的可溶性碳纳米管的光限幅特性,结果表明,在各种情况下可溶性碳纳米管对1064nm和532nm激光具有较强的光限幅特性,z扫描实验表明,非线性吸收可能是其主要的限幅机理。ZANG等人^[11]研究了可溶性多壁碳纳米管在可见光590nm~680nm波段及1064nm波长处的限幅特性,发现在可见光波段,多壁碳纳米管的非线性吸收是复合物的主要限幅机理,在1064nm处,限幅效应是非线性吸收和非线性散射共同作用的结果。

尽管可溶性碳纳米管比碳纳米管悬浊液实际应用的潜力更大,并且作为限幅材料还可以充分利用液体的“自我恢复”能力,实现重复利用,但是,由于以液体方式存在,对于实现器件化仍有一定局限。为此,ZHAN等采用溶胶-凝胶法将碳纳米管均匀分散到基质中得到碳纳米管的固体复合薄膜^[24-25]。光限幅实验显示掺杂碳纳米管的固体基质具有更好的光限幅效果,作者认为,碳纳米管在固体基质中很难形成非线性散射,其限幅机理有可能源于非线性吸收。

近几年来,关于碳纳米管光限幅效应的研究主要

集中在限幅效果和限幅机理的探讨以及推动其实用化方面。对于碳纳米管光限幅效应的理论和实验研究已经取得了很大的进展,但是由于在光限幅实验中材料参数和实验条件的不同,使实验结果比较存在很大的局限性。同时,对于碳纳米管的光限幅机理及实用化方面(即如何将碳纳米管制成真正具有实用价值的光学器件)的研究目前仍然处于探索阶段。

3 结束语

非线性光限幅材料以其自身的被动限幅优势,成为优良的激光防护材料,在一些固定波长处,如532nm和1064nm处表现出很好的光限幅效应,但是大多还处于理论和实验研究阶段,对于其器件化、实用化研究还需要进一步的深入探索。目前,最接近实用化的非线性光限幅材料主要是基于非线性吸收的反饱和材料,如 C_{60} 、酞菁材料等,但是,这些材料由于热性能差、硬度低等缺点,限制了其实际应用。为此,在进行器件化、实用化研究时,需将光限幅材料与高分子材料复合形成复合物使其材料化,如 C_{60} /PMMA复合物及最近报道的金属团簇/PMMA复合物等。碳纳米管材料对多个波段均表现出优良的限幅性能,对其材料化研究(碳纳米管固体复合薄膜)已有报道,有望制作成宽带光限幅起器件。目前,应进一步开展材料化方面的研究,推动其器件化、实用化的快速实现,以期使各项防护指标达到实用要求,实现利用非线性光限幅材料制成的宽带、快速、高透的光限幅器件进行激光防护的目标。

参 考 文 献

- [1] WANG Q, FAN J R. The view of anti-laser blinding technique of infrared-guided weapon [J]. Modern Defence Technology, 2001, 29(6):47-50 (in Chinese).
- [2] ZHA Z Zh, WANG Q. New progress of laser protection technology [J]. Laser Technology, 1997, 21(4):246-250 (in Chinese).
- [3] TIAN X S, LIU J Ch, ZHANG Y D, *et al.* Appealing component changes and optical properties of VO_2 thin films [J]. Laser Technology, 2005, 29(3):332-336 (in Chinese).
- [4] LUO Y Q, WANG W P, LUO F. Study on the application of vanadium pentoxide thin films in continuous laser protection [J]. Applied Laser, 2005, 25(6):381-383 (in Chinese).
- [5] ZHANG P F, XU Y M, ZHENG F T, *et al.* The nonlinear optical properties of a novel organo-metallics compound [J]. Laser Technology, 2006, 30(2):155-157 (in Chinese).
- [6] MATHEWS S J, CHAITANYA K S, GIRIBABU L, *et al.* Large third-order optical nonlinearity and optical limiting in symmetric and unsymmetrical phthalocyanines studied using z-scan [J]. Opt Commun, 2007, 280(1):206-212.
- [7] WANG P, ZHANG W J, HAN Y N, *et al.* Reverse saturable absorption and optical limiting of the C_{60} sol [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 1998, 15(4):390-395 (in Chinese).
- [8] QU Sh L, SONG Y L, ZHAO X L, *et al.* The structures and optical limiting performances of metal cluster compounds [J]. Laser Technology, 2001, 25(3):166-169 (in Chinese).
- [9] ZHANG W, JIAO W Y, SHI G, *et al.* The non-linear optical properties of the planar metal cluster $[MoS_4Cu_4I_2(py)_6]$ doped in PMMA [J]. Optical Materials, 2008, 31(2):218-222.
- [10] LIU L Q, ZHANG Sh, HU T J, *et al.* Solubilized multi-walled carbon nanotubes with broadband optical limiting effect [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 359(3/4):191-195.
- [11] ZANG L Y, LIU Ch L, LI Q Sh, *et al.* Broadband optical limiting performance of polymer-wrapped carbon nanotubes in the orange-NIR region [J]. Opt Commun, 2006, 265(1):354-358.
- [12] XIE R H, JIANG J. Nonlinear optical properties of armchair nanotube [J]. A P L, 1997, 71(8):1029-1031.
- [13] MARGULIS V A, SIZIKOVA T A. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes [J]. Physica, 1998, B245(2):173-189.
- [14] CHEN P, WU X, SUN X, *et al.* Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes [J]. Phys Rev Lett, 1999, 82(12):2548-2551.
- [15] WANG Q, QIN Y J, ZHU Y J, *et al.* Optical limiting performances of multi-walled carbon nanotubes and $[C_{60}]$ fullerenes [J]. Chemical Physics Letters, 2008, 457(1/3):159-162.
- [16] LUO Y Q, WANG W P, LI J F. Investigation of an optical limiting mechanism in carbon nanotube suspension [J]. Laser Technology, 2007, 31(1):44-46 (in Chinese).
- [17] ZHANG Y D, ZHANG Y J, YUANG P, *et al.* Optical limiting behavior of nano-gold self-assembled multi-wall carbon nanotube [J]. Chinese Optics Letters, 2005, 3(5):292-294.
- [18] RIGGS J E, WALKER D B, CARROLL D L, *et al.* Optical limiting properties of suspended and solubilized carbon nanotubes [J]. J Phys Chem, 2000, B104(30):7071-7076.
- [19] LI Ch, LIU Ch L, LI F Sh, *et al.* Optical limiting performance of two soluble multi-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 380(1/2):201-205.
- [20] LIU L Q, ZHANG Sh, QIN Y J, *et al.* Solvent effects of optical limiting properties of carbon nanotubes [J]. Synthetic Metals, 2003, 135/136:853-854.
- [21] WU H X, QIU X Q, CAO W M, *et al.* Polymer-wrapped multiwalled carbon nanotubes synthesized via microwave-assisted in situ emulsion polymerization and their optical limiting properties [J]. Carbon, 2007, 45(15):2866-2872.
- [22] NIU Y Q, ZHANG P, HE Ch J, *et al.* Investigation of solubilized carbon nanotubes in optical limitation [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(8):3661-3664 (in Chinese).
- [23] ZHANG P, NIU Y Q, HE Ch J, *et al.* z-scan experiment on soluble carbon nanotubes [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(6):2730-2734 (in Chinese).
- [24] ZHAN H B, CHEN W Zh, WANG M Q, *et al.* Optical limiting effects of multi-walled carbon nanotubes suspension and silica xerogel composite [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 382(3/4):313-317.
- [25] ZHAN H B, ZHENG Ch, CHEN W Zh, *et al.* Characterization and nonlinear optical property of a multi-walled carbon nanotube/silica xerogel composite [J]. Chemical Physics Letters, 2005, 411(4/6):373-377.