

一种侧链共轭聚噻吩衍生物薄膜的三阶非线性光学响应*

高 潮^{1,2)†} 肖 奇¹⁾ 邱少君¹⁾ 侯超奇²⁾ 许培培¹⁾ 刘建群¹⁾

1) 西安近代化学研究所, 西安 710065)

2) 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学与光子技术国家重点实验室, 西安 710119)

(2008 年 7 月 25 日收到, 2008 年 10 月 20 日收到修改稿)

合成了一种侧链共轭的聚噻吩衍生物聚 3-(5'-辛基-噻吩乙烯基)噻吩 (POTVTh), 并通过溶液旋涂制备了聚合物薄膜. 吸收光谱显示该聚合物薄膜具有较小的禁带宽度和宽的光谱响应. 采用 Z 扫描技术在 800 nm 下用飞秒激光器研究了该聚合物薄膜的三阶非线性光学特性, 非线性吸收系数为 5.63×10^{-7} cm/W, 非线性折射率为 -6.38×10^{-11} cm²/W, 三阶非线性极化率为 4.21×10^{-9} esu, 比侧链未共轭的共轭聚合物材料大一到两个数量级, 说明该聚合物具有良好的三阶非线性光学特性.

关键词: 聚噻吩衍生物, 侧链共轭, 三阶非线性极化率, 非线性折射率

PACC: 7865T, 4270J, 4265

1. 引 言

具有大 π 共轭体系的共轭聚合物具有良好的光电特性, 如电致发光^[1,2]、光电转换^[3]、电荷传输以及非线性光学性能^[4]等. 其中聚噻吩衍生物由于高电荷迁移率、高掺杂稳定性和热稳定性等优点^[5]而受到了广泛研究. 特别是在光伏电池领域, 通过设计叠层器件结构聚噻吩衍生物 P3HT 与 PCBM 的本体异质结光伏电池已经获得了高达 6.5% 的转换效率^[6].

研究表明, 侧链共轭的聚噻吩衍生物具有扩展的吸收光谱以及小的禁带宽度, 并且在本体异质结光伏电池中已经获得了 3.18% 的转换效率^[7,8]. 但是迄今为止, 针对这类侧链共轭聚噻吩材料的研究集中于光伏特性、发光特性以及载流子传输特性等, 对其三阶非线性光学性能的研究则较少. 该类侧链共轭的聚合物材料拥有扩展的 π 共轭体系和宽广的吸收光谱, 因此具有小的禁带宽度, 理论上应该具有较大的三阶非线性响应. 本文合成了一种侧链共轭的聚噻吩衍生物聚 3-(5'-辛基-噻吩乙烯基)噻吩

(POTVTh), 采用 Z 扫描装置, 利用飞秒激光器在 800 nm 处, 对其薄膜的三阶非线性光学性能进行了研究.

2. 实验部分

2.1. 实验仪器与设备

紫外可见吸收光谱在 Unico 的 UV-2000 型紫外可见分光光度计上进行; 核磁共振氢谱在 Bruker Advance 500 MHz 上进行, 氘代氯仿为溶剂, TMS 内标; 红外光谱在 Nicolet 170SX 傅里叶变换红外光谱仪上进行; KBr 压片; 薄膜制备采用中国科学院微电子研究所的 KW-4A 型台式匀胶机进行; 分子量通过 PL-GPS 50 凝胶色谱仪进行测试, 聚苯乙烯为标准, 四氢呋喃为溶剂.

2.2. 聚合物合成及结构

POTVTh 的合成按照文献 9 报道的步骤进行, 具体的合成步骤见图 1.

* 国家自然科学基金(批准号: 60578039), 陕西省工业攻关计划(批准号: 2007K06-06), 中国博士后科学基金(批准号: 20070421134)以及西安近代化学研究所开发基金资助的课题.

† E-mail: chaogao74@gmail.com

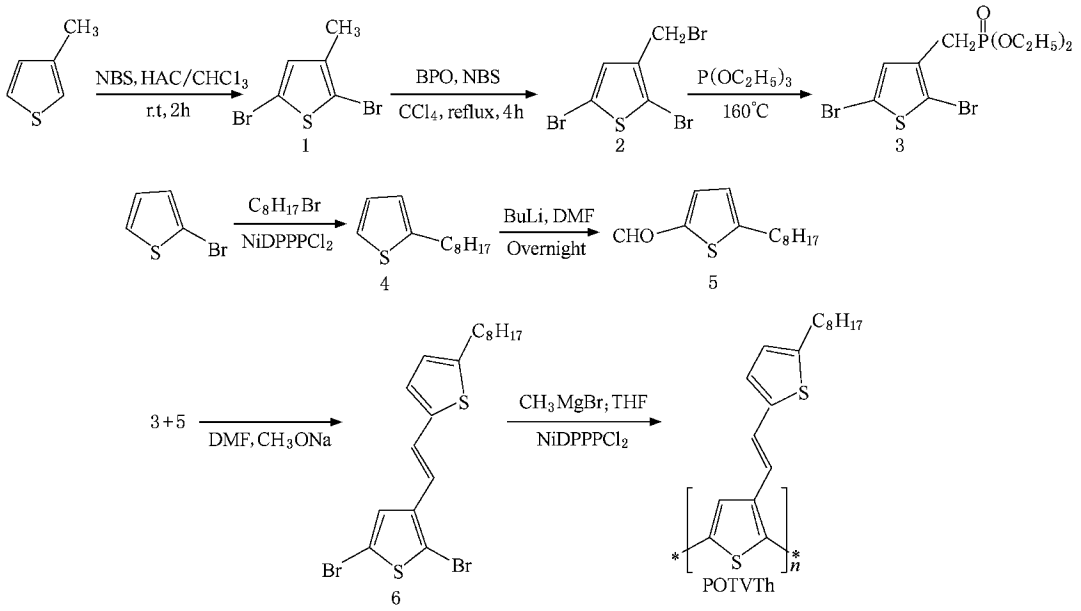


图 1 POTVTh 的合成步骤

POTVTh $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, ppm, CDCl_3) δ : 6.1—7.16 (m, 5H), 2.73 (d, 2H), 1.69 (t, 2H), 1.23 (m, 10H), 0.84 (t, 3H). FTIR: 2925, 2853, 1619, 1468, 1358, 1200, 1005, 942, 816, 792, 469 cm^{-1} . 凝胶色谱测得的分子量 $M_n = 13802$, $M_w = 33635$, $\text{PDI} = 2.44$.

2.3. 薄膜制备

将 POTVTh 溶解在三氯甲烷中配置成浓度为 20 mg/mL 的溶液,以石英玻璃为基质,在匀胶机上旋转成膜,厚度经台阶仪测试为 500 nm. 退火处理在真空烘箱中进行,氮气氛下 120°C 进行 30min.

2.4. Z 扫描装置

三阶非线性光学性能测试通过标准的 Z 扫描装置来进行(见图 2). 激光输出采用 Spectra-Physics 的钛宝石激光器,脉冲宽度 120 fs,工作频率 10 Hz,中心波长 800 nm;能量输出采用带有两个 RJP-735 40 Hz 腔体热电探头的 RJ-7620 采集;电位移台采用北京卓立汉光的 SC300 进行.

当激光束与介质发生非线性相互作用时,介质的非线性作用会引起光束附加的自聚焦或自散焦,从而使得高斯光束的远场光斑大小变化.图 2 中高斯光束经分束镜分成两束,分别为反射光(参考光)和透射光(作用光).参考光直接进入探测器 D_1 ,作用光经短焦透镜聚焦,通过远场光阑 A,进入探测器

D_2 . 保持输入光强不变,介质放在透镜焦点附近,并可沿着 Z 轴(光束传播方向)前后移动.实验中通过测量透过率(D_2/D_1)随着介质相对于透镜焦点前后不同位置 Z 的变化便可得归一化透过率曲线.

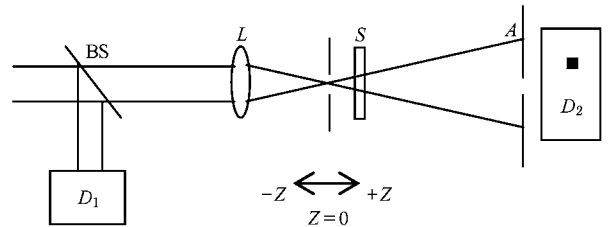


图 2 实验中所采用的 Z 扫描装置图

3. 结果与讨论

3.1. 紫外—可见吸收光谱

图 3 给出了 POTVTh 溶液以及薄膜的紫外—可见吸收光谱,数据经归一化处理.由图可见,溶液中的聚合物与典型的聚(3-己基)噻吩(P3HT)相比吸收边发生了红移,这是由于材料的侧链共轭程度增加所致.聚合物薄膜最大吸收波长(λ_{max})位于 549 nm,相对于溶液 517 nm 的 λ_{max} 发生了比较明显的红移,且吸收边从溶液的 668 nm 红移到薄膜的 681 nm(见图 3 中插图).这说明固态的 POTVTh 具有比溶液态

POTVTh 更高的规整度和共轭程度,这由于两者的聚集态形式差异所致^[10].另外,值得注意的是薄膜中归属于聚合物主链 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 549 nm 吸收峰强度相比溶液有了比较明显的增加,并且经过 120°C 退火处理后,该吸收峰的面积更为增强,吸收边更为红移,这些都说明退火处理对 POTVTh 薄膜主链共轭程度提高有益.

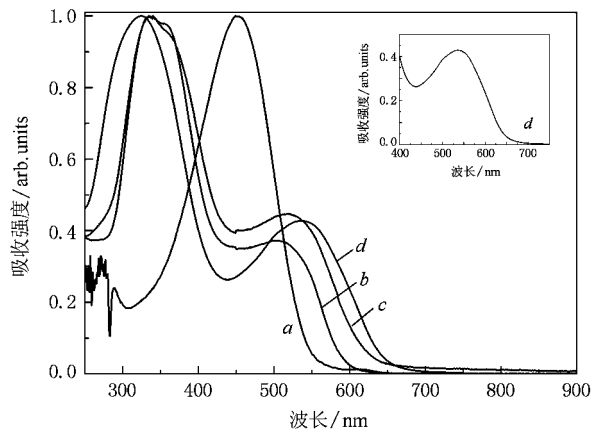


图3 紫外—可见吸收光谱(曲线 *a, b, c, d* 分别为 P3HT 的氯仿溶液, POTVTh 氯仿溶液, POTVTh 未退火薄膜, POTVTh 退火薄膜)

值得注意的是,文献^[9]报道退火后 POTVTh 薄膜的吸收边可以红移至 700 nm,本研究的红移并没有这么充分,可能是由于分子量差异以及退火过程不同所致.

3.2. 聚合物 POTVTh 薄膜的禁带宽度

共轭聚合物的禁带宽度可以通过多种方法来确定,如吸收边法、算法以及循环伏安法.理论表明,对于共轭聚合物这种直接带隙材料,薄膜的光学禁带宽度 E_g 同入射光子能量存在的关系^[11,12]为

$$(ah\nu)^2 \propto (h\nu - E_g), \quad (1)$$

其中 α 为薄膜材料的线性吸收系数,由 Bouguer-Lamber 公式按照(2)式得到:

$$\alpha = -\ln T/d, \quad (2)$$

式中 d 为薄膜厚度, T 为透射率.以 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系作图,通过线性拟合,直线在横轴上的截距就是材料的光学禁带宽度(E_g).根据图 4 计算,聚合物 POTVTh 薄膜的禁带宽度 $E_g = 1.82$ eV,比文献^[9]报道的采用循环伏安法测试的 E_g 值大 0.05 eV.

3.3. 三阶非线性光学效应

材料的三阶非线性光学特性一般用三阶非线性

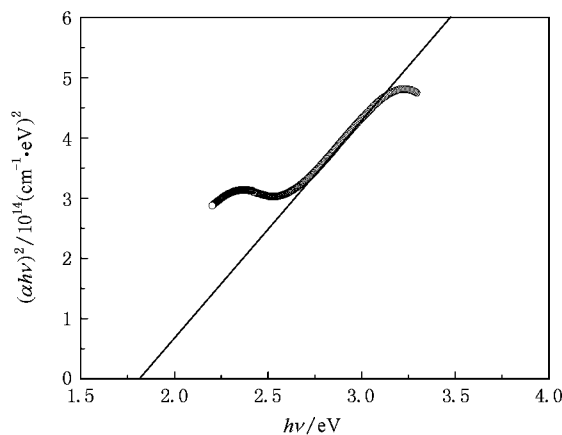


图4 POTVTh 薄膜的 $(ah\nu)^2-h\nu$ 关系

极化率($\chi^{(3)}$)来表示,在激光的作用下,非线性光学介质中不仅产生线性吸收和折射现象,同时还产生非线性折射和非线性吸收,因此衡量非线性光学材料非线性性能很重要的两个参数就是非线性折射率(n_2)和非线性吸收系数(β).

对于 Z 扫描技术,非线性吸收系数 β 通过对归一化的开孔透过率曲线按照下式进行拟合:

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

式中 $q_0(z) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} (1 + z^2/z_0^2)$, $I_0(t)$ 为焦点处的能流密度, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha d})/\alpha$ 为样品的有效厚度, d 为样品厚度, $z_0 = k\omega_0^2/2$ 为高斯光束的衍射常数,其中 ω_0 为束腰半径, z 为样品的位置.

同样根据归一化闭孔透过率曲线形状和波峰波谷透过率差,便可确定非线性折射率的符号和大小.在存在非线性吸收时,将归一化闭孔透过率曲线除以归一化开孔透过率曲线可得到纯的非线性折射率.

非线性折射率由下式计算:

$$n_2 (m^2/W) = \frac{\lambda \Delta T_{p-v}}{0.812\pi(1-S)^{2.5} I_0 L_{\text{eff}}}, \quad (4)$$

ΔT_{p-v} 为拟合曲线峰谷差值,由测量数据提供; λ 为抽运波长 800 nm; n_0 为样品的线性折射率; S 为小孔光阑线性透光率, $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$; r_a 为小孔光阑半径; ω_a 为光阑处激光光斑半径; c 为光速, ϵ_0 为真空中的介电常数, I_0 为焦点处光强, $I_0 = E/\pi\omega_0^2\Delta t$.

非线性光学材料的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)} + i\text{Im}\chi^{(3)}$, 其中 $\text{Re}\chi^{(3)}$ 和 $\text{Im}\chi^{(3)}$ 分别为三阶非线性极化率的实部和虚部,由(5)式计算:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) &= 10^{-4} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} n_2 \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{W}} \right), \\ \operatorname{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) &= 10^{-2} \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \beta \left(\frac{\text{cm}}{\text{W}} \right). \end{aligned} \quad (5)$$

对于四氢呋喃溶液而言,聚合物的非线性极化率由下式计算:

$$\begin{aligned} \chi^{(3)} &= N\chi_{\text{poly}}^{(3)} + (1 - N)\chi_{\text{THF}}^{(3)} \\ &= N(\chi_{\text{poly}}^{(3)} - \chi_{\text{THF}}^{(3)}) + \chi_{\text{THF}}^{(3)}. \end{aligned} \quad (6)$$

图 5(a)和(b)给出了 POTVTh 在四氢呋喃溶液中的开孔、闭孔的归一化透过率曲线,由图可见, POTVTh 开口归一化透过率曲线前峰后谷,说明其具有为负的非线性折射率.从图中可见峰被压缩,谷得到增强,说明 POTVTh 具有非线性吸收.非线性吸收系数由(3)式对开孔曲线进行拟合可得为 $\beta_{\text{solution}} = 4.13 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$,根据(5)式计算可得 $\operatorname{Im}\chi^{(3)} =$

$1.42 \times 10^{-10} \text{ esu}$.图 5(c)给出闭孔除以开孔的透过率曲线,根据(4)式结合(6)式溶液中聚合物非线性效应的计算公式,可以计算出 POTVTh 的非线性折射率 $n_2 = -7.04 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ 根据(5)式计算得到三阶非线性极化率的实部 $\operatorname{Re}\chi^{(3)} = -3.81 \times 10^{-10} \text{ esu}$.因此总的三阶非线性极化率为 $4.07 \times 10^{-10} \text{ esu}$.

薄膜的归一化透过率曲线见图 6,可见,与溶液相比,开孔透过率开口向下,说明薄膜存在饱和吸收,这是由于薄膜的吸收光谱相对于溶液发生了红移,探测波长接近于薄膜的吸收边的缘故.根据与溶液相同的计算过程,可得 $\beta_{\text{film}} = 5.63 \times 10^{-7} \text{ cm/W}$ 根据(5)式进行计算可得 $\operatorname{Im}\chi^{(3)} = 2.41 \times 10^{-10} \text{ esu}$.同样可得 $n_2 = -6.38 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$,进而根据(5)式计算得到三阶非线性极化率的实部 $\chi_{\text{Re}}^{(3)} = -4.31 \times 10^{-9} \text{ esu}$,总的三阶非线性极化率为 $4.32 \times 10^{-9} \text{ esu}$.

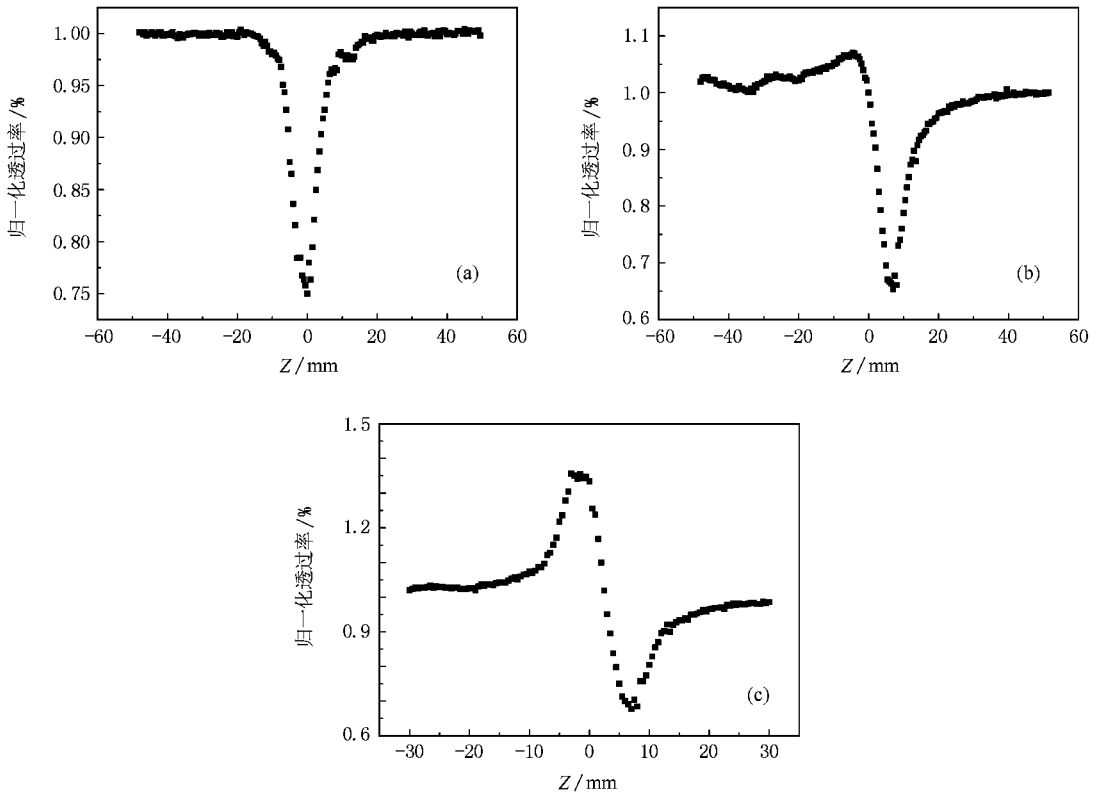


图 5 POTVTh 溶液的归一化透过率曲线 (a)开孔 (b)闭孔 (c)闭孔/开孔

POTVTh 薄膜的三阶非线性极化率在 10^{-9} esu 数量级,比文献中报道的常见的聚噻吩衍生物 P3HT 薄膜^[13]以及聚(3-癸基)噻吩薄膜(P3DT)^[14]大 2—3 个数量级,也比文献中报道的其他类型的共轭聚合物如烷氧基取代的聚对苯乙炔^[15,16](10^{-10} esu 量级)等的三阶非线性极化率高一个数量级,可见侧链共

轭聚合物 POTVTh 具有很强的三阶非线性光学响应.

根据 Sauteret 关于共轭聚合物体系的一维导电模型^[17](7)式,分子的二阶分子超极化率与禁带宽度六次方的倒数成正比,由于 POTVTh 的禁带宽度为 1.82 eV,远小于未侧链共轭的共轭聚合物材

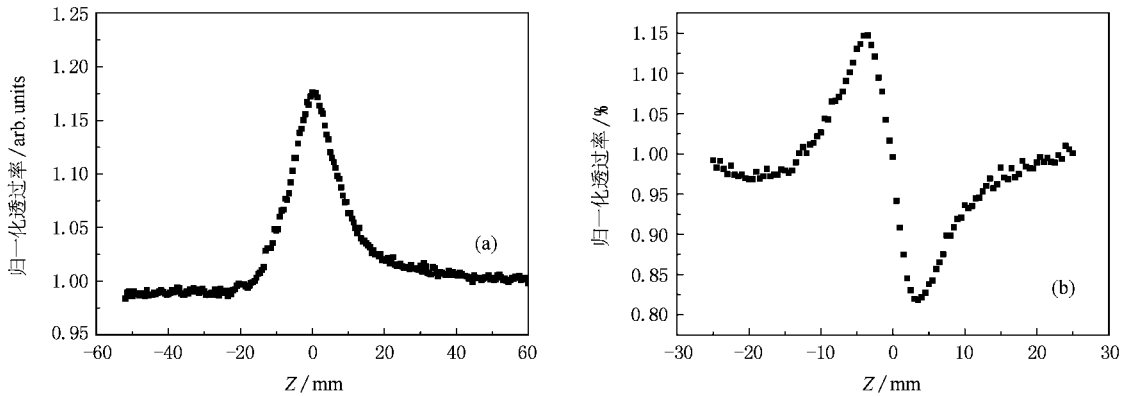


图6 POTVTh 薄膜的归一化透过率曲线 (a)开孔 (b)闭孔/开孔

料 π 电子在外电磁场作用下容易发生电子跃迁, 电子电荷畸变容易发生, 激发态也越容易生成, 因此具有非常好的三阶非线性光学特性.

$$\gamma_{\text{三}} \propto (e^{10}/\sigma \chi a_0/d)(1/E_g^6). \quad (7)$$

4. 结 论

制备了一种具有良好溶解性和成膜性能的侧链共轭聚噻吩衍生物 POTVTh, 并对其结构进行了表

征. 紫外可见吸收光谱表明该聚合物具有较宽的吸收范围, 根据薄膜透过率计算得到的禁带宽度为 1.82 eV, 表明 POTVTh 具有较窄的能隙. 利用 Z 扫描技术, 在 800 nm 飞秒激光作用下对 POTVTh 薄膜的非线性光学特性进行了研究, 非线性吸收系数为 5.63×10^{-7} cm/W, 非线性折射率为 -6.38×10^{-11} cm²/W, 三阶非线性极化率为 4.32×10^{-9} esu, 比侧链未共轭的聚噻吩衍生物大一到两个数量级, 说明该类聚合物具有良好的三阶非线性光学特性.

- [1] Yoon C B, Shim H K 2000 *Synthetic Metals* **111** 469
- [2] Fan S, Sun M, Chen Z, Luo J, Hou Q, Peng J, Yang H, Zhang D, Li F, Cao Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 6113
- [3] Kohshin T, Takayoshi I, Takahiro Y, Teruhisa K, Kazuhiko M 2001 *Synthetic Metals Organic* **123** 91
- [4] Yi W H, Xu Y L, Feng W, Wu H C, Gao C 2006 *Acta Phys. Sin* **55** 3736 (in Chinese) [易文辉、徐友龙、封伟、吴洪才、高潮 2006 物理学报 **55** 3736]
- [5] Tan Z, Hou J, He Y, Zhou E, Yang C, Li Y F 2007 *Macromolecules* **40** 1868
- [6] Kim J Y, Lee K, Coates N E, Moses D, Nguyen T Q, Dante M, Heeger A 2007 *Science* **317** 222
- [7] Hou J H, Tan Z, Li Y F 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4911
- [8] Zhou E, Tan Z, Yang Y, Huo L J, Zou Y P, Yang C H, Li Y F 2007 *Macromolecules* **40** 1831
- [9] Hou J H, Yang C H, Chang H, Li Y F 2006 *Chem. Commun* **8** 871
- [10] Yoshino K, Nakajima S, Sugimoto R 1987 *Japanese Journal of Applied Physics* **26** L1038
- [11] Das A, Dhara S, Patnaik A 1999 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **149** 53
- [12] Callaway J 1976 *Quantum Theory of Solid State* **25** 236
- [13] Kishida H, Hirota K, Wakabayashi T, Okamoto H 2005 *Appl Phys Lett* **87** 121902
- [14] Dong Y, Lu J, Yan F, Xu Q 2009 polymer composites doi 10.1002/pc.20604
- [15] Cassano T, Tommasi R, Ferrara M, Babudri F, Farinola G M, Naso F 2001 *Chemical Physics* **272** 111
- [16] Ronchi A, Cassano T, Tommasi R, Babudri F, Cardone A, Farinola G M, Naso F 2003 *Synthetic Metals* **139** 831
- [17] Sauteret C, Hermann J P, Frey R 1976 *Phys. Rev. Lett.* **36** 956

The third-order nonlinear optical properties of a side-chain conjugated polythiophene film ^{*}

Gao Chao^{1,2)†} Xiao Qi¹⁾ Qiu Shao-Jun¹⁾ Hou Chao-Qi²⁾ Xu Pei-Pei¹⁾ Liu Jian-Qun¹⁾

1) (Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

2) (State Key Laboratory of Transient Optics and Photonics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, China)

(Received 25 July 2008; revised manuscript received 20 October 2008)

Abstract

A novel side-chain conjugated polythiophene derivative poly[3-(5'-octyl-thienylene-vinyl)-thiophene] (POTVTh) was synthesized. The polymer films showed a broad absorption band and a narrow bandgap of about 1.82 eV. The third order nonlinear optical properties of the film were measured by *Z*-scan technique at 800 nm, which showed the nonlinear absorption coefficient, the nonlinear optical refractive index and third order nonlinear optical susceptibility as 5.63×10^{-7} cm/W, -6.38×10^{-11} cm²/W and 4.32×10^{-9} esu, respectively. The results are one to two orders of magnitude larger than those of normal conjugated polymers without conjugated side-chain, indicating the good nonlinear optical properties of the polymer.

Keywords: polythiophene derivative, side-chain conjugated polymers, third order nonlinear optical susceptibility, nonlinear optical refractive index

PACC: 7865T, 4270J, 4265

^{*} Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60578039), the Program for Tackling Key Industrial Problems of Shaanxi Province (Grant No. 2007K06-06), Chinese Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20070421134) and the Innovation Program of Xi'an Modern Chemistry Research Institute.

[†] E-mail: chaogao74@gmail.com