

# 单光束扫描法测量掺染料硫堇(Thionine) 有机改性凝胶材料的光学非线性折射率

吴 云 胡丽丽 姜中宏  
(中国科学院上海光机所 上海 201800)

林位株 魏 雄 谢仲辉  
(中山大学物理系 广州 510275)

**提要** 用溶胶凝胶法制备了掺染料硫堇(Thionine)的有机改性凝胶材料,利用单光束扫描法(Z-scan)测试样品的光学非线性折射率,获得的  $n_2$  值约为  $4 \times 10^{-7}$  esu,对实验结果的分析表明,材料的非线性折射来源于有机染料的离域  $\pi$  电子效应。

**关键词** 光学非线性,单光束扫描,有机改性硅凝胶

## 1 引 言

高功率激光系统的发展使得非线性光学材料日益受到重视,材料的不同非线性光学性质已在光双稳器件、光开关、光调制器、存储器等方面得到应用<sup>[1]</sup>。有机染料由于特殊分子结构,其  $\pi$  电子共扼体系往往具有很大的三阶非线性响应,但毒性及液态工作方式在很大程度上限制了其应用价值;Tompkin 等人<sup>[2]</sup>将有机染料掺入低熔点玻璃中获得极高的非线性响应 ( $\chi^{(3)} \sim 0.1$  esu)。但低熔点玻璃熔制工艺复杂,并且熔炼温度仍然超过很多染料的分解温度,制备过程中常有染料的挥发和分解发生,成本较高。用溶胶凝胶法合成的凝胶材料尤其是有机改性硅凝胶(ORMOSIL)作为染料基质,具有合成温度低、均匀性好、机械加工性优良等特点,它提供了良好的固态染料环境,在相对封闭系统中凝胶材料很好地保持了染料特性,因此在非线性光学、固态可调谐激光器等有着广泛的应用前景<sup>[3]</sup>。

测试三阶非线性极化率方法有很多种,如简并四波混频(DFWM)、近简并三波混频、椭圆偏转法<sup>[4]</sup>等等,近年来单光束扫描法(Z-scan)测试有较多报道。因为它灵敏度较高,同时根据透过率曲线可以容易地推算出  $n_2$  值的大小和正负性<sup>[5]</sup>。

本文报道一种具有良好机械加工性能的有机改性凝胶基质,掺杂染料硫堇(Thionine)后利用单光束扫描测试其非线性折射率,结果表明这是一种很有发展前途的非线性材料。

## 2 材料制备

染料硫堇(Thionine)是一种噻嗪染料,具有氮桥杂环,其结构式如图 1 所示。

作为一种重要的激光染料,硫堇有较好的化学稳定性。由于 Acridine 类染料具有极高的三阶非线性响应<sup>[2]</sup>,而硫堇有类似 Acridine 环的异环结构,我们选择它作为掺杂染料进行研究。

本文选用的基质材料是用溶胶凝胶法合成的含钛的 ORMOSIL 体,是在对比  $TiO_2$ -MMA-ORMOSIL,  $SiO_2$ -MMA-ORMOSIL 及  $B_2O_3$ -MMA-ORMOSIL 三种基质的基础上加以确定的。其中含钛 ORMOSIL 体具有更加理想的柔韧性和加工性能,同时由于  $TiO_2$  线性折射率较高,对三阶非线性响应来说也是有帮助的。



图 1 染料硫堇的分子示意图

Fig. 1 Molecular formula of Thionine dye

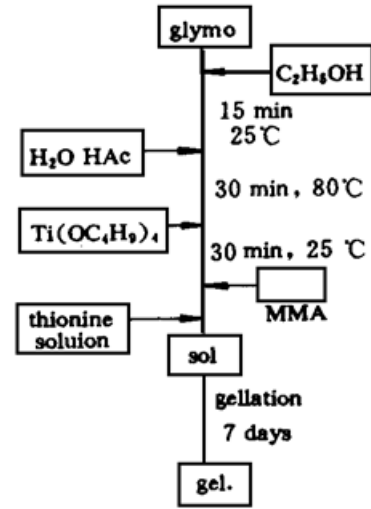


图 2 溶胶-凝胶法制备掺染料有机复合改性体的工艺流程

Fig. 2 Schematic representation of the sol-gel process to prepare ORMOSIL doped with Thionine

实验原料采用分析纯的正钛酸丁酯( $Ti(OC_4H_9)_4$ )、无水乙醇、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、有机改性体  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(Glymo)及去离子水和催化剂乙酸(HAC);它们的配比分别为 1·1·1·2·2·0.1(摩尔比),由于钛酸丁酯水解较快而有机改性体 Glymo 水解较慢,为获取均匀的溶胶需要采用一定措施调整二者的水解速率,具体制备过程参见图 2。

在得到均匀溶胶液后加入硫堇染料的无水乙醇液,染料在溶胶中的名义浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L。最后得到的溶胶液密封后在  $50^\circ C$  烘箱内存放,约一周后发生胶凝,得干胶样品。

样品经磨制抛光到厚度为 2 mm,由 PE Lambda UV/VIS/NIR 紫外-可见-近红外光谱仪测试其吸收谱。用单光束扫描法测试非线性折射率  $n_2$ 。

### 3 单光束扫描(Z-scan)装置及方法

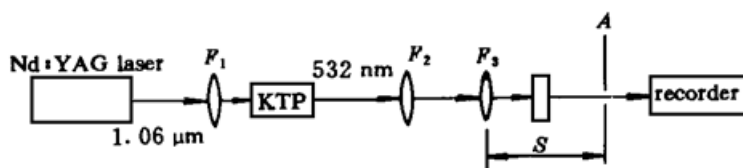


图 3 Z 扫描法测试  $n_2$  实验装置,其中  $F_1, F_2, F_3$  分别为焦距为 6 cm, 20 cm, 10 cm 的透镜

Fig. 3 Z-scan experimental apparatus to measure  $n_2$ , where  $F_1, F_2,$  and  $F_3$  are lenses with  $f = 6$  cm, 20 cm, and 10 cm, respectively

单光束扫描法是 Mansoor 等人于 1989 年报道的<sup>[6]</sup>,它是一种基于光畸变测量原理的纵向扫描测量材料的非线性折射率的方法。图 3 是 Z-scan 法测量三阶非线性光学系数  $n_2$  的装置图。我们采用机械调 Q 和经 KTP 晶体倍频的 Nd·YAG 激光器的准高斯型调 Q 脉冲激光束作为光源,激光波长为 532 nm,调 Q 频率为 7 kHz,光阑半径  $r_a$  为 1 mm,束腰至接受面距离 Z 为 41

cm, 接受面处光斑半径  $w_a$  为 3 mm。

通过测量样品在光传播方向扫描时远场接受面处的透过率变化情况, 可以推算出样品的非线性折射率  $n_2$  的数值。

## 4 结果与讨论

样品  $S$  由焦点内向焦点及焦点外扫描过程中, 记录下样品在不同位置  $z$  处的透过率  $T(z)$ , 如图 4 所示。由此得到透过峰  $T_p$  和谷  $T_v$  的差为<sup>[5]</sup>

$$\Delta T \approx 0.406(1 - S)^{0.25} \Delta \mathcal{Q}$$

$$\Delta \mathcal{Q} = kn_2 I_0 L_{\text{eff}}$$

$$n_2 = \Delta T / 0.406(1 - S)^{0.25} k I_0 L_{\text{eff}}$$

光阑  $A$  处透过率

$$S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2) \approx 0.199$$

$$I_0 = I/\pi w_0^2 \approx 0.51 \text{ GW/m}^2$$

$w_0$  为束腰半径, 计算近似式为  $w_0 = \lambda Z/\pi w_a \approx 23.143 \mu\text{m}$ ; 线性吸收情况如下

$$L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$$

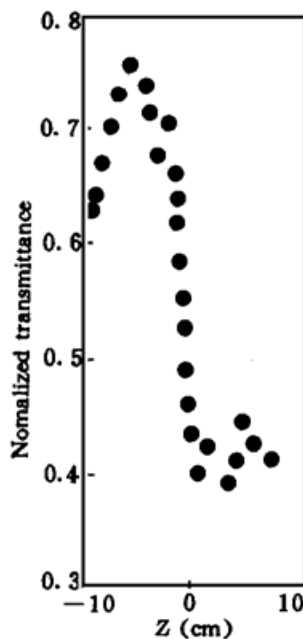


图 4 2 mm 厚掺杂样品的  $Z$  扫描测试结果

Fig. 4 Measured  $Z$ -scan result of Thionine doped ORMOSIL of 2 mm thick

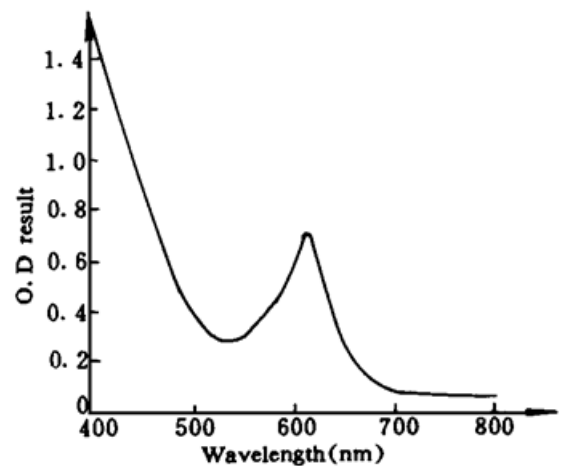


图 5 2 mm 厚掺杂样品的吸收谱

Fig. 5 Absorption spectrum of Thionine doped ORMOSIL of 2 mm thick

根据样品吸收谱(图 5),  $\alpha_0 = 3.22 \text{ cm}^{-1}$  (532 nm); 从图 4 的透过率曲线来看样品  $S$  从  $-z$  到  $+z$  扫描过程中先出现一个透过峰再出现一个透过率极小值, 表明材料具有负的非线性折射率, 透过率峰谷差  $\Delta T \approx 0.376$ 。由以上数据可得样品的非线性折射率  $n_2 \approx -3.96 \times 10^{-7} \text{ esu}$ 。对照 532 nm 下  $\text{CS}_2$  的  $n_2$  值 ( $1.2 \times 10^{-11} \text{ esu}$ ), 样品具有较大的三阶非线性响应。

去掉远场光阑后纵向扫描对非线性折射率不敏感, 而对非线性吸收灵敏。经测量发现样品的透过率曲线在扫描过程中无明显变化, 表明该材料在 532 nm 波长非线性吸收系数很小, 不具有饱和吸收和多光子吸收特性。

参照图 4 吸收光谱, 材料的吸收峰在 615 nm, 而实验用波长为 532 nm 光源作为激发光, 所以得到的光学非线性效应是近共振型的, 实验中激光脉宽为 100 ps, 远小于 10 ns, 因此非线性折射率主要来源于纯粹电子过程和振动过程<sup>[7]</sup>, 电致伸缩过程和热过程由于响应时间较慢而可以忽略。从图 1 中染料硫堇的分子式可以看出其苯环  $\pi$  电子均发生离域, 非局域电子可在整个分子平面移动, 这就导致了较大的三阶非线性折射率, 由于所掺染料名义浓度仅  $5 \times 10^{-5}$  mol/L, 基质 ORMOSIL 材料很好地保持了染料的特性; 适当提高掺杂浓度可望进一步提高非线性折射率, 是一种有应用价值的新型非线性光学材料。

致谢 承蒙中国科学院上海光机所杨香春老师提供有机染料, 谨此致谢。

### 参 考 文 献

- 1 H. Nasu, J. D. Mackenzie. Nonlinear optical properties of glasses and glass- or gel-based composites. *Opt. Eng.*, 1987, **26**(2) : 102
- 2 W. R. Tompkin, R. W. Boyd, D. W. Hall *et al.*. Nonlinear-optical properties of lead-tin fluorophosphate glass containing acridine dyes. *J. O. S. A*, 1986, **B**(4) : 1030
- 3 J. C. Altman, R. E. Stone, F. Nishida *et al.*. Dye activated ORMOSIL's for laser and optical amplifiers. *SPIE*, 1992, **1758** : 507
- 4 L. Yang, R. Dorsinville, R. R. Alfano *et al.*. Sign of  $\chi^{(3)}$  in polysilane polymers. *Opt. Lett.*, 1991, **16**(10) : 578
- 5 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. of Quant. Electr.*, 1990, **QE-26**(4) : 760
- 6 M. Sheik-Bahae, A. A. Said, E. W. Van Stryland. High sensitivity single beam  $n_2$  measurement. *Opt. Lett.*, 1989, **14** : 955
- 7 杨少辰, 钱秋明, 立群等. 利用单光束测量掺有叶绿素-a 的有机聚合材料的光学非线性折射率. *光学学报*, 1992, **12**(3) : 223

## Nonlinear Refractive Index Measurement of an ORMOSIL Doped with Thionine Dye Using a Single Laser Beam

Wu Yun Hu Lili Jiang Zhonghong

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Lin Weizhu Wei Xiong Xie Zhonghui

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

**Abstract** ORMOSIL doped with Thionine dye was prepared by sol-gel method and its optical nonlinearity was measured using a single beam ( $Z$ -scan). The nonlinear refractive index  $n_2$  is about  $4 \times 10^{-7}$  esu. An analysis shows that the nonlinear refraction of Thionine dye doped ORMOSIL is attributed to the delocalized  $\pi$ -electron effects of organic dye.

**Key words** optical nonlinearity, single-beam, ORMOSIL