

# 酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 Z-扫描研究\*

梁志坚 干福熹

(中国科学院上海光机所 上海 201800)

余保龙 顾玉宗 毛艳丽 尹国盛

(河南大学物理系 开封 475001)

**提要** 利用单光束 Z-扫描技术,在波长为  $1.064 \mu\text{m}$ ,脉宽为 38 ps 条件下研究了 1, 2, 8, 9, 15, 16, 23, 24-八异戊氧基钯酞菁(octa-PdPc)掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的三阶光学非线性光学性质。测得它的非线性折射率  $n_2$  和三阶光学非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的实部分别为  $1.1 \times 10^{-12}$  esu 和  $1.6 \times 10^{-13}$  esu。对此进行了分析和讨论。

**关键词** 三阶光学非线性, Z-扫描, octa-PdPc, 有机改性溶胶-凝胶材料

## 1 引 言

在过去的十几年里,酞菁作为一种重要的非线性光学材料已被广泛地进行了研究<sup>[1-4]</sup>。大多数的工作是关于纯酞菁薄膜<sup>[1]</sup>和酞菁溶液<sup>[2]</sup>的三阶光学非线性光学性质的研究,少量的工作是关于酞菁掺杂溶胶-凝胶材料的三阶非线性光学性质的研究,包括四波混频实验的研究和光限幅效应的研究<sup>[5]</sup>。唐福龙和干福熹等用 Z-扫描技术研究了钒氧酞菁掺杂聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料的三阶非线性光学性质<sup>[3]</sup>。而关于酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 Z-扫描研究至今仍未见报道。

从实际应用的角度出发,将酞菁分散到一固体基质中是很有必要的。由于玻璃具有高的热和化学稳定性,高度透明性,以及它的网络能隔离被分散的有机分子,因而非常适合做这样一种基质材料。用传统的熔融方法制备这种材料通常会引起有机分子的分解。溶胶-凝胶方法是制备这种材料的一种有效方法<sup>[6]</sup>。它具有可低温制备、高纯度和高均匀性等优点,因而引起了人们的广泛重视。通过这种方法可制得高度透明、均匀和稳定的材料。通过有机改性前驱体制备的有机改性溶胶-凝胶材料(ORMOSIL)具有低的散射、良好的机械加工性能,因而备受人们注意。

本文利用单光束 Z-扫描技术,在波长为  $1.064 \mu\text{m}$ ,脉宽为 38 ps 条件下研究了 1, 2, 8, 9, 15, 16, 23, 24-八异戊氧基钯酞菁(octa-PdPc)掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的三阶光学非线性光学性质。测得了它的非线性折射率  $n_2$  和三阶光学非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的实部。

\* 国家自然科学基金(编号: 59702002)资助项目。

收稿日期: 1999-05-27; 收到修改稿日期: 1999-07-12

## 2 实 验

### 2.1 样品的制备

octa-PdPc 的分子结构如图 1 所示。octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的制备过程如下:

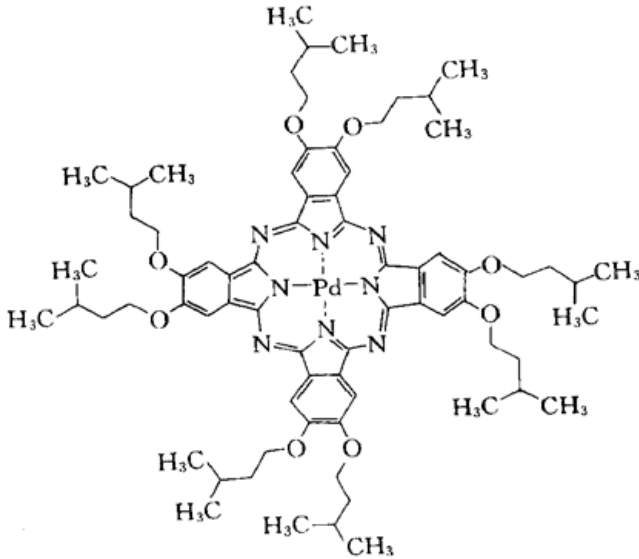


图 1 octa-PdPc 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of palladium 1, 2, 8, 9, 15, 16, 23, 24-octaisopentyloxy-phthalocyanine (octa-PdPc)

以  $\gamma$ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷 ( $\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , 简称为 GPTMOS) 和甲基三乙氧基硅烷 ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , 简称为 MTEOS) 作为前驱体, 四氢呋喃 (THF) 作为溶剂, 盐酸 (HCl) 作为催化剂。GPTMOS, MTEOS, THF 和 0.04N HCl 按摩尔比 0.7·0.3·2·2 混和, 室温下搅拌 24 h 成溶胶, 然后将 octa-PdPc 的 THF 溶液加入上述溶胶, 继续搅拌 2 h 后将适量的上述溶胶倒入一模具中, 塑料膜封口后在 40℃ 烘箱中干燥 7 天, 得一上下面平行、均匀、透明的 octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶-凝胶材料。其中 octa-PdPc 的浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L (octa-PdPc/Si 摩尔比)。样品厚度为  $L = 1.4$  mm。用棱镜耦合合法测得样品的线性折射率  $n_0 = 1.86$  (波长为

1.064  $\mu\text{m}$ ), 从吸收光谱可求得样品的线性吸收系数  $\alpha_0 = 2.8 \text{ cm}^{-1}$  (波长为 1.064  $\mu\text{m}$ )。

### 2.2 Z-扫描测量

Z-扫描技术是测量材料三阶非线性的一种简便而灵敏的方法<sup>[7]</sup>。本文利用 Z-扫描技术测量了 octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的非线性吸收和非线性折射。光源为调 Q Nd:YAG 激光器, 波长  $\lambda$  为 1.064  $\mu\text{m}$ , 脉宽  $\tau$  为 38 ps, 重复频率为 10 Hz, 扩束后入射光斑直径  $2w_f$  为 6 mm, 经焦距  $f$  为 25 cm 的会聚透镜  $L_1$  后进入样品。透镜焦点处束腰半径  $w_0$  为 28.2  $\mu\text{m}$  ( $w_0 = \lambda f / \pi w_f$ )。在样品后用一分光镜将样品后信号光分为两束, 一束光用一探测器接收, 用来测定样品的非线性吸收, 另一束前面放有小孔 A, 用另一探测器接收, 用来测定样品的非线性折射 (同时包含非线性吸收)。小孔 A 的线性透过率  $s$  为 0.13。在样品由会聚透镜的焦点左边 ( $-z$ ) 向焦点 ( $z = 0$ ) 及焦点右边 ( $+z$ ) 移动过程中, 由探测器  $D_2$  和  $D_3$  分别记录下样品在不同位置  $z$  处的透过率, 从而获得  $T-z$  曲线, 即为 Z-扫描曲线。有关实验的详细描述参见文献 [8, 9]。

## 3 结果和讨论

octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶和凝胶的吸收光谱如图 2 所示。溶胶的 Q 带吸收峰位于 650 nm 和 727 nm, 凝胶的 Q 带吸收峰位于 662 nm 和 ~ 740

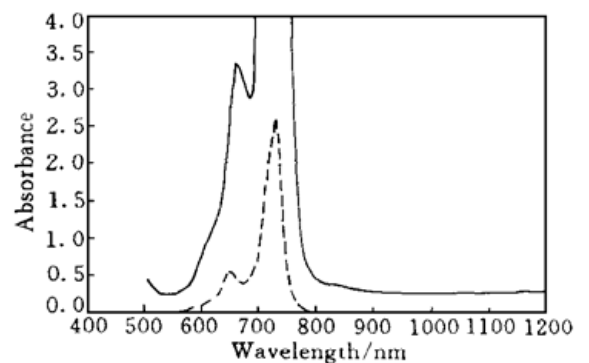


图 2 octa-PdPc 掺杂的溶胶 (虚线) 和凝胶 (实线) 的吸收光谱  
池中溶胶厚 1 mm

Fig. 2 The absorption spectra of octa-PdPc-doped sol (dash line) and xerogel (real line)  
The sol ( $1.5 \times 10^{-4}$  mol/L) was cast in a 1 mm thickness cuvette

nm, 分别对应于 octa-PdPc 的单体和二聚体的吸收峰。从吸收光谱可以看出, octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶和凝胶的吸收光谱基本一致, 只是从溶胶转变为凝胶后, 吸收峰红移了约 13 nm。另外, 凝胶的吸收峰强度增强, 这表明随着溶胶中溶剂的蒸发和样品的收缩, octa-PdPc 的浓度增加。从上述分析可以看出, octa-PdPc 已被有效地分散到有机改性溶胶-凝胶基质中。

图 3 (a) 和 (b) 分别表示在波长为  $1.064 \mu\text{m}$ , 脉宽为 38 ps, 单脉冲能量为 0.12 mJ 条件下 octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶和凝胶材料的闭孔和开孔 Z-扫描曲线。

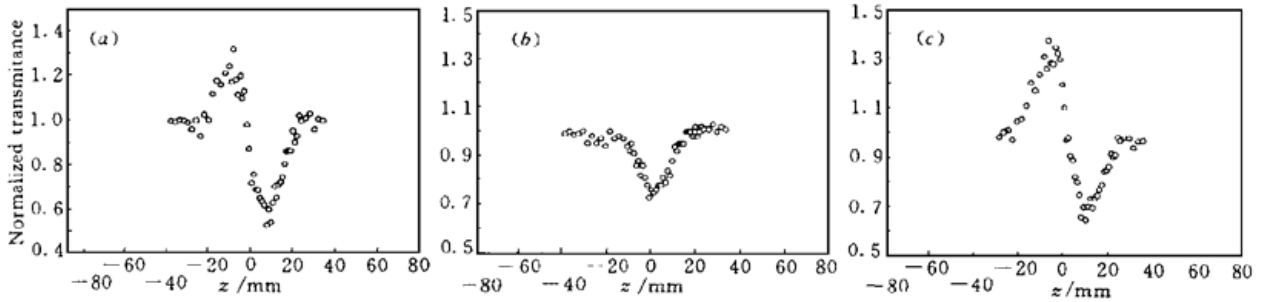


图 3 octa-PdPc 掺杂 ORMOSILS 闭孔 (a), 开孔 (b) 和分离 (c) 的 Z-扫描曲线

Fig. 3 Closed aperture (a), open aperture (b), and divided (c) Z-scan data for octa-PdPc-doped ORMOSILS at pulsewidth of  $1.064 \mu\text{m}$  using a single pulse energy of 0.12mJ

从图 3 (a) 可以看出, 在闭孔 ( $s = 0.13$ ) 情况下, 归一化透率先出现峰后出现谷, 表明材料的非线性折射率  $n_2$  为负, 是自散焦介质。另外, 曲线峰谷不对称, 峰被抑制而谷被增强, 表明存在非线性吸收。M. A. Diaz-Garcia 等已报道在波长  $1.064 \mu\text{m}$  条件下八取代金属酞菁存在反饱和吸收<sup>[10]</sup>。由此从图 3 (b) 可以推断样品存在反饱和吸收。将图 3 (a) 除以图 3 (b) 就可以得到一新的 Z-扫描曲线, 这个新的 Z-扫描曲线只与非线性折射率的变化有关。图 3 (c) 表示由纯折射率变化引起的 Z-扫描曲线。该曲线峰谷对称。样品的非线性折射率  $n_2$  的大小可根据下列公式 (1), (2) 和 (3), 并结合图 3 (c) 的数据求得

$$\Delta T_{P-V} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\Phi_0| \quad (\text{当 } |\Delta\Phi_0| \leq \pi) \quad (1)$$

$$\Delta\Phi_0 = kL_{\text{eff}}\mathcal{Y}I_0 \quad (2)$$

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0/40\pi)\mathcal{Y}(\text{m}^2/\text{W}) \quad (3)$$

式中  $\Delta T_{P-V}$  为 Z-扫描归一化透过率的峰谷差值,  $\Delta\Phi_0$  为波面在轴上焦点处 ( $z = 0$ ) 的位相变化,  $k$  为波矢, 其中  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$  为样品的有效长度, 其中  $\alpha_0$  和  $L$  分别为样品的线性吸收系数和长度,  $n_2(\text{esu})$  和  $\mathcal{Y}(\text{m}^2/\text{W})$  为不同单位下的非线性折射率。从公式 (1), (2) 和 (3), 并结合图 3 (c) 的数据可求得 octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶和凝胶材料的非线性折射率  $n_2$  和  $\mathcal{Y}$  分别为  $1.1 \times 10^{-12} \text{esu}$  和  $2.5 \times 10^{-19} \text{m}^2/\text{W}$ 。非线性折射率  $\mathcal{Y}$  与三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的实部的关系为

$$\chi_r^{(3)} = \frac{cn_0^2}{160\pi^2}\mathcal{Y} \quad (4)$$

从上式可求得 octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的  $\chi_r^{(3)}$  为  $1.6 \times 10^{-13} \text{esu}$ 。实验误差为 20%。

尽管样品中 octa-PdPc 的浓度只有  $5 \times 10^{-5} \text{mol/L}$  (octa-PdPc/Si 摩尔比), 然而样品的  $\chi_r^{(3)}$  能达到  $1.6 \times 10^{-13} \text{esu}$ 。这个值比纯基质的  $\chi_r^{(3)}$  大一个数量级 ( $\chi_r^{(3)} = 1 \times 10^{-14} \text{esu}$ <sup>[11]</sup>)。已

有报道<sup>[11]</sup>,用三次谐波产生的方法测量了铜酞菁掺杂溶胶-凝胶材料的  $\chi^{(3)}$  是基质的 2.6 倍。在我们的实验中可认为,由于这种有机改性溶胶-凝胶材料具有低的光散射<sup>[12]</sup>,而未进行有机改性的溶胶-凝胶材料具有高的光散射,因而我们得到了比文献[11]报道大的三阶光学非线性极化系数。

### 参 考 文 献

- 1 Z. Z. Ho, C. Y. Ju, W. M. Hetherington III. Third harmonic generation in phthalocyanines. *J. Appl. Phys.*, 1987, **62**(2): 716~ 718
- 2 James S. Shirk, J. R. Lindle, F. J. Bartoli *et al.*. Off-resonant third-order optical nonlinearities of metal-substituted phthalocyanines. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55**(13): 1287~ 1288
- 3 Fulong Tang, Congshan Zhu, Fuxi Gan. Effect of solvent vapor on optical properties of Pr<sub>4</sub>VOPc in polymethylmethacrylate. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**(10): 5884~ 5887
- 4 J. W. Perry, K. Mansour, I.-Y. S. Lee *et al.*. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, 1996, **273**(5281): 1533~ 1536
- 5 P. D. Fuqua, K. Mansour, D. Alvarez *et al.*. Synthesis and nonlinear optical properties of sol-gel materials containing phthalocyanines. *Proc. SPIE*, 1992, **1758**: 499~ 506
- 6 J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich. Sol-gel optics, present status and future trends. *Proc. SPIE*, 1990, **1328**: 2~ 13
- 7 M. Sheik-bahae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4): 760~ 769
- 8 Baolong Yu, Congshan Zhu, Fuxi Gan *et al.*. Optical nonlinearities of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles investigated by Z-scan technique. *Opt. Mater.*, 1997, **8**(4): 249~ 254
- 9 Baolong Yu, Congshan Zhu, Fuxi Gan. Optical nonlinearity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles studied by Z-scan technique. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(9): 4532~ 4537
- 10 M. A. Diaz-Garcia, A. Dogariu, D. J. Hagan *et al.*. Nonlinear absorption of soluble octasubstituted metallophthalocyanines at 1.064  $\mu\text{m}$ . *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **266**(1, 2): 86~ 90
- 11 R. Litran, E. Blanco, M. Ramirez-del-Solar *et al.*. THG from copper phthalocyanines in a sol-gel host. *Synth. Met.*, 1996, **83**: 273~ 276
- 12 B. Lintner, N. Arfsten, A. Dislich. First at the optical properties of ormosils. *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**: 378~ 382

## Nonlinear Optical Properties of Phthalocyanine-doped Organically Modified Sol-gels

Liang Zhijian Gan Fuxi

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

Yu Baolong Gu Yuzong Mao Yanli Yin Guosheng

(Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001)

**Abstract** Using the single beam Z-scan technique with 38 ps pulse at 1.064  $\mu\text{m}$ , self-defocusing was observed, and the nonlinear refractive index  $n_2$  and the real part of  $\chi^{(3)}$  for octa-PdPc-doped organically modified sol-gels were measured to be  $1.1 \times 10^{-12}$  esu and  $1.6 \times 10^{-13}$  esu, respectively. The third-order optical nonlinearity of octa-PdPc-doped organically modified sol-gels is one order of magnitude larger than that of organically modified sol-gel matrix.

**Key words** three-order optical nonlinearity, Z-scan, octa-PdPc, organically modified sol-gels