

文章编号 : 0253-2239(2001)09-1052-03

酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 自衍射及限幅特性*

顾玉宗¹⁾²⁾ 梁志坚¹⁾ 干福熹¹⁾

(1), 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800
(2), 河南大学物理系, 开封 475001

摘要: 实验测得八异戊氧基钯酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶固体材料在 Ar⁺ 激光作用下形成的大的与光强相关的多环衍射图案。研究了不同波长下的光学限幅特性。由于其大的光学限幅效应及其固体的可加工性, 这种材料在制备光学限幅器件方面具有潜在的应用前景。

关键词: 酞菁; 有机改性溶胶-凝胶; 自衍射; 限幅特性

中图分类号: TN204 文献标识码: A

1 引 言

以酞菁为基的薄膜已被广泛用于技术领域, 如气体传感器、电铬器件、场效应管和光电池等^[1]。酞菁的光学非线性可被用在光学开关和光学限幅器件方面, 这一方面的研究近年来引起了广泛兴趣^[2-4]。

凝胶玻璃作为非线性光学材料的基质, 为掺杂物如半导体微晶、染料分子、稀土离子、C₆₀ 等提供了良好的掺杂环境; 另外, 用溶胶-凝胶法可以在各种基板上镀膜, 也拓宽了光学薄膜制备的途径^[5]。溶胶-凝胶法的操作温度远低于传统的玻璃熔融温度, 因此这种方法能够在室温下把有机分子陷在其中, 从而得到透明均匀的具有一定光学质量的材料。然而, 传统的溶胶-凝胶法存在缺点, 特别是制成的块体玻璃样品易在热处理过程中脆裂, 力学性能和柔韧性均很差, 不能直接抛光以达到所需的光学面; 另外, 凝胶玻璃的多孔性也能导致较大的散射损失。近年来发展起来的有机改性溶胶-凝胶克服了传统的溶胶-凝胶中所存在的弱点^[6]。受这种方法的启发, 我们将八异戊氧基钯酞菁(octa-PdPc) 掺杂到了有机改性溶胶-凝胶玻璃中, 一方面由于是在低温下进行的, 保持了 octa-PdPc 原有特性, 另一方面制成的玻璃也有利于实际应用。梁志坚和干福熹等用 Z-扫描技术^[7] 研究了酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的三阶非线性光学性质^[8]。而本文报道八异戊

氧基钯酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶固体材料的自衍射及其光学限幅特性。

2 实 验

2.1 样品制备

图 1 为 octa-PdPc 的分子结构。以 3-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷

[CH₂(O) CH-CH₂-O(CH₂)₃-S(OCH₃)₃ , GPTMOS] 和甲基三乙氧基硅烷

[CH₃ S(OC₂ H₅)₃ , MTEOS]

为先驱体, 四氢呋喃(THF) 作为溶剂。GPTMOS、MTEOS、THF 和 0.04M 盐酸(HCl) 按 0.7:0.3:2:2 的摩尔比混合, 室温下搅拌 24 h 成溶胶, 将 octa-PdPc 的 THF 溶液加入上述溶胶, 继续搅拌 2 h 后, 将上述溶胶倒入一模具中, 塑料膜封口后在 40 °C 烘箱中干燥 7 天, 就得到了上下表面平行、均匀、透明的

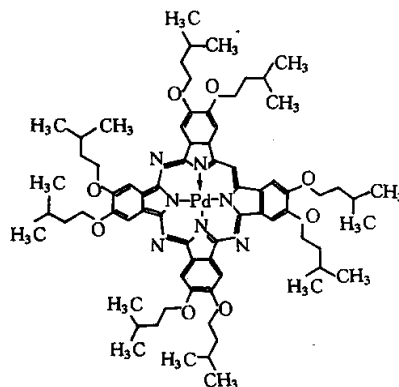


Fig. 1 Chemical structure of octa-PdPc

* 国家自然科学基金(59702002) 资助课题。

octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶-凝胶材料。其中 octa-PdPc 的浓度为 10^{-5} mol/L (octa-PdPc/Si 摩尔比), 样品厚度为 2.0 mm。

2.2 自衍射测量

实验中用可调谐 Ar^+ 激光 TEM_{00} 光束作光源, 通过焦距为 30 mm 的正透镜后照射到样品上。样品在光轴方向上可前后自由移动, 以便改变样品与透镜的相对位置。透过样品的光束图案投射到距透镜 100 mm 的观察屏上。

当样品的前表面移动到焦点或焦点后附近时, 渐渐增加激光功率, 在观察屏上出现了明显的衍射花样, 是一组同心圆环。随着功率的增大, 圆环数目以及外层尺寸也随着增大。用不同波长 457.9 nm、488.0 nm 和 514.5 nm, 即使在同一入射光强下, 得到的衍射环数以及外层尺寸也不相同。457.9 nm 的光具有最大的衍射效应。以 488.0 nm 为例, 用数码相机记录的衍射图案如图 2 所示。

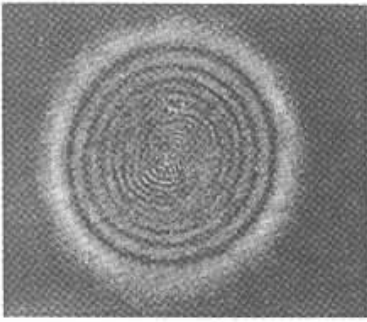


Fig. 2 Typical diffraction pattern of octa-PdPc-doped ormosil at 488.0 nm

2.3 限幅特性测量

为了测量限幅特性, 将观察屏用大小可变的小孔取代, 在此实验中小孔直径设置为 25 mm。分别测出样品前的入射功率及小孔后对应的出射功率。图 3 分别为测得的 514.5 nm、488.0 nm 和 457.9 nm 波长时的光限幅特性。

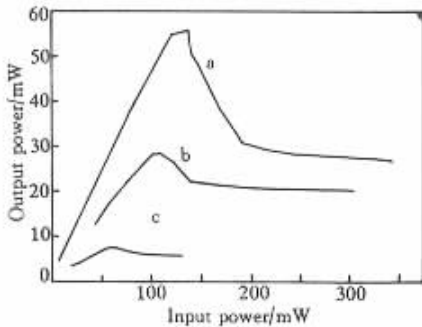


Fig. 3 The optical limiting behaviors of octa-PdPc-doped ormosil. (a) $\lambda = 514.5$ nm; (b) $\lambda = 488.0$ nm; (c) $\lambda = 457.9$ nm

3 结果与讨论

从图 4 所示的吸收光谱可以看出, octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶转变成干凝胶后, 其吸收光谱基本上没有变化, Q 带吸收峰位于 660 nm 和 724 nm, 分别对应于 octa-PdPc 的单体和二聚体的吸收峰。凝胶的吸收峰强度增强, 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。

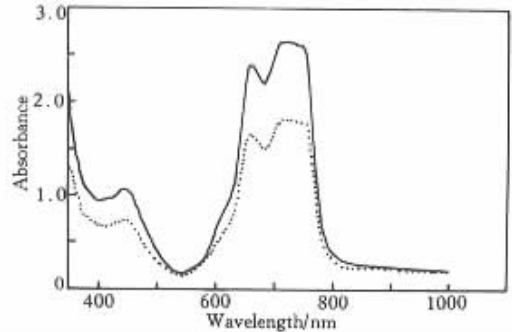


Fig. 4 Absorption spectra of octa-PdPc-doped sol (dot line) and xerogel (solid line). The sol (1.5×10^{-4} M) was cast in a 1 mm thick cuvette

在连续激光作用下, octa-PdPc 的光吸收产生热效应, 导致介质产生横向分布的温度上升, 从而引起横向分布的折射率变化, 形成自相位调制, 从而形成自衍射。对不同波长 457.9 nm、488.0 nm 和 514.5 nm, 在相同光强下, 457.9 nm 波长的外层衍射尺寸最大和衍射环数最多, 其次是 488.0 nm, 最小的是 514.5 nm。这与 450 nm ~ 550 nm 范围内 octa-PdPc 吸收强度随波长增加而减小是一致的。因此, 在溶胶-凝胶中掺杂不同介质, 可以得到不同的随波长变化的衍射图案。

Octa-PdPc 掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的自衍射结合一个小孔可以用来制备光学限幅器件。从图 3 看出, 当入射功率超过阈值后, 随着入射功率的增加, 限幅器的出射功率首先快速下降, 然后基本保持一个常数。同时可以看出, 457.9 nm、488.0 nm 以及 514.5 nm 三种波长的限幅阈值是不同的, 457.9 nm 的光具有最小的限幅阈值。不同的限幅阈值可以用来保护不同损伤阈值的光学器件。

我们认为, 样品的自衍射是限幅的主要机制。为解释上述限幅特性, 将每条限幅曲线分为三部分, 即上升、下降和水平部分。在上升部分中, 衍射环还没有超出小孔的收集范围, 出射功率随入射功率线性增加, 透过率为常数。在下降和水平部分, 小孔起

到了限制光束横截面的作用。随着入射功率的增大,衍射环数随之增多,图案也随之增大,外层衍射环超出小孔的收集范围。从图 2 可以看出,最外层几个衍射环较疏较强,当它们一个接一个超出小孔时,测得的出射功率突然下降。随着入射功率进一步增大,小孔收集到的环数基本保持不变,而且每条环的强度也保持不变,所以出射功率为一常数。

由于不同波长的自衍射不同,所以 457.9 nm、488.0 nm 和 514.5 nm 的限幅阈值也不同。我们改变小孔大小重复上述实验,得到了类似的限幅特性,但限幅阈值随孔径的变小而变小。因此,通过选择适当的孔径,就可得到不同的限幅效应。

结论 制备的 octa-PdPc 掺杂的有机改性溶胶-凝胶既保持了酞菁本身的性质,又形成了便于加工处理的固体介质,有利于光学上的开发应用。研究了它的自衍射随入射光强以及波长的变化特性以及光限幅行为。其光限幅特性在光限幅器件方面具有潜在的应用前景。

感谢河南大学现代光学实验室韩俊鹤、欧慧灵两位硕士研究生及余保龙教授在实验上给予的帮助。

参 考 文 献

- [1] Torre G de La, Vázquez P, Agulló-López F *et al.*. Phthalocyanines and related compounds: Organic targets for nonlinear optical applications. *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(8):1671 ~ 1683
- [2] Coulter D R, Miskowski V M, Perry J W. Optical limiting in solutions of metallo-phthalocyanines and naphthalocyanines. *Proc. SPIE*, 1989, **1105**:42 ~ 51
- [3] Fuqua P D, Mansour K, Alvarez D *et al.*. Synthesis and nonlinear optical properties of sol-gel materials containing phthalocyanines. *Proc. SPIE*, 1992, **1758**:449 ~ 506
- [4] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S, Wu X L *et al.*. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, 1996, **273**(5281):1533 ~ 1536
- [5] Uhlmann D R, Boulton J M, Teowee G *et al.*. Sol gel synthesis of optical thin films and coating. *Proc SPIE*, 1990, **1328**:270 ~ 295
- [6] Lintner B, Arfsten N, Dislich H. A first look at the optical properties of ORMOSILS. *J. Non-Cryst Solids*, 1988, **100**(1 ~ 3):378 ~ 382
- [7] 梁志坚, 顾玉宗, 唐福龙等. Bi₂S₃ 纳米复合材料的非线性光学性质. *光学学报*, 2000, **20**(3):414 ~ 418
- [8] 梁志坚, 干福熹, 余保龙等. 酞菁掺杂有机改性溶胶-凝胶材料的 Z-扫描研究. *中国激光*, 2000, **27**(5):419 ~ 422

Self-Diffraction and Optical Limiting Properties of Palladium-Octaisopentyloxy-Phthalocyanine-Doped Ormosil

Gu Yuzong¹⁾²⁾ Liang Zhijian¹⁾ Gan Fuxi¹⁾

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

(2), The Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001

(Received 21 July 2000; revised 16 August 2000)

Abstract: Significant intensity-dependant self-diffraction of octa-PdPc-doped ormosil was measured under the illumination of CW Ar⁺ laser beam. Optical limiting properties at different wavelengths were investigated. Due to its large optical limiting effect and solid-state processability, this material could have potential applications in constructing optical limiters.

Key words: phthalocyanine; ormosil; self-diffraction; optical limiting