

文章编号 : 0253-2239(2002)02-0144-04

# 三新戊氧基溴硼亚酞菁薄膜材料的 三阶非线性光学特性\*

顾玉宗<sup>1)2)</sup> 干福熹<sup>1)</sup> 尹国盛<sup>2)</sup> 余保龙<sup>2)</sup>

(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: 通过单光束 Z 扫描技术, 在波长为 1.064 μm 和 532 nm、脉宽为 38 ps 条件下研究了一种新的酞菁相关化合物——三新戊氧基溴硼亚酞菁薄膜材料的三阶非线性光学特性。观察到在 1.064 μm(离强吸收带很远)下的双光子吸收和在 532 nm 下的反饱和吸收现象, 并计算出了相应的非线性吸收系数。在 1.064 μm 下的非共振三阶非线性极化率和在 532 nm 下的共振三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  分别为  $6.1 \times 10^{-12}$  esu 和  $6.7 \times 10^{-10}$  esu, 显著大于相关酞菁的值。这些结果表明三新戊氧基溴硼亚酞菁薄膜材料在非线光学方面具有潜在的应用前景。

关键词: 亚酞菁; 三阶非线性; 非线性吸收; Z 扫描技术

中图分类号: O631.2<sup>+</sup>4 文献标识码: A

## 1 引 言

酞菁化合物, 由于它具有离域的二维  $\pi$  共轭电子体系, 结构易于剪裁, 具有高的热和化学稳定性, 在光学开关、光学限幅器等方面有潜在应用, 因此被看作三阶非线性光学最合适的材料之一而得到了广泛研究<sup>[1-4]</sup>。作为与酞菁相关的一族化合物, 亚酞菁具有离域的三维锥形  $\pi$  电子体系, 由三个异吡咯单位组成, 中心原子通常为硼, 轴上有一个卤素原子与硼相连, 具有与酞菁相似的热稳定性和化学稳定性。Agullo-Lopez 和 Torres 等人<sup>[5-7]</sup>首次把亚酞菁作为非线性光学应用材料对其进行了探索, 他们的最新报道表明了亚酞菁在非线光学应用方面具有很大的前景。但由于亚酞菁难于合成和纯化, 至今, 关于它的非线性光学性质的报道尚不多见。

本文利用 Z 扫描技术研究一种新的酞菁相关化合物三新戊氧基溴硼亚酞菁薄膜材料的共振与非共振三阶非线性光学特性。

## 2 实验部分

三新戊氧基溴硼亚酞菁(BTN-SubPc)的化学结构如图 1 所示。

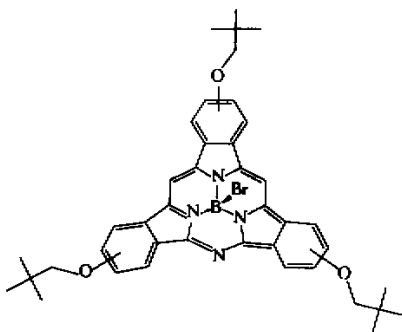


Fig. 1 Chemical structure of BTN-SubPc

它是锥形 14 $\pi$ -电子芳香化合物, 有三个耦合异吡咯组成, 中心原子为硼, 轴向一个溴原子与硼相连。用旋涂法将 BTN-SubPc 在石英片上制成薄膜, 用标准显微光波干涉仪测得薄膜厚度为 0.4 μm。其紫外-可见吸收光谱如图 2 所示。可以看出, 与酞

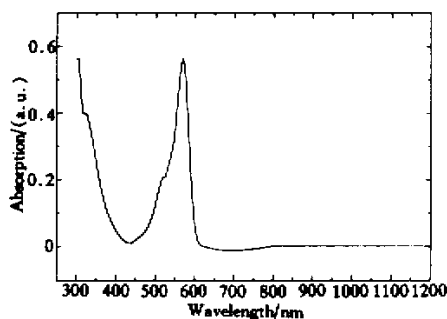


Fig. 2 The absorption spectra of BTN-SuBPc film/quartz

\* 国家自然科学基金(59702002)和河南大学校内基金(9910475094)资助课题。

菁的吸收谱是类似的<sup>[2]</sup>,有两个强的吸收带:一个低能 Q 带位于 570 nm 处,与酞菁的 Q 带相比大约蓝移了 100 nm;另一个高能 B 带位于 305 nm,同时在 520 nm 还观察到一个吸收肩,这个吸收肩可能是由电子振动跃迁引起的。

用波长位于 BTN-SubPc 薄膜的共振吸收区以及远离共振吸收区的激光光波照射,对其光学非线性进行研究。

利用单光束 Z 扫描技术进行非线性光学测量<sup>[8,9]</sup>,实验装置如参考文献[10]。实验中使用锁模 Nd:YAG 激光器作为光源,激光脉宽为 38 ps,重复频率为 10 Hz,波长为 1.064  $\mu\text{m}$  及通过倍频晶体 KTP 后的 532 nm。在选择 532 nm 时,用滤波器将基波除去。激光束为 TEM<sub>00</sub> 高斯光束。用一个 250 mm 的透镜将光束会聚,1.064  $\mu\text{m}$  和 532 nm 的束腰半径  $w_0$  分别为 28  $\mu\text{m}$  和 14  $\mu\text{m}$ 。样品放在聚焦高斯光束的束腰附近,并沿光传播方向移动。同时测得远场处开孔和闭孔情况下的透过率。将输入光束通过分光片取出一小部分,用来检测输入能量的变化。远场小孔的线性透过率为 0.14。用 CS<sub>2</sub> 作为标准对测量系统进行校正。

### 3 结果与讨论

图 3 和图 4 分别为 1.064  $\mu\text{m}$  和 532 nm 下的 Z 扫描数据。

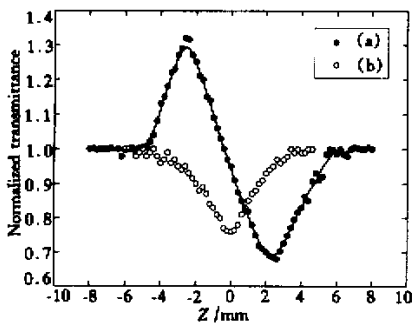


Fig. 3 Normalized Z-scan transmittance of the BTN-SubPc film at 1.064  $\mu\text{m}$ . (a) Pure refractive Z-scan obtained from dividing the closed aperture normalized Z-scan by one with open aperture; (b) Open aperture Z-scan, indicating TPA absorption

从这些测量结果很容易得到下列结论:

1) 图 3(a) 和图 4(a) 所示的归一化透率先峰后谷,表明 BTN-SubPc 薄膜材料的非线性折射率符号为负,是自散焦介质;

2) 图 3(b) 和图 4(b) 开孔情况下的 Z 扫描曲线

是个谷,表明在两种波长情况下均存在非线性吸收;

3) 由于图 3(b) 对应的波长 1.064  $\mu\text{m}$  远离线性吸收带,1.064  $\mu\text{m}$  满足双光子吸收条件,所以我们认为此处的非线性吸收为双光子吸收;而图 4(b) 对应的波长为 532 nm,位于共振吸收区,不属于双光子吸收,由于样品在焦点附近移动时照射光强是变化的,焦点处最强,但样品的透过率却是最低,说明样品的吸收随着光强的增加而增加,是一种反饱和和吸收现象。

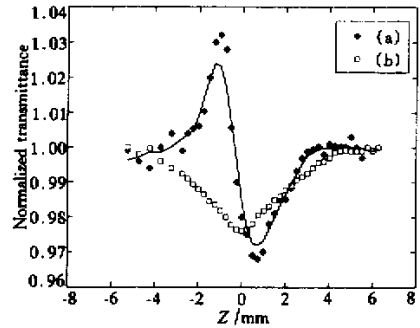


Fig. 4 Normalized Z-scan transmittance of the BTN-SubPc film at 532 nm. (a) Pure refractive Z-scan obtained from dividing the closed aperture normalized Z-scan by one with open aperture; (b) Open aperture Z-scan, indicating reverse saturable absorption

开孔情况下的归一化透过率可表示成<sup>[9]</sup>

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

其中

$$q_0(z) = \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1 + z^2/z_0^2},$$

$$L_{\text{eff}} = \frac{1 - \exp(-\alpha L)}{\alpha}$$

为样品有效厚度,  $L$  为样品实际厚度,  $\alpha$  为样品的线性吸收系数,  $z_0 = k w_0^2/2$  为光束衍射长度,  $k = 2\pi/\lambda$  为波矢,  $\beta$  为样品的非线性吸收系数,  $I_0$  为入射光强。将图 3(b) 和图 4(b) 中的数据用 (1) 式拟合, 计算得到 1.064  $\mu\text{m}$  波长下样品的双光子吸收系数为 42 cm/GW, 532 nm 下的反饱和和吸收系数为 48 cm/GW。

三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  可通过下面两个表达式进行计算<sup>[8,9]</sup>:

$$\Delta T_{\text{pv}} = 0.406(1-S)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (2)$$

$$\chi^{(3)} = \left[ (2n_0^2 \epsilon_0 c \gamma)^2 + \left( \frac{\lambda}{2\pi} n_0^2 \epsilon_0 c \beta \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (3)$$

式中  $\Delta T_{\text{pv}}$  为归一化透过率的峰谷差,  $\Delta\Phi_0 =$

$(2\pi/\lambda)\gamma I_0 L_{\text{eff}}$  为焦点处轴向相移,  $\lambda$  为激光波长,  $S$  为小孔线性透过率,  $n_0$  为样品线性折射率,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $c$  为光速。

将图 3(a) 和图 4(a) 中的实验数据与公式 (2) 和 (3) 结合, 于是得到波长为  $1.064 \mu\text{m}$  时样品的  $\chi^{(3)}$  为  $6.1 \times 10^{-12}$  esu, 波长为  $532 \text{ nm}$  时  $\chi^{(3)}$  为  $6.7 \times 10^{-10}$  esu。

实验发现:

1) BTN-SubPc 薄膜在  $532 \text{ nm}$  处共振三阶非线性响应比  $1.064 \mu\text{m}$  处非共振三阶非线性响应大两个数量级。

2) BTN-SubPc 薄膜在  $1.064 \mu\text{m}$  处非共振三阶非线性响应与氯硼亚酞菁的非共振非线性响应的数量级相同<sup>[5]</sup>, 并且比铜酞菁的值 ( $1.6 \times 10^{-12}$  esu)<sup>[11]</sup> 大三倍。BTN-SubPc 具有高度离域的  $\pi$ -共轭电子体系是导致大的三阶非线性和快的响应时间的的原因。 $1.064 \mu\text{m}$  和  $532 \text{ nm}$  对应的  $\chi^{(3)}$  有着很大的差别, 这与 BTN-SubPc 薄膜的吸收谱粗略一致, 由于低的重复频率 ( $10 \text{ Hz}$ ) 和短的脉冲宽度 ( $38 \text{ ps}$ ), 所以有充分理由认为不存在热贡献的问题, 这表明只有电子能级在非线性和快的响应时间中起重要作用,  $532 \text{ nm}$  对应的  $\chi^{(3)}$  比  $1.064 \mu\text{m}$  对应的  $\chi^{(3)}$  大两个数量级, 表明出现了很大的电子共振增强。

另外值得注意的是, 虽然亚酞菁的  $Q$  带有较高的跃迁能和较低的消光系数, 但在相同波长处, BTN-SubPc 薄膜的  $\chi^{(3)}$  值比酞菁的  $\chi^{(3)}$  值大三倍多, 这种特性应该与电子结构 (目前还不清楚) 有关, 并且可以参考文献 [5] 提出的三能级和四能级系统试行解释。更进一步详细的研究正在进行中。

结论 用单光束  $Z$  扫描技术研究了新型酞菁相关化合物 BTN-SubPc 薄膜的非线性光学特性, 得到了波长为  $1.064 \mu\text{m}$  和  $532 \text{ nm}$  皮秒脉冲激光作用下三阶非线性极化率分别为  $6.1 \times 10^{-12}$  esu 和  $6.7 \times 10^{-10}$  esu, 双光子吸收系数为  $42 \text{ cm/GW}$  和反饱和和吸收系数为  $48 \text{ cm/GW}$ , 这些结果表明 BTN-SubPc 薄膜材料在非线性和光学器件方面具有潜在的应用前景。

感谢中科院上海光机所王阳博士和河南大学物理系韩俊鹤、欧慧灵硕士研究生在实验上给予的帮助, 并感谢华东理工大学为本实验提供的亚酞菁原料。

## 参 考 文 献

- [1] Tang Fulong, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Effect of solvent vapor on optical properties of  $\text{Pr}_4\text{VOPc}$  in polymethylmethacrylate. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78** (10): 5884~5887
- [2] James S S, Lindle J R, Bartoli F J *et al.*. Off-resonant third-order optical nonlinearities of metal-substituted phthalocyanines. *Appl. Phys. Lett.*, 1989, **55** (13): 1287~1288
- [3] Fang S L, Tada H, Mashiko S. Enhancement of the third-order nonlinear optical susceptibility in epitaxial vanadyl-phthalocyanine films grown on KBr. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69** (6): 767~769
- [4] Perry J W, Mansour K, Lee I Y S *et al.*. Organic optical limiter with a strong nonlinear absorptive response. *Science*, 1996, **273** (5281): 1533~1536
- [5] Diaz-Garcia M A, Agullo-Lopez F, Sastre A *et al.*. Third harmonic generation spectroscopy of boron subphthalocyanine. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99** (41): 14988~14991
- [6] Sastre A, Torres T, Diaz-Garcia M A *et al.*. Subphthalocyanines: Novel targets for remarkable second-order optical nonlinearities. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118** (11): 2746~2747
- [7] Rojo G, Hierro A, Diaz-Garcia M A *et al.*. Second harmonic generation from trinitro-substituted subphthalocyanines films: Evidence of noncentrosymmetric molecular organization. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** (14): 1802~1804
- [8] Sheik-Bahae M, Said A A, van Stryland E W. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements. *Opt. Lett.*, 1989, **14** (17): 955~957
- [9] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **QE-26** (4): 760~769
- [10] Liang Zhijian, Gu Yuzong, Tang Fulong *et al.*. Optical nonlinearity of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanocomposite. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2000, **20** (3): 414~418 (in Chinese)
- [11] Diaz-Garcia M A, Agullo-Lopez F, Torruellas W E *et al.*. Identification of two-photon states in phthalocyanines by third harmonic generation spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **235** (5/6): 535~540

## Third-Order Optical Nonlinearities of Bromoboron Trineopentyloxy-Subphthalocyanine Films

Gu Yuzong<sup>1)2)</sup> Gan Fuxi<sup>1)</sup> Yin Guosheng<sup>2)</sup> Yu Baolong<sup>2)</sup>

(1), *Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800*  
(2), *Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001*

( Received 22 December 2000 ; revised 13 February 2001 )

**Abstract :** The optical nonlinear properties of BTN-SubPc spin-coating films were measured by means of Z-scan technique using a mode-locked Nd:YAG laser with 38 ps pulse excitation at 1.064  $\mu\text{m}$  and 532 nm. The reverse saturation absorption at 532 nm and the two-photon absorption at 1.064  $\mu\text{m}$  were observed and the corresponding coefficients were determined. The resonant value of  $6.7 \times 10^{-10}$  esu at 532 nm and the off-resonant value of  $6.1 \times 10^{-12}$  esu at 1.064  $\mu\text{m}$  of third-order optical nonlinear susceptibilities  $\chi^{(3)}$  were measured respectively, which were much bigger than those obtained for phthalocyanines. These results show that BTN-SubPc films are promising materials for nonlinear optical applications.

**Key words :** subphthalocyanine ; third-order optical nonlinearity ; nonlinear absorption ; Z-scan technique