

# 光学学报

## 曙红 Y/酞菁锌复合薄膜的非线性光学吸收

陈刚<sup>1\*</sup>, 张震<sup>2</sup>, 杨洪伟<sup>1</sup>, 孙旭<sup>1</sup>, 彭进<sup>1</sup>

<sup>1</sup>西南石油大学信息学院, 四川 南充 637001;

<sup>2</sup>四川大学物理学院, 四川 成都 610064

**摘要** 利用 Z 扫描技术研究了曙红 Y、酞菁锌、曙红 Y/酞菁锌复合薄膜的非线性吸收特性。在脉冲能量为 130  $\mu\text{J}$ 、脉宽为 4 ns、波长为 532 nm 的激光作用下, 实验显示曙红 Y 具有较强的饱和吸收, 酞菁锌具有较强的反饱和吸收, 吸收特性随着质量分数的增加而增强, 重复测试表明两者都具有良好的稳定性。曙红 Y/酞菁锌复合的聚乙烯醇(PVA)薄膜兼备饱和吸收与反饱和吸收特性, 通过调整质量分数配比可调控透过率, 调节材料的非线性吸收系数, 实现材料限幅特性的“加法”。此种复合材料可用于新型光限幅器和光开关等光学器件。

**关键词** 非线性光学; 曙红 Y/酞菁锌复合薄膜; 可调节非线性吸收; Z 扫描技术

中图分类号 O437.5

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.2219003

## Nonlinear Optical Absorption of Eosin Y and Zinc Phthalocyanine Composite Films

Chen Gang<sup>1\*</sup>, Zhang Zhen<sup>2</sup>, Yang Hongwei<sup>1</sup>, Sun Xu<sup>1</sup>, Peng Jin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Information, Southwest Petroleum University, Nanchong 637001, Sichuan, China;

<sup>2</sup>College of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, Sichuan, China

**Abstract** The nonlinear absorption properties of eosin Y (EY), zinc phthalocyanine (ZnPc), and EY/ZnPc composite films are investigated by the Z-scan technique using laser with a pulse energy of 130  $\mu\text{J}$ , a pulse width of 4 ns, and a wavelength of 532 nm. The experimental results show that EY has intense saturable absorption (SA) while ZnPc has strong reverse saturable absorption (RSA). The absorption properties enhance with the rising mass concentration, and both EY and ZnPc exhibit good stability in repeated tests. EY/ZnPc composite polyvinyl alcohol (PVA) films possess both SA and RSA characteristics. The transmittance of composite films can be adjusted by the mass fraction ratio change of EY and ZnPc. Moreover, the nonlinear absorption coefficient of the material can be adjusted, and the "addition" of material limiting properties is achieved. The composite materials can be used in new types of optical devices, such as optical limiters and optical switches.

**Key words** nonlinear optics; eosin Y and zinc phthalocyanine composite film; adjustable nonlinear absorption; Z-scan technique

## 1 引言

强激光会对人眼及光传感器产生永久性损伤, 激光的发展和运用促使人们寻求有效的防护手段, 开发新型光限幅器<sup>[1-2]</sup>。因特殊的分子和能级结构, 光学材料具有非线性吸收性质, 折射率和吸收系数随光强的变化而变化, 从而改变辐射光的相位、振幅、偏振、传输方向等, 光学材料可用于制造光开关、逻辑门、光信号

处理器等<sup>[3-4]</sup>, 在激光、通信、光电仪器等领域有重要的应用价值。

有机染料及其取代物有非定域的  $\pi$ -共轭电子体系, 迅变强电场下电荷快速重新排布, 响应和恢复时间极短, 展示出较高的极化率, 在光电器件领域有潜在的应用价值<sup>[4]</sup>。无机纳米材料具有良好的热学、机械性能, 吸收紫外波段, 有全面和优异的光学性质。材料常与基体不相溶, 以纳米尺度颗粒分散入基体<sup>[5-7]</sup>, 可通

收稿日期: 2022-03-04; 修回日期: 2022-05-08; 录用日期: 2022-05-27

基金项目: 中国工程物理研究院等离子体物理重点实验室基金(6142A04180309)、南充市市校科技战略合作专项(18SX-HZ0026)

通信作者: \*201699010036@swpu.edu.cn

过基体中纳米颗粒或填充材料类型的调整,实现复合材料性能的改良,这在光电器件领域有广泛的应用<sup>[8]</sup>。

非线性材料可通过合成获得,也可通过物理搅拌分散获得,材料颗粒的尺寸范围为几纳米到几百纳米。为让材料以纳米颗粒分散均匀、减少聚集现象,需基体聚合物[如聚乙烯醇(PVA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等]形成大分子链<sup>[9-11]</sup>。材料分子与聚合物基体形成的特殊内部连接(如氢键或氢氧键等)对复合材料的物化性质有积极的影响,有利于实现物化性质的微调,如:使吸收光谱蓝移或红移,改变材料结晶度、机械强度和环境稳定性等<sup>[6]</sup>。聚合物基体对纳米颗粒起包裹分散的作用,使材料以便于安装和贴附的薄膜形态存在。

酞菁锌(ZnPc)是酞菁中心氢原子被锌取代的有机染料<sup>[12]</sup>,有二维平面 $\pi$ -共轭电子体系<sup>[4]</sup>,利于激发态吸收<sup>[13]</sup>,在紫外-可见光(UV-Vis)宽波段内的吸收强,能满足宽波段、大动态范围的光限幅,响应速度快,可用于人眼和传感器的防护。金属锌原子取代氢原子可增强非线性光学性质和中心锌原子相关的线性光学性质,增强热稳定性和化学稳定性。本文采用Z扫描技术研究了在脉冲激光下曙红Y/PVA薄膜、酞菁锌/PVA薄膜、曙红Y/酞菁锌复合PVA薄膜的三阶非线性光学性质,测出三种薄膜的非线性吸收系数,探讨了它们吸收特性的联系。

## 2 实验部分

### 2.1 样品制备

曙红Y(EY水溶,沪试)的相对分子质量为691.85,

曙红Y是一种还原性和弱光解的染料,光引发效率高,常被应用于光引发体系。分子有单重态-三重态能级结构,单重态跃迁到三重态的概率较大,吸收光谱宽,线性吸收峰为528.7 nm,吸收截面在 $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>量级<sup>[14]</sup>。

酞菁锌(ZnPc,TCI-P0767,质量分数为95.0%)相对分子质量为577.91,分子外围无取代物。酞菁锌分子是五能级结构,分子吸收光能由基态跃迁到两个单重激发态,单重激发态经系间窜越到三重激发态,长寿命三重激发态积累分子数,进而跃迁到高能级三重激发态,实现强辐射光的吸收<sup>[15]</sup>。

PVA是具有优异物理和化学性质的多羟基聚合物,如具有水溶性高、光透过率高、稳定性好、成膜性好等特性,广泛应用于工业、医疗和生物学领域。PVA的聚合度多样,相对分子质量为几千到几十万,不同分子量会影响纳米颗粒的分散度。文中采用89000~98000相对分子质量的聚乙烯醇作为薄膜基体。

溶液浇铸法可制备纳米颗粒分散均匀、表面平整的薄膜样品。以去离子水为溶剂,配制质量分数为5%的PVA溶液<sup>[9,16]</sup>。酞菁锌的溶解度低,为使酞菁锌均匀分散到PVA溶液中,采用20 kHz超声波处理2 h。采用恒温磁力搅拌机制备曙红Y/PVA溶液。取10 mL溶液浇铸到9 cm×12 cm的洁净基板上,水平静置于暗室4 d。图1(a)左图为曙红Y/酞菁锌复合PVA薄膜FH3实物,图1(a)右图为对照洁净基板。图1(b)为薄膜FH3的SEM照片,显示出酞菁锌颗粒尺寸在纳米级,颗粒被包裹在基体PVA分子间,未有明显的团聚,类似的聚合物结构已有报道<sup>[6,17]</sup>。

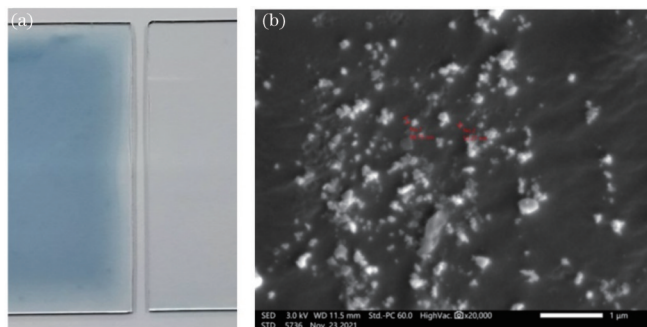


图1 复合薄膜FH3。(a)复合薄膜FH3实物;(b)复合薄膜FH3的扫描电子显微镜(SEM)图片

Fig. 1 Composite film FH3. (a) Object of composite film FH3; (b) SEM image of composite film FH3

薄膜样品的紫外-可见光吸收光谱如图2所示,PVA薄膜无明显特征吸收峰,曙红Y/PVA薄膜在528 nm附近出现尖锐的吸收峰。酞菁锌/PVA薄膜在519 nm附近出现吸收谷,在文中532 nm光源波长附近显示出弱的线性吸收,同时在Q带678 nm附近有弱的吸收峰。复合薄膜FH2、FH4在528 nm与678 nm附近都显示出特征吸收峰,未出现其他特征峰,表明复合薄膜是曙红Y与酞菁锌的物理组合,具有曙红Y与酞菁锌的吸收特性。

### 2.2 实验装置

非线性折射率系数和吸收系数是体现材料非线性

光学特性的重要参数。Z扫描法是比较非线性干涉法、简并四波混频法等更为简便灵敏的测量材料非线性光学性质的方法,仅用单光束即可测量材料的非线性折射率系数和吸收系数的数值及正负,在闭孔下测量非线性折射率系数,在开孔下测量非线性吸收系数。本文采用图3所示的开孔Z扫描装置研究样品的非线性吸收特性。

光源为Quantel公司的Nd:YAG脉冲激光器,波长为532 nm,脉宽为4 ns,重复频率为10 Hz,单脉冲能量为130 uJ。设置了准直扩束系统,以保证测量光束质量,使用计算机控制的微位移平台实现自动化测量。

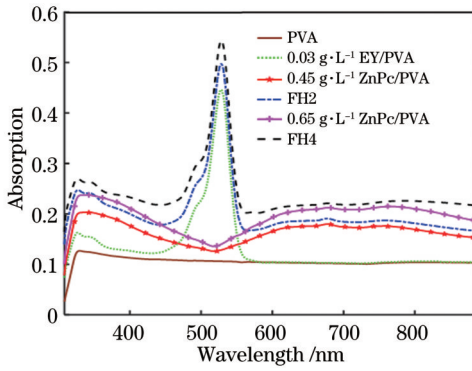


图 2 薄膜 PVA、EY/PVA、ZnPc/PVA、FH2 和 FH4 的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of PVA, EY/PVA, ZnPc/PVA, FH2, and FH4 films

考虑到脉冲激光的不稳定性,取探测器 6 个脉冲能量的平均值来计算透过率,并通过归一化处理透过率得到归一化透过率  $T$  与不同位置  $z$  间的关系曲线。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 曙红 Y/PVA 薄膜

材料的吸收系数与入射光强的关系为

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (1)$$

式中:  $\alpha_0$  为低光强下的线性吸收系数;  $\beta$  为非线性吸收系数;  $I$  为光强。非线性吸收类型决定  $\beta$  与光强的关系,  $\beta$  会随光强的增加而改变正负<sup>[6,18]</sup>,不同波长下二者也会表现出不同的关系<sup>[12]</sup>。

取正透镜 L 焦点处  $z=0$ , 归一化透过率与  $z$  的关系<sup>[19]</sup>为

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

式中:  $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / \left[ 1 + (z/z_0)^2 \right]$ ,  $I_0 = 2E_0 / (\pi^{3/2} \tau \omega_0^2)$  为焦点处光强,  $E_0$  为脉冲能量,  $\tau$  为脉冲宽度, 等效厚度  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 l)] / \alpha_0$ , 线性吸收系数  $\alpha_0 = -\ln(T) / l$ <sup>[20]</sup>,  $l = 40 \mu\text{m}$  为薄膜厚度, 瑞利长度  $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ ,  $\omega_0$  为束腰半径。三阶非线性极化率的虚部  $\text{Im} \chi^{(3)}$  与非线性吸收系数  $\beta$  的关系<sup>[21]</sup>为

$$\text{Im} \chi^{(3)} = \frac{\epsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{400 \pi^2} \beta, \quad (3)$$

式中:  $\epsilon_0$ 、 $c$ 、 $n_0$  分别为真空介电常数、光速及样品线性折射率。

用图 3 所示的装置测得纯聚乙烯醇薄膜的 Z 扫描曲线如图 4(a) 所示, 聚乙烯醇无非线性吸收效应。配制质量分数为  $1.5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.0 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $4.5 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的曙红 Y 的 PVA 溶液, 采用溶液浇铸法制成曙红 Y/PVA 薄膜。用图 3 装置测得曙红 Y/PVA 薄膜的 Z 扫描曲线如图 4(b) 所示。高单峰值表明曙红 Y 有较强的饱和吸收, 非线性吸收系数  $\beta$  为负。吸收系数随光强的增加而减小, 光学吸收减少, 材料就像被“漂白”。曙红 Y 性质稳定, 通过重复测量发现吸收系数稳定。曙红 Y 在低光强下即可激发饱和吸收, 低光强吸收系数较大, 摩尔吸光系数大, 表明它有较高的光引发效率。高质量分数的薄膜饱和吸收强。用式 (2) 分别拟合三种样品的实验数据, 得到相应的参数如表 1 所示, 表 1 中  $I_s$  为饱和光强,  $\text{esu}$  为高斯制单位,  $1 \text{ esu} = 3.33564096 \times 10^{-10} \text{ C}$ 。

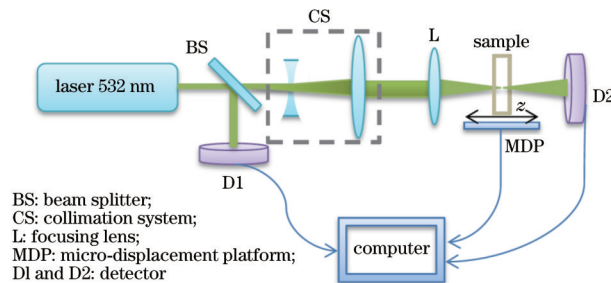


图 3 开孔 Z 扫描实验装置

Fig. 3 Experimental setup for open aperture Z-scan

#### 3.2 酞菁锌/PVA 薄膜

配制酞菁锌的质量分数为  $0.45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PVA 溶液, 采用溶液浇铸法制成酞菁锌/PVA 薄膜。用图 3 中装置测得酞菁锌/PVA 薄膜的 Z 扫描曲线如图 5 所示。在纳秒脉冲激光下, Z 扫描曲线呈单谷特征, 表明酞菁锌/PVA 薄膜有反饱和吸收, 非线性吸收系数  $\beta$  为正。在样品的不同位置进行测量, 得到的 Z 扫描曲线稳定。酞菁锌的质量分数高, 则透过率小, 吸收系数大, 且有更好的光限幅作用。酞菁锌激发态的吸收截面  $\sigma_1 = [(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2]$ , 基态吸

收截面  $\sigma_0 = [(0.5 \pm 0.1) \times 10^{-17} \text{ cm}^2]$ , 因此酞菁锌产生反饱和吸收<sup>[15]</sup>。弱光下酞菁锌几乎透明, 强光下吸收增加, 材料就像被“染黑”。利用式 (2) 分别拟合两种样品的实验数据, 得到的参数如表 1 所示。

#### 3.3 曙红 Y/酞菁锌复合 PVA 薄膜

单一材料可表现出饱和吸收或反饱和吸收, 饱和吸收可转变成反饱和吸收, 这种性质可用于制作新型光开关与光限幅器<sup>[6]</sup>。材料同时发生符号相反的非线性吸收时, 总吸收系数<sup>[22-23]</sup>为

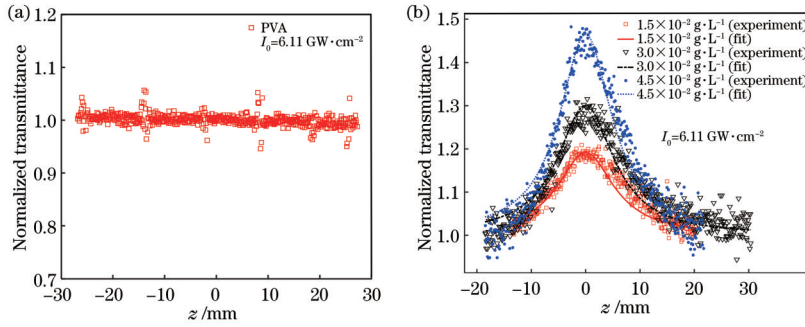


图 4 开孔 Z 扫描曲线。(a) PVA 薄膜; (b) 不同质量分数的曙红 Y/PVA 薄膜

Fig. 4 Open aperture Z-scan curves. (a) PVA film; (b) eosin Y/PVA films with different mass fractions

表 1 曙红 Y 与酞菁锌薄膜的参数

Table 1 Parameters of eosin Y and zinc phthalocyanine films

Parameter	Mass fraction of EY/PVA / (10 <sup>-2</sup> g·L <sup>-1</sup> )			Mass fraction of ZnPc/PVA / (g·L <sup>-1</sup> )	
	1.5	3.0	4.5	0.45	0.65
$\beta / (\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1})$	-92.74 ± 2.45	-143.28 ± 3.97	-248.67 ± 5.94	15.47 ± 1.44	27.64 ± 1.26
$I_s / (10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.29	0.31	0.38	—	—
$\text{Im } \chi^{(3)} / (10^{-12} \text{ esu})$	22.73	35.12	60.95	3.79	6.77
Modulation depth / %	16.33	25.28	41.46	11.36	18.97

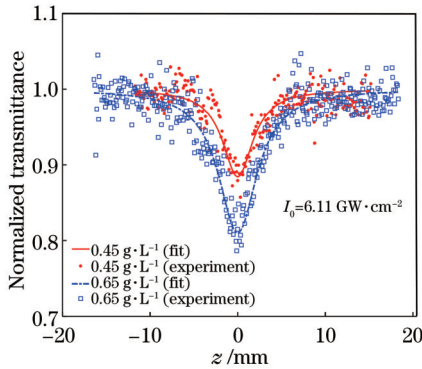


图 5 不同质量分数的酞菁锌/PVA 薄膜的开孔 Z 扫描曲线

Fig. 5 Open aperture Z-scan curves of zinc phthalocyanine/PVA films for different mass fractions

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s} + \beta I, \quad (4)$$

式中:  $\alpha_0 / (1 + I/I_s)$  为饱和吸收的作用,  $\beta I$  为反饱和吸收的作用。

开孔时, 归一化透过率<sup>[22,24]</sup>为

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left[ \frac{\alpha(I) I_0 L_{\text{eff}}}{1 + z^2/z_0^2} \right]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}}, \quad (5)$$

用式(5)拟合透过率的实验数据即可获得  $\beta$  与  $I_s$  的数值<sup>[23,25]</sup>。

配制如表 2 所示的 4 种曙红 Y/酞菁锌复合 PVA 薄膜。在两种光强  $I_0$  下, 用图 3 装置测得 4 种薄膜的 Z 扫描曲线如图 6 所示, 方格为实验数据, 实线是依据式(4)、(5)拟合的曲线, 4 种样品均表现出非线性吸收, 拟合得到的参数如表 2 所示。当  $I_0$  为 9.40 GW·cm<sup>-2</sup> 时, 远离焦点的弱光强处, 4 种样品的透过率较低。从  $z$  轴正负方向往焦点靠近, 光强逐渐增大, 透率先增大后减小, 在焦点处透过率达到极小值, Z 扫描曲线呈现“M 顶”特征。远离焦点处, 4 种样品表现为饱和吸收, 而在焦点附近表现为较强的反饱和吸收, 存在从饱和吸收转变为反饱和吸收的机制。当  $I_0$  为 6.11 GW·cm<sup>-2</sup> 时, 样品 FH2 未出现明显的反饱和吸收, 仅表现出曙红 Y 的饱和吸收。实验数据关于焦点

表 2 复合材料的构成

Table 2 Compositions of composite films

Film	Mass fraction of ZnPc / (g·L <sup>-1</sup> )	Mass fraction of EY / (10 <sup>-2</sup> g·L <sup>-1</sup> )	$I_0 / (10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta / (\text{cm} \cdot \text{GW}^{-1})$	$I_s / (10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\text{Im } \chi^{(3)} / (10^{-12} \text{ esu})$	Modulation depth / %
FH1	0.45	1.5	9.40	4.61 ± 0.58	0.177	1.13	11.78
FH2	0.45	3.0	9.40	3.56 ± 0.35	0.186	0.87	7.80
FH3	0.65	1.5	9.40	5.80 ± 0.27	0.165	1.42	14.53
FH4	0.65	3.0	9.40	4.10 ± 0.75	0.172	1.00	10.28

未能完全对称,可能是由于采用 10 Hz 的连续脉冲引

发了热效应<sup>[26-27]</sup>。

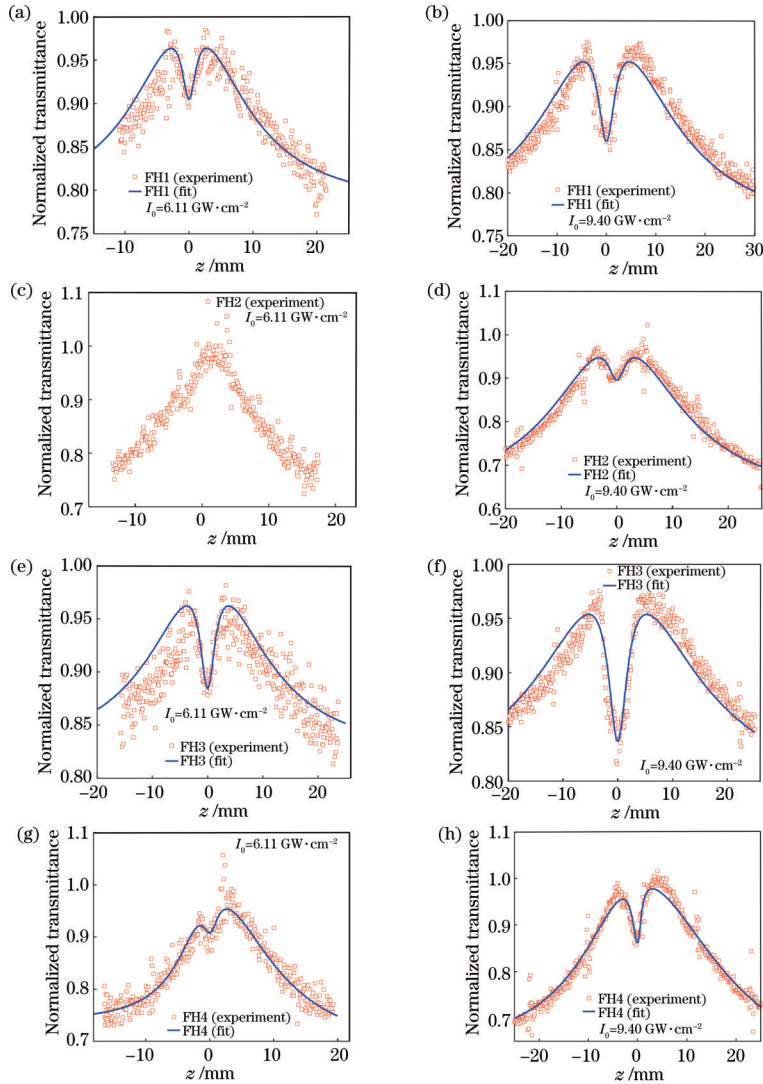


图 6  $I_0$  为  $6.11 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  和  $9.40 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  时曙红 Y/酞菁锌复合 PVA 薄膜的开孔 Z 扫描曲线。(a)(b) 复合薄膜 FH1; (c)(d) 复合薄膜 FH2; (e)(f) 复合薄膜 FH3; (g)(h) 复合薄膜 FH4

Fig. 6 Open aperture Z-scan curves of eosin Y/zinc phthalocyanine composite PVA films for  $I_0$  of  $6.11 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$  and  $9.40 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ . (a)(b) Composite film FH1; (c)(d) composite film FH2; (e)(f) composite film FH3; (g)(h) composite film FH4

PVA 无非线性吸收<sup>[5,9]</sup>, 不影响曙红 Y 与酞菁锌的吸收特性, PVA 只提供良好的分散成膜环境。图 6 表明曙红 Y 与酞菁锌的非线性可单独表现出来, 二者没有消除彼此的吸收特性。复合材料同时兼备饱和吸收与反饱和吸收。酞菁锌的质量分数相同时, 曙红 Y 质量分数高的样品的顶谷变浅, 反饱和吸收被抑制, 甚至被完全抑制, 仅表现出饱和吸收, 基态的饱和吸收有优先激发的优势。曙红 Y 的质量分数相同时, 酞菁锌质量分数高的样品的顶谷变深, 反饱和吸收增强, 高光强下激发态的反饱和和吸收占优势。

如图 7 所示, 酞菁锌/PVA 薄膜的透过率随光强的增大而逐渐降低, 展示出光限幅行为。低光强下复合薄膜 FH3、FH4 的透过率随光强的增加而提高, 为饱和吸收。在高光强下, 复合薄膜的透过率降低, 为反饱和吸收, 有光限幅行为。复合薄膜从饱和吸收转为反

饱和吸收, 存在转换光强阈值, 转换光强阈值可由曙红 Y 的掺杂来调控。光强未到达材料的阈值光强时, 材料表现为曙红 Y 的饱和吸收; 光强大于材料的阈值光强时, 材料表现出酞菁锌的反饱和和吸收。这种独特的行为可用于被动激光锁模和光限幅<sup>[22,24,28-29]</sup>。

单一材料常表现出单一的饱和吸收或反饱和吸收特性, 有部分材料可同时表现出饱和吸收与反饱和吸收特性, 但激发的条件苛刻<sup>[6,18]</sup>。有机染料三重态寿命长, 有较低的饱和吸收光强<sup>[24]</sup>, 曙红 Y 低光强下透过率低, 吸收较大, 高光强下透过率高、吸收较小。酞菁锌在焦点附近的透过率低, 远离焦点处未激发反饱和和吸收时透过率高。复合材料分别在低光强与高光强下都有良好的吸收, 透过率被限制在一定范围。复合材料避免单酞菁锌在低光强时吸收的不足, 同时避免单曙红 Y 在高光强时吸收的不足, 两者吸收特性得到互补。

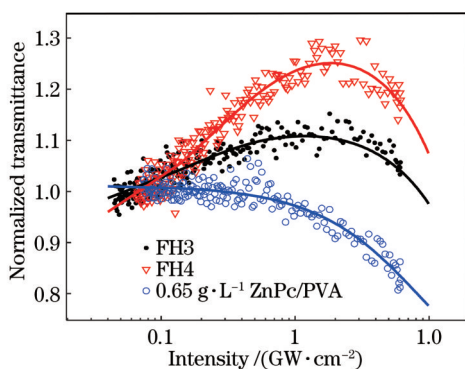


图7 曙红 Y/酞菁锌复合 PVA 薄膜 FH3、FH4 和  $0.65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  酞菁锌/PVA 薄膜的归一化透过率与入射光强的关系

Fig. 7 Normalized transmittance of eosin Y/zinc phthalocyanine composite PVA films FH3 and FH4, and  $0.65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  zinc phthalocyanine/PVA film varying with laser intensity

复合材料实现了饱和吸收与反饱和吸收间的调节功能,实现功能材料限幅特性的“加法”。如表 2 所示,当酞菁锌的质量分数相同时,改变曙红 Y 的质量分数可获得不同的非线性吸收系数  $\beta$ 。在反饱和吸收材料里掺杂适量饱和吸收材料,可连续调节吸收系数  $\beta$ ,起到有效控制输出光强的目的,该方法可用于新型光限幅器和光开关。

## 4 结 论

在脉冲激光作用下,Z 扫描显示:曙红 Y 具有饱和吸收特性,非线性吸收系数  $\beta$  随质量分数的增加而增大;酞菁锌具有反饱和吸收特性,非线性吸收系数  $\beta$  随质量分数的增加而增大;两者稳定性好。曙红 Y/酞菁锌复合 PVA 薄膜兼备饱和吸收与反饱和吸收,二者未消除彼此的吸收特性,复合材料可弥补单一材料吸收的不足。低光强下曙红 Y 的饱和吸收占优势,高光强下酞菁锌的反饱和吸收占优势,两者的吸收特性得到互补。通过调整曙红 Y 和酞菁锌的质量分数的配比可调控总吸收系数,实现饱和吸收与反饱和吸收间的互相调节,调节非线性吸收系数  $\beta$ ,实现材料限幅特性的“加法”,达到有效调控输出光强的目的。这种复合材料可用于新型光限幅器、光开关及锁模器等,为制造特定吸收系数的光学器件提供思路。

### 参 考 文 献

[1] 宋瑛林,李淳飞.非线性光学限幅技术与激光防护[J].物理,1996,25(6):354-357.  
Song Y L, Li C F. Nonlinear optical limiting technology and laser protection[J]. Physics, 1996, 25(6): 354-357.  
[2] Mathews S J, Kumar S C, Giribabu L, et al. Large third-order optical nonlinearity and optical limiting in symmetric and unsymmetrical phthalocyanines studied using Z-scan[J]. Optics Communications, 2007, 280(1): 206-212.  
[3] 詹勇军,王锋,白黎,等.Z扫描技术及其在材料学中的

应用[J].材料导报,2007,21(8):99-102.

Zhan Y J, Wang F, Bai L, et al. Z-scan techniques and its applications in material[J]. Materials Reports, 2007, 21(8): 99-102.  
[4] Abdullah M, Bakhtiar H, Krishnan G, et al. Transition from saturable absorption to reverse saturable absorption of carmoisine dye under low-powered continuous wave laser excitation[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 115: 97-103.  
[5] Li Y, Zhang Z, Zhu J H. Broadband optical limiting properties of Tungsten Trioxide-Poly (Vinyl Alcohol) solid-state nanocomposite films[J]. Optical Materials, 2021, 119: 111359.  
[6] Viswanath V, Subodh G, Muneera C I. Zinc Phthalocyanine-Poly (Vinyl Alcohol) nanocomposite films: low threshold optical limiting properties based on third-order nonlinear absorption response[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 127: 106168.  
[7] Yu B L, Zhu C S, Gan F X. Optical nonlinearity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles studied by Z-scan technique[J]. Journal of Applied Physics, 1997, 82(9): 4532-4537.  
[8] Anandalli M H, Bhajantri R F, Maidur S R, et al. Fluorescence and third-order nonlinear optical properties of thermally stable CBPEA dye-doped PMMA/ZnO nanocomposites[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(13): 10531-10547.  
[9] Sreeja S, Sreedhanya S, Smijesh N, et al. Organic dye impregnated poly (vinyl alcohol) nanocomposite as an efficient optical limiter: structure, morphology and photophysical properties[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(24): 3851-3861.  
[10] Machida S, Wakamatsu T, Masuo S, et al. Morphology and photophysical properties of polymer thin films dispersed with dye nanoparticle[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(9): 2615-2619.  
[11] Ostuni R, Larciprete M C, Leahu G, et al. Optical limiting behavior of zinc phthalocyanines in polymeric matrix[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(3): 033116.  
[12] Santhi A, Nambodiri V V, Radhakrishnan P, et al. Spectral dependence of third order nonlinear optical susceptibility of zinc phthalocyanine[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 100(5): 053109.  
[13] Larciprete M C, Ostuni R, Belardini A, et al. Nonlinear optical absorption of zinc-phthalocyanines in polymeric matrix[J]. Photonics and Nanostructures: Fundamentals and Applications, 2007, 5(2/3): 73-78.  
[14] 杨森,司金海,李淳飞,等.基于激发态吸收的曙红 Y 凝胶全光开关[J].光学学报,1994,14(4):412-415.  
Yang M, Si J H, Li C F, et al. All-optical switching with eosin Y aerosol utilizing excited-state absorption[J]. Acta Optica Sinica, 1994, 14(4): 412-415.  
[15] de Boni L, Piovesan E, Gaffo L, et al. Resonant nonlinear absorption in Zn-phthalocyanines[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(30): 6803-6807.  
[16] Geetha S, Kumari S, Muneera C I. Optical limiting

- behavior of Congo-red and crystal-violet dyes in solid matrices for nanosecond pulses[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21: 1339-1340.
- [17] Lai C H, Lee W F, Wu I C, et al. Highly luminescent, homogeneous ZnO nanoparticles synthesized via semiconductive polyalkyloxylthiophene template[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(39): 7284-7289.
- [18] Sreekumar G, Frobel P G L, Muneera C I, et al. Saturable and reverse saturable absorption and nonlinear refraction in nanoclustered Amido Black dye-polymer films under low power continuous wave He-Ne laser light excitation[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2009, 11(12): 125204.
- [19] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1990, 26(4): 760-769.
- [20] 苏红, 李臻元, 龚海彬, 等. 基于 Z 扫描系统的石墨烯非线性吸收特性研究 [J]. *光学技术*, 2019, 45(4): 482-485.
- Su H, Li Z Y, Gong H B, et al. Research on nonlinear absorption characteristics of graphene based on Z-scanning system[J]. *Optical Technique*, 2019, 45(4): 482-485.
- [21] 徐翔, 张莹, 刘增辉, 等. 层间电荷转移增强二硫化铼/石墨烯异质结薄膜的反饱和和吸收特性 [J]. *光学学报*, 2021, 41(20): 2016002.
- Xu X, Zhang Y, Liu Z H, et al. Enhancement of reverse saturable absorption of rhenium disulfide/graphene heterojunctions by interlayer charge transfer[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(20): 2016002.
- [22] Gao Y C, Kong D G. Nonlinear optical response of noble metal nanoparticles[M]//*Laser technology and its applications*. London: IntechOpen, 2019: 80841.
- [23] Yamashita S. Nonlinear optics in carbon nanotube, graphene, and related 2D materials[J]. *APL Photonics*, 2019, 4(3): 034301.
- [24] Zhang F, Wu Z X, Wang Z P, et al. Strong optical limiting behavior discovered in black phosphorus[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(24): 20027-20033.
- [25] Gao Y C, Zhang X R, Li Y L, et al. Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles[J]. *Optics Communications*, 2005, 251(4/5/6): 429-433.
- [26] Savelyev M S, Gerasimenko A Y, Podgaetskii V M, et al. Conjugates of thermally stable phthalocyanine J-type dimers with single-walled carbon nanotubes for enhanced optical limiting applications[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 117: 272-279.
- [27] Pramodini S, Deepika, Sandhya, et al. Studies on thermally induced third-order optical nonlinearity and optical power limiting response of Azure B under CW He-Ne laser excitation[J]. *Optics & Laser Technology*, 2014, 62: 58-62.
- [28] Chehrghani A, Torkamany M J. Nonlinear optical properties of laser synthesized Pt nanoparticles: saturable and reverse saturable absorption[J]. *Laser Physics*, 2014, 24(1): 015901.
- [29] Ganeev R A, Tugushev R I, Usmanov T. Application of the nonlinear optical properties of platinum nanoparticles for the mode locking of Nd: glass laser[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(4): 647-651.