

文章编号:1004-4213(2011)04-0547-5

适用于全光开关的 $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$ 三阶非线性光学性质研究

李国超^a,任詮^a,王新强^b,杨洪亮^a,陈经纬^a,蔡宁宁^b

(山东大学 a. 信息科学与工程学院; b. 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要:合成了一种金属有机配合物 $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$. 配制了浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$ /乙腈溶液,并用旋涂法制备了掺杂浓度质量比为 1% 的 $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$ /PMMA 复合薄膜. 运用 Z 扫描方法,分别研究了样品溶液和薄膜在波长为 1 064 nm,脉宽为 20 ps 条件下的三阶非线性光学性质. 研究发现薄膜的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 比溶液高出三个数量级. 其中,薄膜的非线性折射率 n_2 为 -1.76×10^{-15} m²/W、三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 为 9.37×10^{-10} esu. 结果表明,该材料在全光开关方面具有潜在的应用价值.

关键词:三阶非线性光学性质;全光开关;DMIT 类聚合物;Z 扫描技术

中图分类号:O437

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114004.0547

0 引言

金属有机配合物 1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基(DMIT)类材料及其衍生物因其特有的三阶非线性光学特性,受到越来越广泛的关注和重视^[1-7]. DMIT 本身结构具有大的 π 共轭结构,离域 π 电子十分有利于产生三阶非线性光学效应. 当引入过渡金属离子后,会形成更大的共轭体系,金属与 DMIT 之间的电荷转移使整个共轭体系的电子离域性更强,过渡金属的 d 轨道与 DMIT 的 π 电子轨道的相互作用进一步增强了整个体系的三阶非线性光学效应,且这种效应响应时间非常快. 三阶非线性光学材料的一个重要用途是用于制作全光开关^[8]. 基于非线性折射型的全光开关要求材料具有大的三阶光学非线性、小的线性和非线性吸收及快的响应时间.

文献[3,6]运用飞秒分辨光克尔技术对已合成的一些 DMIT 类材料的三阶光学非线性时间响应特性进行了研究,发现 DMIT 类材料的响应时间约为 200 fs. 证明了 DMIT 类材料确实具有极快的响应速度.

研究发现四丙基铵二(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基)-金 $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$,

PrAu) 具有大的三阶光学非线性、十分小的线性和非线性吸收,在全光开关应用方面具有潜在的应用价值. 本文介绍了 PrAu 的合成方法,并配置了浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 PrAu/乙腈溶液,用旋涂法制备了掺杂浓度质量比为 1% 的 PrAu/PMMA 复合薄膜. 通过 Z 扫描方法,分别测试了样品溶液和薄膜在波长为 1 064 nm,脉宽为 20 ps 条件下的三阶非线性光学特性,并对比分析了实验结果.

1 实验

1.1 样品制备和线性性能测试

PrAu 的分子结构式如图 1. 其制备方法为:在氮气保护下,首先将 4,5-二苯甲酰硫基-1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮(BBDT, 12.74 g)悬浮于甲醇(MeOH, 160 mL)中;然后在室温下将由钠(1.45 g)和甲醇(160 mL)反应产生的甲醇钠(NaOMe)溶液加入到上述悬浊液中生成黑红色溶液;再将溶解在甲醇(40 mL)中的 $H AuCl_4 \cdot 4H_2O$ (6.18 g)溶液和溶解在水(15 mL)中的四丙基溴化铵(Pr_4NBr , 8.38 g)依次加入到上述黑红色溶液中并在室温下不停搅拌;在混合物不停搅拌下反应约 30 min 后,将反应液过滤,沉淀用甲醇和去离子水多次清洗,晾干以后即得到紫红色的 PrAu 晶粒.

基金项目:国家自然科学基金(No. 60778037, No. 50772059)和高等学校全国优秀博士学位论文专项资金(No. 200539)资助

第一作者:李国超(1986-),男,硕士研究生,主要研究方向为波导非线性光学. Email:guochaolee@163.com

导师(通讯作者):任詮(1948-),女,教授,主要研究方向为非线性光学、晶体光学. Email:qren@sdu.edu.cn

收稿日期:2010-12-08;修回日期:2011-01-14

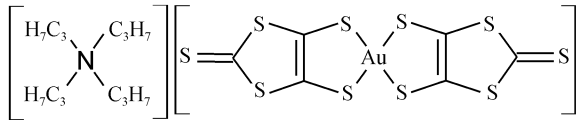


图1 PrAu的分子结构式

Fig. 1 Molecular structure of PrAu

将合成的 PrAu 进行多次重结晶以提高纯度后,称取适量的 PrAu 粉末,分别溶于定量乙腈溶剂中,经过超声分散,配置成溶液浓度为 1×10^{-3} mol/L 和 2×10^{-5} mol/L 的 PrAu/乙腈溶液. 由于 DMIT 类材料的溶解度较低,无法配制成高浓度的溶液,且溶液中材料分子不够稳定,单一研究 DMIT 类材料的三阶非线性光学特性是远远不够的. 因此分别以石英玻璃和硅片作为衬底,采用旋涂法^[9]制备了掺杂浓度质量比为 1% 的 PrAu/PMMA 复合薄膜和纯 PMMA 薄膜.

取适量 PrAu/乙腈溶液置于 10 mm 比色皿中. 在室温下,利用分光光度计 (Unico UV-2102, USA) 在 200~1100 nm 范围内测量了 PrAu/乙腈溶液和石英衬底 PrAu 薄膜的线性吸收光谱,比色皿、溶剂、PMMA 和石英衬底的影响均在确定基线时被除去. 利用棱镜耦合测试仪 (Sairon SPA-4000, Korea) 对硅片衬底的 PrAu/PMMA 复合薄膜的折射率和膜厚进行了测试^[10].

1.2 Z 扫描技术

将浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 PrAu/乙腈溶液置于 1 mm 比色皿中,采用 Z 扫描方法^[11-12]分别测试了 PrAu 溶液与薄膜的三阶非线性光学特性. Z 扫描方法的实验装置简单而灵敏度、精确度高,并且可以区分三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的实部(非线性折射)和虚部(非线性吸收)的贡献. 图 2 是 Z 扫描实验装置图. 激光器输出的基模高斯光束经分束镜 (BS) 分束后,一束进入光电探测器 D_1 (J3-05, Moletron),作为标定入射光强的参考光. 另一束沿 z 方向经凸透镜聚焦入射到样品上,探测器 D_2 (J3-10, Moletron) 接收经过样品的信号光. 如果在 D_2 前放置光阑,为闭孔 (Closed Aperture, CA) Z 扫描;反之,当 D_2 前无光阑,为开孔 (Open aperture,

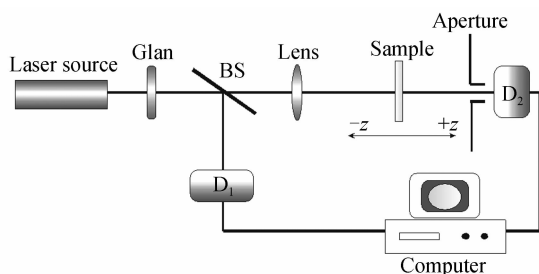


图2 Z扫描实验装置

Fig. 2 Experimental setup for the Z-scan measurements

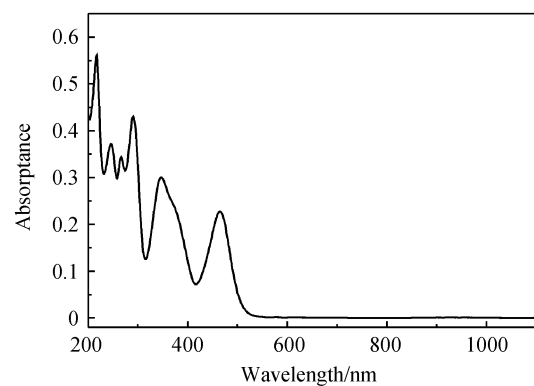
OA) Z 扫描. 当样品沿 Z 轴由 $-z$ 到 $+z$ 移动时,由于样品的三阶非线性作用, D_2 接受的光信号强度会发生变化,经归一化处理,可以得到包含样品三阶非线性特性的开孔和闭孔曲线.

实验所用光源为 Nd:YAG 锁模脉冲激光器 (LeopardD-10, Continuum Inc), 输出波长 1 064 nm, 脉宽 20 ps, 重复频率 10 Hz 的基模高斯光束. 激光由焦距为 15 cm 的凸透镜聚焦到样品池上. 在测试样品前,先用 CS_2 对系统进行了校准. 经测量,聚焦后束腰半径为 $36.81 \mu\text{m}$, 相应的瑞利长度为 3.998 mm, 样品可以满足薄样品近似条件. 激光在焦点处的光功率密度为 $5.025 (\pm 0.3) \text{ GW/cm}^2$. 为了得到材料的精确 Z 扫描结果,同时做了纯乙腈溶剂、纯 PMMA 薄膜的 Z 扫描实验,除去了它们对样品 Z 扫描结果的影响.

2 结果与分析

2.1 样品线性性能测试结果

利用分光光度计对样品的线性吸收光谱进行了测试,得到浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 PrAu/乙腈溶液和 PrAu/PMMA 复合薄膜在 1064 nm 处的线性吸收系数分别为 0.1 cm^{-1} 、 11.7 cm^{-1} . 如图 3,样品在紫外-可见光区出现了五个峰值,分别位于 217 nm、246 nm、290 nm、347 nm、465 nm 处. 其中,347 nm 处的吸收峰认为是由于 $S \rightarrow Au$ 的电荷转移造成的,而其余四个吸收峰则是由于 $\pi-\pi^*$ 跃迁造成的^[13].

图3 室温下,浓度 2×10^{-5} mol/L 的 PrAu/乙腈溶液紫外-可见-近红外的吸收光谱Fig. 3 UV-Vis-NIR absorption spectrum of acetoneitrile solutions of PrAu at a concentration of 2×10^{-5} mol/L at room temperature

利用棱镜耦合测试仪测出 PrAu/PMMA 薄膜的厚度为 $1.45 \mu\text{m}$, 并得到薄膜在 632.8 nm、1310 nm 和 1 550 nm 下的三个折射率,然后通过 Sellmeier 折射率色散公式 $n = A + B/\lambda^2 + C\lambda^4$ (其中 A 、 B 、 C 为 Sellmeier 色散系数) 拟合得到薄膜在 1 064 nm

处的折射率为 1.4897^[14](见图 4).

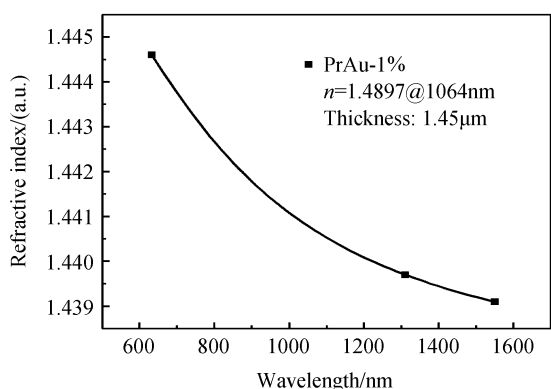


图 4 PrAu/PMMA 复合薄膜的线性折射率曲线
Fig. 4 The linear refractive index curves of the PrAu-doped PMMA thin film

2.2 Z 扫描结果和数据处理

图 5 和图 6 分别给出了 PrAu 的乙腈溶液和 PrAu/PMMA 复合薄膜的闭孔与开孔 Z 扫描曲线. 先峰后谷的闭孔 Z 扫描曲线特性表明材料在 1 064 nm、20 ps 的激光作用下产生的三阶非线性折射率 n_2 为负值, 对应自散焦效应^[15]. 材料的开孔 Z 扫描曲线基本为两条直线, 表明不存在非线性吸收现象即非线性吸收系数 $\beta \approx 0$. 焦点处的非线性相移

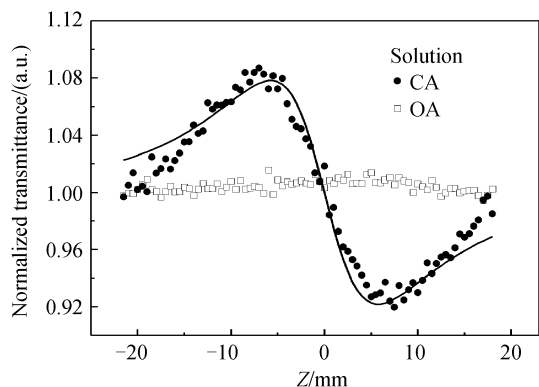


图 5 PrAu/乙腈溶液的归一化的闭孔与开孔 Z 扫描曲线
Fig. 5 Normalized Z-scan transmittance curves of sample solution and, OA and CA Z-scan

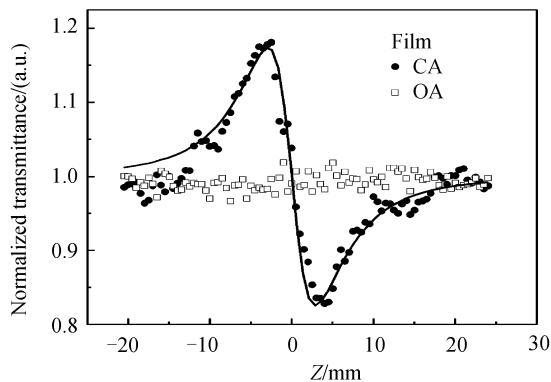


图 6 PrAu/PMMA 复合薄膜的归一化的闭孔与开孔 Z 扫描曲线
Fig. 6 Normalized Z-scan transmittance curves of sample film, OA and CA Z-scan

$\Delta\Phi_0$ 可以通过拟合开孔曲线得到, 拟合公式为

$$T_{CA} = 1 + \frac{4\Delta\varphi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (1)$$

式中, T_{CA} 为归一化的闭孔 Z 扫描曲线, $x = z/z_0$, z 为样品到焦点的距离, z_0 为瑞利长度.

如图 5、6 所示, 材料的开孔曲线基本为两条直线, 非线性吸收系数 $\beta \approx 0$. 材料的非线性折射率 n_2 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可由式(2)、(3)得到

$$\Delta\varphi_0 = k I_0 n_2 L_{eff} \quad (2)$$

$$\chi^{(3)} (\text{esu}) = \text{Re}\chi^{(3)} (\text{esu}) = \frac{cn_0^2}{120\pi^2} n_2 \quad (3)$$

式中, k 为波矢, I_0 为焦点处的光强, $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$, α_0 为样品的线性吸收系数, L 为样品厚度, n_0 为样品的线性折射率.

由于 DMIT 类材料的溶解度较低, 无法配制成高浓度的溶液, 且溶液中材料分子不够稳定, 单一研究 DMIT 类材料的三阶非线性光学特性是远远不够的. 因此, 采用旋涂法制备了掺杂质量比为 1% 的 PrAu/PMMA 复合薄膜, 复合薄膜不仅提高了材料的粒子数密度, 而且巩固了结构的稳定性. PrAu/乙腈溶液和 PrAu/PMMA 复合薄膜的三阶非线性光学特性如表 1. 薄膜的三阶非线性折射率 n_2 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 比溶液高出三个数量级, 表明薄膜的三阶非线性光学特性较溶液有显著改善. PrAu/PMMA 复合薄膜的线性和非线性光学性质均满足了全光开关的基本要求. 通过研究对比 DMIT 类材料的溶液与薄膜的三阶非线性光学特性, 对于研究适用于全光开关的 DMIT 类材料的器件化和实用化提供了帮助.

表 1 样品的三阶非线性光学系数

Table 1 Nonlinear optical properties at 1 064 nm of the samples

| Sample | Concentration | $n_2 (10^{-18} \text{ m}^2/\text{W})$ | $\chi^{(3)} (10^{-13} \text{ esu})$ |
|----------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| Solution | $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ | -1.30 | 5.89 |
| Film | 1wt. % | -1.76×10^3 | 9.37×10^3 |

2.3 样品薄膜的全光开关品质因子

三阶非线性光学材料的一个重要用途是用于制作全光开关. 基于非线性折射型的全光开关要求材料具有大的三阶非线性、小的线性和非线性吸收及快的响应时间. Stegeman 和 Smith 提出了表征材料是否适用于全光开关器件的两个品质因子 $W = n_2 I_0 / \alpha_0 \lambda$ 和 $T = \beta \lambda / n_2$ ^[16-17]. 如果非线性光学材料的这两个参量同时满足 $|W| \gg 1$ 且 $|T| \ll 1$, 就表明该材料在全光开关方面具有巨大的应用潜力. 经计算 PrAu/PMMA 复合薄膜的全光开关品质因子: $|W| = 71.11$, $|T| \approx 0$. 完全满足了全光开关器件的两个品质因子要求.

3 结论

合成了一种金属有机配合物四丙基铵二(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫基)-金($[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$, PrAu). 配置了浓度为 1×10^{-3} mol/L 的 PrAu/乙腈溶液, 并用旋涂法制备了掺杂质量比 1% 的 PrAu/PMMA 复合薄膜. 通过 Z 扫描方法, 分别测试了样品溶液和薄膜在波长为 1 064 nm, 脉宽为 20 ps 条件下的三阶非线性光学特性. 通过公式处理 Z 扫描数据发现, 薄膜的三阶非线性折射率 n_2 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 比溶液高出三个数量级. PrAu/PMMA 复合薄膜的全光开关品质因子同时满足了适用于全光开关的要求. 结果表明该材料在全光开关方面具有潜在的应用价值.

参考文献

- [1] WINTER C S, HILL C A S, UNDERHILL A E, *et al.* Near resonance optical nonlinearities in nickel dithiolene complexes [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, **58**(2): 107-109.
- [2] YANG Chu-luo, QIN Jin-gui, LIU Dao-yu, *et al.* Synthesis and third-order optical nonlinearity of organometallic salts $(CpFeBz)_n[M(L)_2]$ ($L = mnt$ or $dmit$) [J]. *Acta Chimica Sinica* 1997, **55**(8): 846-852.
杨楚罗, 秦金贵, 刘道玉, 等. 金属有机电荷转移盐 $(CpFeBz)_n[M(L)_2]$ ($L = mnt$ or $dmit$) 的合成及其三阶非线性光学性质[J]. 化学学报, 1997, **55**(8): 846-852.
- [3] WANG Shu-feng, HUANG Wen-tao, ZHANG Tie-qiao, *et al.* Third-order nonlinear optical properties of didodecyldimethylammonium - $Au(dmit)_2$ [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75**(13): 1845-1847.
- [4] SUN Zhen-rong, TONG Ming-hong, ZENG He-ping, *et al.* Optical limiting response in a unsymmetrical dithiolene metal complex $(Me_4N)_2[Zn(dmit)(Sph)_2]$ [J]. *Chem Phys Lett*, 2001, **342**(3-4): 323-327.
- [5] LIU Cai-ming, ZHANG De-qing, SONG Yan-lin, *et al.* Synthesis, crystal structure and third-order nonlinear optical behavior of a novel dimeric mixed-ligand Zinc(II) Complex of 1,3-Dithiole-2-thione-4,5-dithiolate [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2002, **2002**(7): 1591-1594.
- [6] YANG Hong-liang, WANG Xin-qiang, REN Quan, *et al.* Study on the third-order nonlinear optical properties of bis (tetrabutylammonium) bis (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolato) cadmium [J]. *Opt Commun*, 2005, **256**(4-6): 256-260.
- [7] ALOUKOSA P, COURISA S, KOUTSELASC J B, *et al.* Transient nonlinear optical response of novel neutral unsymmetrical nickel dithiolene complexes [J]. *Chem Phys Lett*, 2006, **428**(1-3): 109-113.
- [8] LIU Ru-jun, XU Tang, ZHANG Chun-ping, *et al.* Effects of doping concentration and solvent on all-optical switching characteristics of azo-dye-doped polymer film [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(2): 252-255.
刘如军, 许棠, 张春平, 等. 掺杂浓度与溶剂对偶氮聚合物薄膜全光开关特性的影响[J]. 光子学报, 2008, **37**(2): 252-255.
- [9] 黄春辉, 李富友, 黄维, 有机电致发光材料与器件 [M]. 1 版. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 57-61.
- [10] XIAO Bing-gang, SHEN Su, DI Yue-miao. Theoretical analysis for measuring optical parameters of negative-refractive-index film with prism coupler [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(7): 1230-1234.
肖丙刚, 申溯, 邸岳淼, 等. 棱镜偶合法测量法负折射率材料光学特性理论研究[J]. 光子学报, 2007, **36**(7): 1230-1234.
- [11] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, VAN SRYLAND E W. High sensitivity, single-beam n_2 measurements [J]. *Opt Lett*, 1989, **14**(17): 955-957.
- [12] SHEIK-BAHAE M, SAID A A, WEI T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J Quantum Elect*, 1990, **26**(4): 760-769.
- [13] MATSUBAYASHI G, YOKOZAWA. Spectroscopy and electrical conductivity of $[Au(C_3S_5)_2]^{n-}$ and $[Au(C_3Se_5)_2]^{n-}$ ($n = 0-1$) complexes and X-ray crystal structure of $[NBu_4][Au(C_3S_5)_2]$ [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1990, **1990**(10): 3535-3539.
- [14] KERSTEN R T. A new method for measuring refractive index and thickness of liquid and deposited solid thin films [J]. *Opt Commun*, 1974, **13**(3): 327-329.
- [15] ZHANG Kun, WANG Fang-fang, ZHU Bao-hua, *et al.* Nonlinear optical properties of p-HpcCo and p-HPcZn [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(11): 1928-1932.
张昆, 王芳芳, 朱宝华, 等. p-HpcCo 和 p-HPcZn 的非线性光学性质研究[J]. 光子学报, 2010, **39**(11): 1928-1932.
- [16] STEGEMAN G I, WRIGHT E M, FINLAYSON N, *et al.* Third order nonlinear integrated optics [J]. *J Lightwave Technol*, 1988, **6**(6): 953-970.
- [17] CHEN Q Y, SARGENT E H, LECLERC N, *et al.* Ultrafast nonresonant third-order optical nonlinearity of a conjugated 3,3'-bipyridine derivative from 1 150 to 1 600 nm [J]. *Appl Phys Lett*, 2003, **82**(25): 4420-4422.

Third-order Nonlinear Optical Properties Study of $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$ Applied to All-optical Switches

LI Guo-chao^a, REN Quan^a, WANG Xin-qiang^b, YANG Hong-liang^a, CHEN Jing-wei^a, CAI Ning-ning^b

(a. School of Information Science and Engineering;

b. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: A novel novel dmit²⁻ salt: $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$ was synthesized. Its acetonitrile solution with concentration 1.0×10^{-3} mol/L was prepared. The thin film with $[(C_3H_7)_4N][Au(C_3S_5)_2]$ -doped in PMMA was fabricated spin-coating on a quartz substrate. The third-order optical nonlinearities of sample solution and film were investigated by using the laser Z-scan technique with 20 ps pulses width at 1 064 nm. The experimental results show that the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ improves an approximate 3 orders of magnitude by the PrAu film over the solution. The nonlinear refraction coefficient n_2 and the third-order nonlinear susceptibility $\chi^{(3)}$ of the PrAu film were obtained to be 1.76×10^{-15} m²/W and 9.37×10^{-10} esu, respectively. The results suggest that PrAu will be a promising material for all-optical switching devices.

Key words: Third-order optical nonlinearity; All-optical switching; DMIT complex; Z-scan technique