

文章编号: 1001-3806(2006)02-0155-03

一种新型金属有机化合物的非线性光学特性研究

张鹏飞^{1,2}, 徐咏梅¹, 郑发泰¹, 杨扬^{2*}

(1. 浙江工商职业技术学院 应用电子系, 宁波 315012; 2. 浙江工业大学 信息学院, 杭州 310032)

摘要: 利用 z 扫描方法研究了一种新型杂环类化合物的非线性光学特性, 该化合物是以金属离子为中心具有 π 电子结构的配合物, 在 488nm 波长激发下, 该化合物具有自散焦特性, 测得其二氯甲烷溶液的热致三阶非线性极化率为 -1.33×10^{-4} esu, 并在此基础上初步研究了它的光限幅特性, 其对 488nm 连续激光的限幅阈值为 $25\text{W}/\text{cm}^2$, 限幅机理是基于激发态的反饱和吸收效应。结果表明, 该化合物是一种非常有前途的非线性光学材料。

关键词: 非线性光学; 三阶非线性极化率; z 扫描; 光限幅

中图分类号: O437 文献标识码: A

The nonlinear optical properties of a novel organometallic compound

ZHANG Peng-fei^{1,2}, XU Yong-mei¹, ZHENG Fa-tai¹, YANG Yang²

(1. Department of Applied Electronics Zhejiang Business Technology Institute, Ningbo 315012, China; 2. Institute of Information, Zhejiang Industry University, Hangzhou 310032, China)

Abstract A new heterocycle compound is studied with z -scan technique. The compound is a conjugate with metal atom in the center with π electronic structure. Under the CW 488nm laser excitation, the compound shows the selfdefocus property, and its third-order optical nonlinear polarization index in dichloromethane solution is measured -1.33×10^{-4} esu. Besides, the optical limiting property of the compound is also investigated preliminarily based on the above experiment result. For 488nm wavelength light source, its optical limiting threshold is $25\text{W}/\text{cm}^2$, and the limiting mechanism should be the reverse saturable absorption effect of the excited states. All the results show that this compound have a bright future in nonlinear optical application field.

Key words nonlinear optics; third-order nonlinear optical polarization index; z -scan; optical limiting

引 言

随着现代光通讯、光信息处理等领域的高速发展, 越来越需要一些具有大的光学非线性系数的材料作为光子器件的基础, 近年来, 有机化合物材料的三阶非线性光学性质的研究成为了研究的热点, 如 C_{60} 、金属卟啉酞菁类化合物等, 其中金属酞菁类化合物由于具有离域的 π 电子共轭体系结构, 其三阶非线性极化率实部 $\chi_r^{(3)}$ 大、响应速度快、光学稳定性好, 因而受到了人们广泛的关注^[1-3]。本文中所述有机样品是一种金属有机配合物, 具有与酞菁类相似的结构, 分子中有 π 电子, 金属离子 N 居分子中心, 分子中含有供体和受体, 容易发生电荷转移, 从而增强了分子的非线性极化^[4,5], 此外, 由于有机分子能级结构复杂, 非线性吸收变化也比较明显, 研究有机材料的吸收特性非常重要, 其中具有反饱和吸收特性的材料可用于光限幅器,

利用 z 扫描方法可以简单而又直观地测得材料的三阶非线性率, 并能明确显示出其非线性吸收特性^[6]。作者运用 z 扫描方法研究了这种新型杂环类化合物的非线性光学特性, 结果表明, 其在光强较低时, 具有较大的三阶非线性极化率实部 $\chi_r^{(3)}$, 并且具有反饱和吸收特性, 由此看来, 该材料在非线性光学器件研究方面具有潜在的应用价值。

1 实 验

1.1 样品

所用金属配合物的分子结构如图 1 所示, 实验所

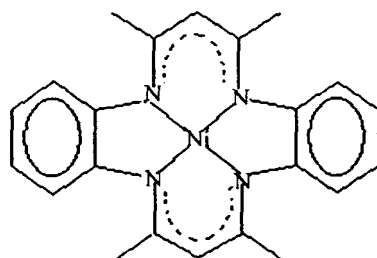


Fig 1 The chemical structure of the compound

用样品是该配合物的二氯甲烷溶液, 浓度为 9.2×10^{-4} mol/L, 其紫外可见吸收光谱见图 2, 两星期后其

作者简介: 张鹏飞 (1978-), 男, 硕士研究生, 现从事光信息处理方面的研究工作。

* 通讯联系人。E-mail: yangyangzgd@yahoo.com.cn

收稿日期: 2005-01-02 收到修改稿日期: 2005-01-25

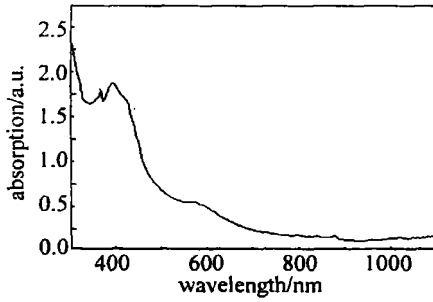


Fig 2 The absorption spectrum of the solution

吸收光谱几乎没有变化,说明该溶液稳定性较好。由吸收图可知,该化合物的吸收区可以分为3个部分,从100nm到500nm吸收较强,600nm左右吸收相对较弱。

1.2 实验方法

z扫描实验装置如图3所示,所用光源为 Ar⁺ 激光

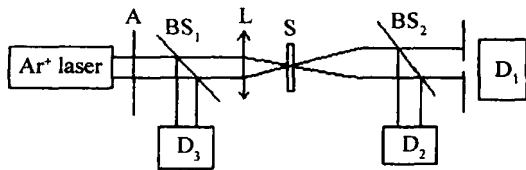


Fig 3 The experiment setup of the z scan and optical limiting

器,波长为488nm,束腰半径为0.615mm,激光先经过衰减片A,可得到不同的激光功率,再被分束镜BS₁分光,一部分光进入探测器D₃,另一部分经焦距为20cm的透镜聚焦,焦点处光斑半径50.5μm,样品在焦点附近移动,透过光被分束镜分为两部分,分别被探测器D₁,D₂接收,在进行z扫描闭孔测量时,探测器D₂前加一直径为1.5mm的小孔光阑,闭孔与开孔透过率T(z)定义为D₁/D₃和D₂/D₃,归一化以后作T(z)-z的相关曲线,即为z扫描曲线。光限幅实验装置与图3类似,将样品池固定在透镜焦点附近,不断调节衰减片A,得到不同的激光功率,从探测器D₁,D₂的示数即可得到透过功率与入射激光功率的关系,从而可以了解该样品的限幅特性。

从z扫描曲线可以简捷有效地得到样品的非线性折射和非线性吸收特性,它是基于空间光束的畸变来测定介质的非线性折射率n₂(esu)或γ(cm²/W)的大小和符号的一种方法。测量精度和灵敏度可通过远场小孔来调节,一般说来,对于闭孔测量,高斯光束经透镜会聚在具有非线性光学特性的样品上,光强的径向变化引起了同一样品径向折射率不同,样品表现出类似薄透镜的特性。若z扫描归一化透过率曲线呈现先峰后谷,说明样品具有自散焦特性,其非线性折射率n₂为负值;若曲线呈现先谷后峰,则样品具有自聚焦特性,非线性折射率n₂为正值。对于开孔测量,由于不同z点处光强不同,若存在非线性吸收,则透过的能量将随z位置的变化而变化,可依此来研究其非线性吸收特性。当样品具有非线性吸收时,其闭孔z扫描

曲线将变的不再对称,用闭孔曲线除以开孔即可排除非线性吸收的影响,根据该曲线可有下列公式^[6]拟合,计算出非线性折射率n₂(esu)或γ(cm²/W):

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2} |E^2| = n_0 + \gamma I \quad (1)$$

$$n_2(\text{esu}) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma(\text{m}^2/\text{W}) \quad (2)$$

式中,n₀为线性折射率,E为峰值场强,I(MKS)为入射到样品上的光强,n₂或γ为非线性折射率,由(2)式n₂和γ可相互转换。根据z扫描曲线峰与谷的差ΔT_{p,v},利用(3)式、(4)式、(5)式可计算样品的三阶非线性极化率:

$$\Delta T_{p,v} = 0.4061(1-s)^{0.25} |\Delta\phi_0| \quad (3)$$

$$\Delta\phi_0 = kL_{\text{eff}}\gamma I_0 \quad (4)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{cn_0^2}{160\pi^2} \gamma \quad (5)$$

式中,ΔT_{p,v}为z扫描归一化透过率的峰谷差值,Δφ₀为波面在轴上焦点处(z=0)的相位变化,k=2π/λ为波矢,L_{eff}=(1-e^{-ak})/a为样品有效长度,a₀和L分别为样品的线性吸收系数和厚度,I₀为焦点处光强。

2 实验结果与讨论

2.1 z扫描实验

用488nm波长的连续激光所测z扫描归一化透过率曲线如图4图5所示,曲线为消除溶剂二氯甲烷影响后的结果。

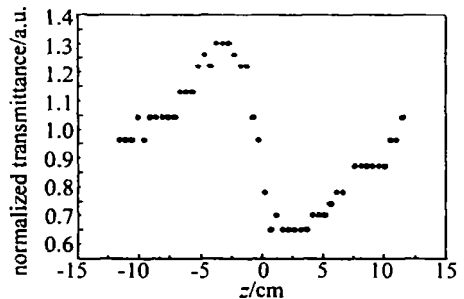


Fig 4 Normalized transmissions of closed-aperture

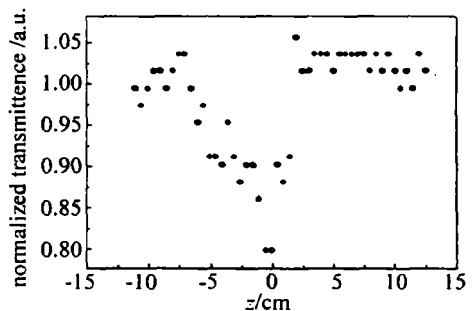


Fig 5 Normalized transmissions of open-aperture

图4为闭孔测量结果,其透过率曲线先峰后谷,说明该样品具有自散焦特性,其三阶非线性折射率为负值,由于实验所用激光为连续光,热量容易积累,热效

应不可避免,样品温度随高斯光束能量径向变化,折射率也会随温度而径向变化,从而形成热透镜^[7]。本样品相当于一负透镜,因而发生自散焦现象,其三阶非线性折射率为负值。图 4 归一化曲线峰谷不对称,样品应发生了非线性吸收。从图 5 可以看出,随着样品接近焦点,光强增大,其透过率反而减小,由此可见,样品具有反饱和吸收特性。实验所用激光波长为 488nm,从其线性吸收图可知,488nm 位于吸收带的边缘,由于线性吸收电子从基态被激发到激发态,且所用激光为连续光,电子在激发态易于积累,其布居数提高,激发态吸收截面将大于基态吸收截面,很容易发生激发态的吸收,从而随着光强增大,吸收也相应增加,透过率相对减小。这一非线性过程可以用五能级结构来解释。将图 4 除以图 5 消除非线性吸收影响,可得到图 6 曲线峰谷差 $\Delta T_{pv} = 0.86$, 焦点处激光光强 $I_0 = 3.3 \times 10^5 \text{ W/m}^2$, 小孔的线性透过率 $S = 0.18$ 。样品溶液盛在 5mm 厚的样品池中,计算样品有效长度 $L_{\text{eff}} = 1.514 \times 10^{-3} \text{ m}$, 远小于共焦参数 $kw_0^2/2$ 可近似为薄样品,代入 (1) 式 ~ (5) 式,可以计算得 $\chi = -1.33 \times 10^{-4} \text{ esu}$ 。由于所用光源为连续激光,热效应非常明显,所以该值应为热致非线性极化率。

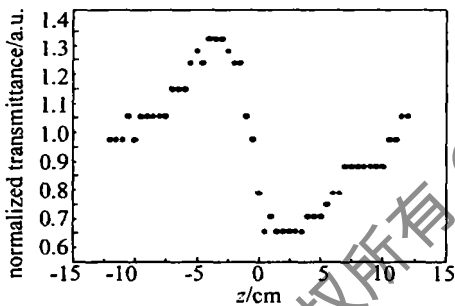


Fig 6 The result of cbse aperture divided by open aperture

2.2 光限幅实验

样品的二氯甲烷溶液的光限幅实验结果如图 7 所

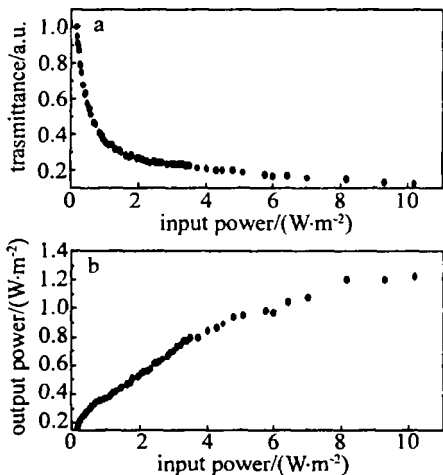


Fig 7 Optical limiting result of the compound

示,图 7a 和图 7b 分别为透过率和输出功率随入射功率的变化曲线。实验时为了达到较好的限幅效果,样品放置于归一化 z 扫描曲线的谷底位置。实验中未在探测器前未加小孔,且加一透镜消除了非线性折射对光限幅的影响。

当激光功率较小时,输出光功率随输入光功率的增大而增大,且变化较大,当输入功率增大到一定程度时,输出功率变化减小,以至几乎不变而达到饱和,该样品表现出了对输入光的限制作用,当输入光功率从较小增加到 2mW 时,输出功率仅增加了 0.2mW,二者功率已不再是线性关系,透过率随输入功率的增大而急剧下降以致饱和,可见该溶液的限幅效应灵敏度很高。从 z 扫描曲线可以看出,样品具有反饱和吸收特性,它的限幅机理应是源于激发态吸收。该样品的限幅阈值较低仅为 25 W/cm^2 , 限幅效果良好,是比较理想的光限幅材料。另外,该光限幅实验并没有在探测器前加小孔,非线性折射引起的自聚焦并没有起到的限幅作用,在光限幅的实际应用时,可根据需要在样品前加以小孔,调整其限幅阈值等参数,从而使其限幅效果达到最好,在实际领域有望得到广泛应用。

3 结论

利用 z 扫描方法研究了金属 Ni 的新型有机化合物的非线性光学特性,因该化合物分子具有的共轭的 π 电子结构,故表现出较强的光学非线性,实验测得其三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 较大,且具有反饱和吸收特性,光限幅效果良好,是一种理想的非线性光学材料,在研制光限幅器件或其它电子器件领域有一定前景。

参考文献

- [1] JAMES S S, LINDLE JR, BARTOLIF *et al*. Off resonant third-order optical nonlinearities of metal substituted phthalocyanines [J]. *A P L*, 1989, 55(13): 1287~1288
- [2] GU Y Z, WANG Y, GAN F X. Third order optical nonlinearities in thin films of a new subphthalocyanine [J]. *Materials Letters* 2002, 52(6): 404~407.
- [3] GU Y Z, GAN F X, WANG S Q *et al*. Investigation of optical nonlinearities of azo nickel chelate compound by z -scan technique [J]. *Opt Commun*, 2001, 197: 501~505
- [4] PERRY J W, MANSOUR K, MARDER S R *et al*. Enhanced reverse saturable absorption and optical limiting in heavy-atom-substituted phthalocyanines [J]. *Opt Lett* 1994, 19(9): 625~627
- [5] LIX, HOU X, YAO B L *et al*. Measurement of nonlinear refractive index in PPV derivative/chloroform solution [J]. *Laser Technology* 2004, 28(4): 410~413 (in Chinese).
- [6] SHEK-BAHAEM, SAID A A, WEITH *et al*. Sensitive measurements of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J Q E*, 1990, 26(4): 760~769.
- [7] YU B L, GU Y Z, MAO Y L *et al*. Nonlinear optical properties of PbS nanoparticles under CW laser illumination [J]. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials* 2000, 9(1): 117~125