

有机材料 ZnTBP-CA-PhR 的非线性吸收和 光学限幅性能*

于世瑞[†] 赵有源 李潞瑛

(先进光子学材料与器件国家重点实验室, 复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

(2002 年 5 月 21 日收到, 2002 年 7 月 15 日收到修改稿)

报道了一种新型有机材料 ZnTBP-CA-PhR 的光学非线性吸收特性, 此材料在激光作用下, 在可见光区域具有反饱和吸收, 再反饱和吸收和饱和吸收效应. 同时发现该材料优良的光学限幅性能, 不仅光限幅的阈值低, 而且限幅前光透射呈线性状态没有光学非线性效应. 用 5 能级结构模型及速率方程模拟了饱和及反饱和的实验曲线, 分析了非线性吸收等的物理机理.

关键词: ZnTBP-CA-PhR, 饱和吸收, 反饱和吸收, 光学限幅

PACC: 4265G, 4270J

1. 引 言

当今, 有机材料由于光学非线性系数大, 响应速度快, 具有足够的可塑性, 符合光子学器件发展的要求, 因而引起人们的极大兴趣. 曾经报道过的有金属有机化合物^[1]、碳团簇及其复合材料^[2,3]、类立方烷过渡金属元素簇^[4]等有机化合物材料, 就具有这方面的性质, 但其测试的样品多为溶液, 且大多随着入射光的增大吸收持续增大. 光学非线性材料中的一个重要应用就是光学限幅性能, 随着高功率激光器的出现及高灵敏快响应光电探测器的广泛应用, 迫切需要研制一些光学限幅器来保护这些精密仪器. 已发现可用于光学限幅的材料如半导体、液晶、有机材料、富勒烯基金属团簇化合物等^[5]. 这些限幅器件目前主要呈溶液状态, 且大多在脉冲激光下测量, 光学限幅能量密度约为 $5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 折合成功率密度约为 $10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 在达到限幅阈值前都有一段较长的非线性区^[5-7]. 目前的溶液样品和它的非线性区会给实际应用中的信号测量带来许多不便. 有机材料锌-四苯并吡吩-巴豆酸-苯氧树脂 (Zn-tetrabenzoporphin-crotonic acid-phenoxy resin, 简称 ZnTBP-CA-PhR) 是一种具有给体-受体电子转移体系的光功能材料.

它的线性光吸收谱上, 在可见光波段有一宽的弱吸收区, 并且又容易实现反饱和吸收^[8]. 利用这一性质, 此材料曾被用于光子选通光谱烧孔来记录信息^[9]. 在实验中我们发现此材料具有饱和和反饱和的光学吸收及优良的光学限制性性质, 我们建立了一个物理模型并用 5 能级结构进行理论分析, 从能级速率方程出发模拟吸收系数随功率密度变化曲线. 从理论上分析了吸收随光强产生各种变化的机理, 也很好解释了光学限制性现象.

2. 实验测试与结果

有机材料 ZnTBP-CA-PhR 是一种电荷转移复合物, 其化学结构图见文献^[10]. ZnTBP 为电子给体, CA 为电子受体, PhR 为基质, 在一定条件下, 给体与受体会发生电荷转移反应. 制备的薄膜内含有 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 ZnTBP 和 0.96 mol/L 的 CA. 薄膜用浇注法制备, 其溶剂为 tetrahydrofuran (四氢呋喃). 制成的固体膜厚度约为 0.1 mm , 光学均匀性好, 在蓝绿黄可见区域透射率达 80% 以上. ZnTBP-CA-PhR 对光很敏感, 在激光作用下它的吸收谱线会发生变化, 研究这些变化的规律, 将有助于我们更好的了解它的内部结构和光学非线性性质. 其吸收谱如图 1 所示. 样

* 国家自然科学基金(批准号 69888001, 19834030)资助的课题.

[†] Tel: 021-65642075 Fax: 65641344 E-mail: shysr@163.com

品的光谱在 470—700nm 波长部分为 Q 带,在短波长部分为 solet 带,在两带之间,可以看出 470—560nm 部分为一个弱吸收区,在 600—650nm 为一个强吸收区,而 solet 带吸收也很强.

2.1. 光学限幅特性试验

实验用波长可选择的 Ar^+ 激光器作为光源,通过焦距为 20cm 的凸透镜后照射在样品上.样品放在焦点后 3cm 处.出射光照射在焦点后 70cm 处一直径为 1cm 的圆孔上,圆孔孔径正好与出射光斑直径相等.孔后放一功率计,逐渐增大入射光功率,用功率计分别测出样品的入射光功率和通过圆孔后的出射光功率.图 2 为测得的 514 和 475nm 激光通过圆孔的出射功率密度相对照射在样品上的入射功率密度变化的结果.

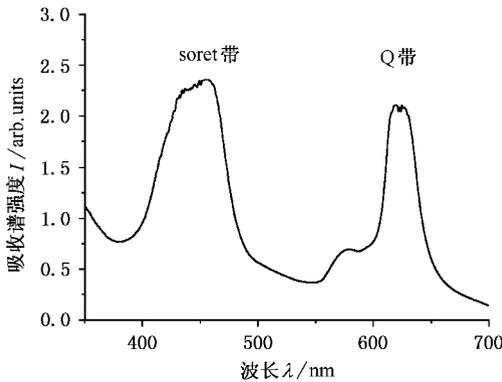


图 1 ZnTBP-CA-PhR 基态吸收谱

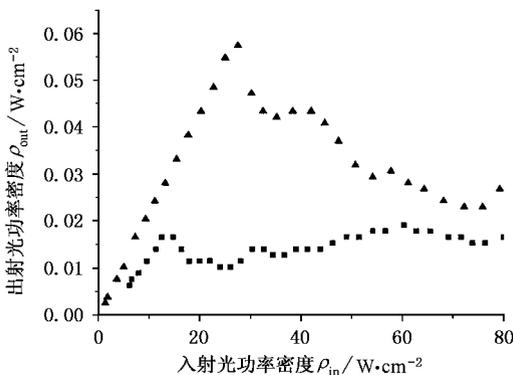


图 2 出射光功率密度随入射光功率密度 ρ_{in} 变化曲线

▲514nm ■475nm

从图 2 可以看出,对于 514nm 的激光,开始时出射光功率密度随着入射光功率密度的增大而线性增大,当入射光功率密度达到 $27\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,出射光功率

密度达到最大值 $0.06\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,此后出射光功率随着入射光功率密度的增大而减小,并在出射光中产生自衍射现象.样品起到光学限幅作用.在这里,出射光功率最大不会超过 $0.06\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.对于 475nm 的激光,可以看到类似的变化趋势,开始出射光功率密度随着入射光功率密度的增大而线性增大,当入射光功率密度达到 $13\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,出射光功率达到极大值 $0.017\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,当入射光功率密度超过 $13\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,出射光功率随着入射光功率增大而减小,当入射光功率密度为 $23\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时出射光功率密度达到最小值 $0.010\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,然后出射功率密度又缓慢增大,在入射功率密度为 $60\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时出射功率密度达到极大值 $0.019\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,当入射功率密度大于 $60\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时出射功率密度又开始减小,入射功率密度在 $13\text{—}80\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间,出射功率密度基本上维持在一个不太大的范围内.从图 2 中还可以发现,475nm 激光的限幅阈值和最大限幅值比 514nm 激光的小.从此实验结果看出,此种材料光学限幅阈值不仅比通常的光学限幅材料小,而且具有另一个显著的特点是在入射功率密度未达到光学限幅阈值前,出射光一直呈线性状态,在达到阈值后出射功率密度即下降或维持在一个不太大的范围内.改变探测器与焦点的距离、样品与焦点的距离重复做上面实验,得到类似的限幅特性.但最大限幅幅值随着探测器与焦点的距离增大而减小,随样品与焦点的距离增大而增大.

2.2. 非线性吸收实验

我们知道,对一般有机样品而言,当入射光强度到一定值后,会产生光学非线性现象,吸收上会出现饱和吸收(吸收系数减小)或反饱和吸收(吸收系数增大)的现象.为了进一步了解此样品的吸收性质,我们再测量 ZnTBP-CA-PhR 在 514nm 激光作用下的吸收特性.用卤钨灯做为探测光,因为它在可见光区有很宽的发光光谱.用 514nm 的 Ar^+ 激光照射样品.样品前表面放一孔径约为 0.4mm 的通光孔,探测光通过小孔进入单色仪,而激光通过小孔斜入射到样品上但不能进入单色仪.逐渐增大 Ar^+ 激光的功率,使照射在样品上的激光功率密度,从 $10\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 逐渐增大到 $80\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,通过单色仪测出样品的吸收谱和某光谱区域的吸收变化曲线图.图 3 和图 4 所示,分别为单色仪对 514 和 632nm 波长区域的样品的吸收随 Ar^+ 激光入射功率密度变化的曲线图.从

图 3 和图 4 中可以发现,样品在 514nm 区域对光的吸收系数开始随着 Ar^+ 激光功率密度的增大而缓慢增大,当功率密度达到 $30\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后吸收快速增大,在 $43\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 处达到峰值,当功率密度大于 $50\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,随着功率密度的增大吸收快速下降.而样品对 632nm 处探测光的吸收随着 Ar^+ 激光的功率密度的增大一直呈下降趋势.在入射光功率很小时吸收缓慢下降,当入射光大于 $30\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 吸收继续下降,但下降速度加快,可以发现,在样品中不仅出现了饱和吸收和反饱和吸收,而且出现了再反饱和吸收等现象.

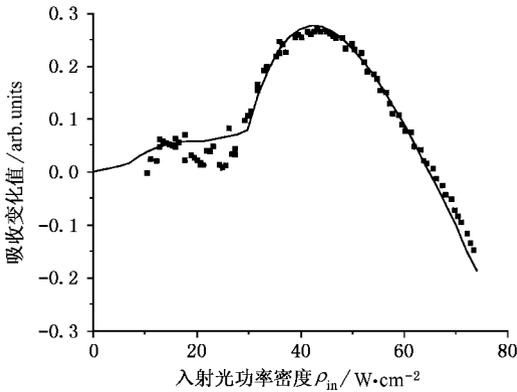


图 3 样品在 514nm 处吸收改变随入射光功率密度 ρ_{in} 变化曲线 实线为理论模拟结果

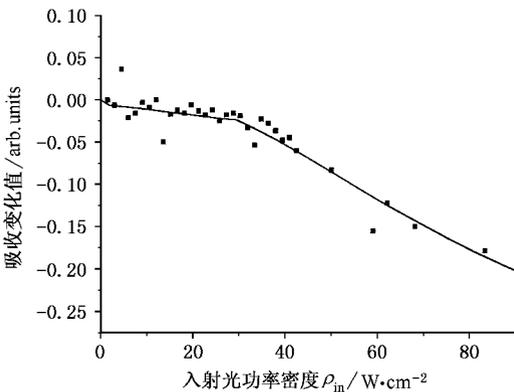


图 4 样品在 632nm 处吸收改变随入射光功率密度 ρ_{in} 变化曲线 实线为理论模拟结果

3. 理论计算与分析

我们用 5 能级结构模型和速率方程初步从理论上分析了吸收系数的变化过程,能级结构如图 5 所

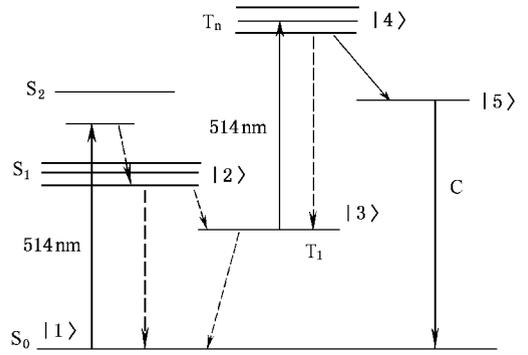


图 5 ZnTBP-CA-PhR 能级图

示.图 5 中左边为给体分子能级结构示意图,能级 |1 和 |2 为单重态的 S_0 (基态)和 S_1 (第一激发态), |3 对应三重态 T_1 , |4 对应三重态 n 激发态,图 5 右边部分简要显示受体的基态和激发态 |5.此图表示出此系统光激发后分子能态变化或电荷转移的路径.根据速率方程可写出能级上粒子数变化的方程

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= -\frac{I\sigma_{1p}}{h\nu}n_1 + \frac{n_2}{\tau_{21}} + \frac{n_3}{\tau_{31}} + cn_5^2, \\ \frac{dn_2}{dt} &= \frac{I\sigma_{1p}}{h\nu}n_1 - \frac{n_2}{\tau_{21}} - \frac{n_3}{\tau_{23}}, \\ \frac{dn_3}{dt} &= -\frac{I\sigma_{3p}}{h\nu}n_3 - \frac{n_3}{\tau_{31}} + \frac{n_2}{\tau_{23}} + \frac{n_4}{\tau_{43}}, \\ \frac{dn_4}{dt} &= \frac{I\sigma_{3p}}{h\nu}n_3 - \frac{n_4}{\tau_{43}} - \frac{n_4}{\tau_{45}}, \\ \frac{dn_5}{dt} &= \frac{n_4}{\tau_{45}} - cn_5^2, \end{aligned} \quad (1)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 = N_0,$$

式中 n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 分别表示能级 |1, |2, |3, |4, |5 上的粒子数分布, N_0 为总粒子数, I 为入射光强, ν 为入射光频率, σ_{1p}, σ_{3p} 为能级 |1, |3 对入射光 I 的吸收截面, h 为普朗克常量, cn_5^2 为复合项 (c 为复合常数).稳态时 $dn/dt = 0$, 由该方程组可解得 n_1, n_2, n_3, n_4, n_5 .入射光在样品中沿光传播方向的变化为

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I, \quad (2)$$

式中 $\alpha_0 = \sigma_1(n_1 - n_2) + \sigma_3(n_3 - n_4)$ 为样品的吸收系数, σ_1, σ_3 分别为能级 |1, |3 对探测光的吸收截面.令 $w = \sigma_3/\sigma_1$, 为两吸收截面的比值.粒子在能级 |3, |4 上的分布相对很少,可以忽略不计,因此总粒子数为 N_0 时材料对探测光的吸收为

$$\alpha_0(I) \approx \sigma_1[n_1(I) + wn_3(I)]. \quad (3)$$

由方程(1)可解出 $\alpha_0(I)$ 的曲线方程,当 $I=0$ 可解得 $\alpha_0(0)=N_0\sigma_1$ 即基态粒子对弱光的吸收.实际上从反应坐标轴上看我们认为基态粒子可由 A, B 两部分组成, A 部分粒子数为 uN_0 ($0 < u < 1$), 容易直接受入射频率的光作用而激发, B 部分粒子数为 $(1-u)N_0$, 是与 A 部分相邻的另一部分, A 与 B 之间存在一势垒, 对于 B 分子而言, 可由于 A 的受激分子的热弛豫放热而获得能量, 当内能超过势垒高度时(反映在光强超过一阈值 I_s 时)就可向 A 转移, 光越强向 A 转移的分子越多. 因此当入射光强 I 较小时($I < I_s$), 体系对光的吸收一部分来自 A 部分粒子数为 uN_0 , 此 A 部分的粒子能被光直接激发因此吸收为 $u\alpha_0(I)$, 其数值与光强有关. 另一部分吸收来自 B 部分粒子, 粒子数为 $(1-u)N_0$, 吸收为 $(1-u)N_0\sigma_1$, 但这些粒子不易被现在入射的波长光激发, 即吸收受光强影响很小, 为 $(1-u)\alpha_0(0)$. 或者在 $I < I_s$ 的光强范围内, 此吸收还是处于线性吸收范围内. 因此材料总的吸收为

$$\alpha(I) = u\alpha_0(I) + (1-u)\alpha_0(0) \quad (I < I_s), \quad (4)$$

由于 $\alpha(0) = \alpha_0(0)$ 因此吸收的差值为

$$\Delta\alpha(I) = \alpha(I) - \alpha(0) = u[\alpha_0(I) - \alpha_0(0)] \quad (I < I_s). \quad (5)$$

当光强 I 大于阈值 I_s 后, 除了 A 部分对吸收的贡献 $u\alpha_0(I)$ 外, 同时 B 部分为 $(1-u)N_0$ 的粒子由于光致热激发效应, 内能超过了势垒高度, 可越过势垒后吸收光子能量而被激发, 因此 B 部分对吸收的贡献为 $(1-u)\alpha_0(I - I_s)$. 这时总的吸收为

$$\alpha(I) = u\alpha_0(I) + (1-u)\alpha_0(I - I_s) \quad (I > I_s), \quad (6)$$

吸收的差值为

$$\Delta\alpha(I) = u\alpha_0(I) + (1-u)\alpha_0(I - I_s) - \alpha_0(0) \quad (I > I_s). \quad (7)$$

综合(5)和(7)式得到吸收变化值随光强改变的方程为

$$\Delta\alpha(I) = \begin{cases} u[\alpha_0(I) - \alpha_0(0)] & (I < I_s); \\ u\alpha_0(I) + (1-u)\alpha_0(I - I_s) - \alpha_0(0) & (I > I_s). \end{cases} \quad (8)$$

由(3)式可以知道, 当 $\sigma_1 > \sigma_3$ 时, 吸收变化主要反映的是能级|1|上粒子数的变化, 当 $\sigma_1 < \sigma_3$ 时, 吸

收变化主要反映的是能级|3|上粒子数的变化. 对于样品在 514nm 附近的吸收, 由于 $\sigma_3 > \sigma_1$, 吸收的变化主要反映的是亚稳态能级|3|上粒子数的变化. 从图3看出理论曲线与实验结果基本相符合, 在入射光功率密度小于 $30\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 相对少量的粒子受激发, 因此能级|3|上粒子数缓慢增大, 吸收上呈现较小反饱和和吸收效应. 当入射光功率大于 $30\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 更多粒子数被激发, 这是吸收快速增大, 表现出更大的反饱和和吸收效应. 当入射光功率达到 $43\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 三重态 T_1 上粒子数达到饱和, 随着入射光更强后, 使更多的粒子从 T_1 态被激发到三重态第 n 激发态|4|, 这时吸收下降.

样品在 632nm 附近 $\sigma_1 > \sigma_3$, 在此波段的吸收主要反映的是能级|1|的粒子数变化. 图4中理论曲线与实验结果符合较好. 在入射光功率密度小于 $30\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 只有少量粒子数被激发, 基态粒子数只有少量减少, 因此吸收缓慢下降; 当入射光功率密度大于 $30\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 基态上更多的粒子被激发到能级|3|, 再被激发到激发态|4|, 基态粒子大量减少, 反映在吸收上曲线快速下降.

以上物理模型很好地分析了此种样品吸收随着入射激光功率增加而变化的规律. 下面进一步来分析样品的光学限幅现象. 如图2中 514nm 波长的限幅曲线分为两部分, 在入射功率密度小于 $27\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 材料的吸收增加较小, 粒子数分布没有发生大的改变, 因此出射功率密度与入射功率密度呈线性关系. 当入射功率密度大于 $27\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 吸收迅速增大(反饱和和吸收)使出射较快下降. 在功率密度达到 $36\text{--}40\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 反饱和和增加缓慢, 出射下降也趋缓, 同时在出射光中出现更明显自衍射. 另一方面, 在吸收强烈变化处的折射率也会发生很大改变, $n = n_0 + \gamma I$, 横向的折射率改变形成自相位调制, 出现内透镜效应, 因而不管从吸收变化上看, 还是从折射率变化上看这些都会引起自衍射效应, 使出射光斑扩大并形成干涉条纹. 当入射功率密度超过 $43\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后, 通过探测小孔的出射光功率进一步减小. 当入射光强足够强时, 衍射环的面积增大缓慢最终不再增大, 此时通过小孔的光功率密度不会再增大或略有上升. 对于 475nm 的激光有类似的变化, 在入射功率小于 $13\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时线性变化, 入射功率在 $13\text{--}80\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 之间时, 出射光发生自衍射, 出射功率密度基本维持在一个不太高的范围内. 但限幅阈值和最大限幅值比 514nm 限幅曲线的小.

4. 结 论

有机光功能材料 ZnTBP-CA-PhR 具有优良的光学性质,在 514nm 波段具有反饱和吸收和再反饱和吸收及饱和吸收的特性.本文建立理论模型并用速率方程模拟实验结果,获得的理论曲线与实验结果很好地符合,从而在理论上给出了饱和、反饱和吸收和光学限幅特性的更进一步的解释.发现材料在可见光一定波长范围内不仅会发生反饱和的非线性光

学现象,而且会产生透射波自衍射的非线性光学现象.而反饱和吸收和光学自衍射现象是形成材料的光学限幅特性的重要机理.此种材料与通常的光学限幅器件相比容易做成固体膜器件并具有更低的限幅阈值,特别是在入射光功率密度未达到光学限幅前,出射光是一直呈线性状态,而不象通常光学限幅器件是一指数型的非线性上升状态.这样避免了光学探测元件由于添加光学限幅器件使探测性能变成非线性状态.器件结构简单,防护波段宽,具有潜在的应用前景.

- [1] Tutt L W and McChon S W 1990 *Opt. Lett.* **15** 700
- [2] Tutt L W and Kost A 1992 *Nature* **356** 225
- [3] McLean D G, Sutherland R L, Brant M C *et al* 1993 *Opt. Lett.* **18** 858
- [4] Ji W, Du H J, Tang S H *et al* 1995 *J. Opt. Soc. Am.* **12** 876
- [5] Nalwa H S 2001 *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (New York : Academic Press) volume 9 p347
- [6] Qu S L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1703 (in Chinese) [曲士良等 2001 物理学报 **50** 1703]
- [7] Qu S L *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 1139
- [8] Gong Q G, Zhao Y Y, Huang Y H *et al* 1999 *Chin. J. Lasers* **26** 444 (in Chinese) [龚勤敢、赵有源、黄玉华等 1999 中国激光 **26** 444]
- [9] Zhao Y Y, Pan Y L, Yin Y *et al* 1995 *J. Lumin.* **64** 161
- [10] Zhang Z L *et al* 1993 *Appl. Phys. B* **56** 235

Study on nonlinear absorption and optical limiting properties in an organic material ZnTBP-CA-PhR^{*}

Yu Shi-Rui Zhao You-Yuan Li Lu-Ying

(State Key Laboratory of Advanced Photonic Materials and Devices , Department of Optical Science and Engineering , Fudan University , Shanghai 200433 , China)

(Received 21 May 2002 ; revised manuscript received 15 July 2002)

Abstract

In this paper the nonlinear absorption in the organic material ZnTBP-CA-PhR is reported. Saturable absorption, reverse saturable absorption and re-reverse saturable absorption under an Ar⁺ laser beam in visible light range were observed. This material has fine optical limiting properties. Its intensity threshold is lower than that of other materials and there is no nonlinear optical effect before input intensity reaches the threshold. In order to analyse the physical mechanism of nonlinear absorption of this material, a five-level model is presented using the rate equation theory to simulate the saturable absorption and reverse saturable absorption experimental results.

Keywords : ZnTBP-CA-PhR, saturable absorption, reverse saturable absorption, optical limiting

PACC : 4265G, 4270J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 69888001 and 19834030).