

# 飞秒激光所致金纳米粒子析出的玻璃非线性吸收<sup>\*</sup>

曲士良<sup>1)†</sup> 赵崇军<sup>2)</sup> 高亚臣<sup>1)</sup> 宋瑛林<sup>3)</sup> 刘树田<sup>3)</sup> 邱建荣<sup>2)</sup> 朱从善<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 哈尔滨工业大学(威海)物理系,威海 264209)

<sup>2)</sup> 中国科学院上海光学精密机械研究所,上海 201800)

<sup>3)</sup> 哈尔滨工业大学应用物理系,哈尔滨 150001)

(2003 年 9 月 22 日收到,2004 年 3 月 30 日收到修改稿)

依据 Z-scan 技术,使用波长 532nm 的纳秒脉冲,研究了通过聚焦的飞秒脉冲诱导并辅以热处理得到的金纳米粒子析出的玻璃的非线性吸收.观察到金纳米粒子析出的玻璃具有饱和吸收特性.根据局域场效应,对实验结果拟合,得到在接近表面等离子体共振激发情况下,金纳米粒子三阶极化率虚部分别为  $\text{Im}\chi_m^{(3)} = 5.7 \times 10^{-7} \text{esu}$ . 玻璃样品中金纳米粒子的非线性响应主要起源于热电子贡献.

关键词:带内跃迁,带间跃迁,热电子贡献

PACC:4265G,0320

虚部,详细分析了非线性吸收的机理.

## 1. 引 言

金属纳米粒子合成物主要因为表面等离子体共振和量子尺寸效应而被关注.这些纳米合成物在接近表面等离子体共振激发时,具有强的<sup>[1-5]</sup>和超快非线性响应<sup>[3,5-7]</sup>.贵金属溶胶<sup>[1-5,8]</sup>和贵金属纳米粒子掺杂玻璃<sup>[7,8-12]</sup>的非线性光学特性已被广泛研究,在满足表面等离子体共振时,纳米粒子内局域场共振加强<sup>[5,10]</sup>,从而使非线性响应加强,这是介电限制的直接结果(即局域场效应)<sup>[8,13]</sup>.以前所使用的金属掺杂玻璃一般用熔融、离子注入、离子交换、溅射和溶胶-凝胶法制作<sup>[10,14]</sup>.然而,所有这些制备方法的共同缺点是玻璃中金属粒子的尺寸和分布不能被空间选择性地控制.本文使用聚焦的飞秒激光脉冲并通过热处理,在掺金氧化物的玻璃中诱导出金纳米粒子.通过改变飞秒激光脉冲的辐射条件,玻璃内部金纳米粒子的尺寸和分布能被空间选择性地控制.使用 532nm,8ns,1Hz 的激光脉冲,借助 Z-scan 技术测量了这些玻璃样品的非线性吸收.根据局域场效应,计算了金纳米粒子三阶极化率的

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

本文使用的玻璃样品组成为  $70\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 0.05\text{Au}_2\text{O}$  (mol%). 使用再生、放大的 800nm,120fs,1kHz 钛宝石激光器(Spectra-Physics)的聚焦脉冲扫描这些基质玻璃以使金纳米粒子析出.扫描点位置由计算机操纵的、精度为 100nm 的三维移动平台控制,实验装置见文献[15].

在作用区内激光的功率密度通过改变显微镜中聚焦物镜的放大倍数来调整.激光辐照后的玻璃在 550℃ 温度下热处理 1h,得到了呈现不同颜色的含金纳米粒子的玻璃样品,供非线性吸收测量使用.激光诱导金属纳米粒子析出的机理见文献[16].在热处理后但未经激光辐照的玻璃是无色的.用透射电镜(TEM)观察到的金纳米粒子如图 1 所示( $\text{Au}_2\text{O}$  的掺杂浓度较低,粒子数较少).飞秒激光诱导条件和透射电镜估计的金纳米粒子尺寸在表 1 中给出.

<sup>\*</sup> 哈尔滨工业大学(威海)科研基金(批准号:HH(WH).2002.28),上海市科委科技基金(批准号:0259nm055)和上海市博士后基金(批准号:2002.01)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: slqul@yahoo.com.cn

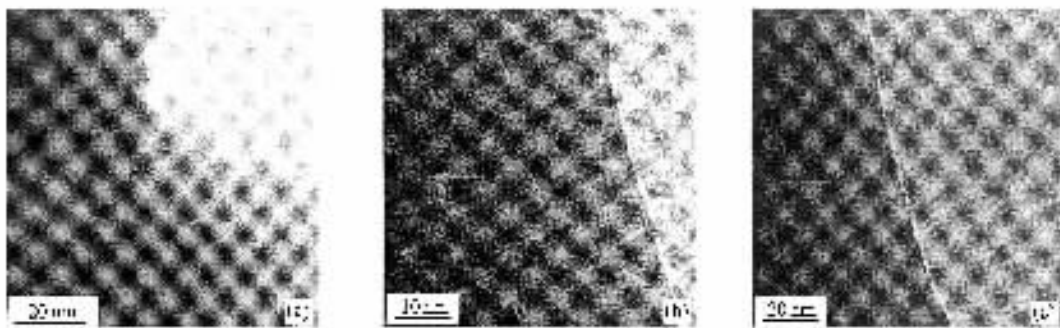


图1 金纳米粒子的 TEM 照片

表1 飞秒激光诱导条件和金纳米粒子尺寸

最终样品	G-1	G-2	G-3
样品颜色	紫色	浅紫色	褐色
平均粒子尺寸/nm	~7	~6	~5
焦点尺寸/ $\mu\text{m}$	6.5	3.3	2.2
激光扫描速度/(mm/s)	2.5	2.5	2.5
脉冲峰值功率密度( $10^{15} \text{ W/cm}^2$ )	0.8	2.2	4.9
显微物镜的放大倍数与数值孔径	$5 \times / 0.15$	$10 \times / 0.30$	$20 \times / 0.45$

## 2.2. 非线性吸收测量

我们用开孔 Z-scan 方法<sup>[17]</sup>测量这些玻璃样品的非线性吸收. 实验中所用激光光源为调 Q-倍频 ns/ps Nd:YAG 脉冲系统(Continuum 公司), 输出光波长 532nm, 脉宽(FWHM)10ns, 重复频率 1Hz, 脉冲能量是 180 $\mu\text{J}$ , 入射和透射的能量由两个能量计(Rjp-735 energy probes, Laser Precision)监测, 透镜的焦距为 30cm, 焦点处腰斑半径  $\omega_0$  约为 40 $\mu\text{m}$ , 相应于瑞利散射长度为  $z_0 = 0.94\text{cm}$ , 焦点处峰值光强为  $I_0 = 1.8\text{GW/cm}^2$ .

## 3. 实验结果和理论计算

镶嵌在电介质基质中的金属纳米粒子非线性光学特性, 通常根据两种限制效应加以分析: 一种是由于介电场加强引起的经典效应; 另一种是由于电子波函数受到限制引起的量子机理效应. 我们将按照经典效应给出非线性吸收的理论分析, 然后将得到的结论应用于 Z-scan 实验结果. 本文下节根据量子机理效应, 讨论这些金、银纳米粒子非线性吸收的机理.

开孔 Z-scan 能测量与强度有关的非线性吸收. 在焦点处光强最大从而导致较大的非线性效应. 如果样品的三阶极化率  $\chi^{(3)} < 0$ , 开孔 Z-scan 将得到

一个峰形曲线, 这意味着由于饱和吸收产生的光致透明. 相反, 如果  $\text{Im}\chi^{(3)} > 0$ , 开孔 Z-scan 将产生一个低谷形曲线, 这是多光子吸收或反饱和吸收的结果. 归一化透过率可表示成<sup>[17]</sup>

$$T_{\text{Nom}}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \left( \frac{-\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1 + z^2/z_0^2} \right)^m (1+m)^{-3}, \quad (1)$$

其中  $\beta$  是非线性吸收系数,  $L_{\text{eff}} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}$  是光与厚度为  $L$  的样品之间有效作用长度. 典型的情况是, 如果  $|\beta I_0 L_{\text{eff}}| < 1$  存在, 在数值拟合时只需考虑(1)式的前几项, 这样使用(1)式对实验结果拟合可得  $\beta$  样品三阶极化率的虚部的关系式为<sup>[18]</sup>

$$\text{Im}\chi^{(3)} = \lambda c n_0^2 \beta / 640\pi^3, \quad (2)$$

其中  $\lambda$  为所用激光的波长,  $c$  为真空中的光速,  $n_0$  为介质的线性折射率.

因为粒子内价带电子的自由移动, 在外界电场的作用下, 金属粒子产生了强的电偶极子, 加强了局域电场和介质极化. 假设金属纳米粒子的复介电函数为  $\epsilon_m = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , 粒子镶嵌的透明介质实介电函数为  $\epsilon_d$ . 由于线性吸收系数  $\alpha_0$  正比于  $\epsilon_{\text{eff}}$  的虚部,<sup>[5]</sup> 即

$$\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}\epsilon_{\text{eff}} = p \frac{\omega}{n_0 c} |f|^2 \epsilon_2, \quad (3)$$

其中  $p$  为介质中纳米粒子的体积浓度,  $\omega$  为激光的角频率,  $f$  是金属纳米粒子内部电场  $E_m$  与外部作用电场  $E_0$  的比率, 通常称之为局域场因子, 即  $f = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$ <sup>[19]</sup>. 接近等离子体共振激发时, 有  $\epsilon_1 + 2\epsilon_d = 0$ . 则  $f$  变为

$$f = -i3\epsilon_d/\epsilon_2. \quad (4)$$

这样在近等离子体共振激发频率处,  $f$  被增强而因此产生吸收峰. 对线性偏振光激发, 如果由于局域场

效应, 仅仅电子改变金属的介电函数, 复合材料的三阶极化率  $\chi_{\text{eff}}^{(3)}$  和金属纳米粒子的三阶极化率  $\chi_m^{(3)}$  的关系为<sup>[10, 13]</sup>

$$\chi_{\text{eff}}^{(3)} = Pf^2 |f|^2 \chi_m^{(3)}. \quad (5)$$

使用(1)(2)(5)式就可得到金属纳米粒子的  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$ .

含有金纳米粒子的玻璃样品开孔 Z-scan 实验结果如图 2 所示, 它们明显具有饱和吸收特性. 用(1)式对实验结果的拟合得到了这些含金纳米粒子玻璃样品的非线性吸收系数. 相应地由(2)式得到  $\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)}$  值为负的  $\beta$  和  $\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)}$  的值在表 2 中给出.

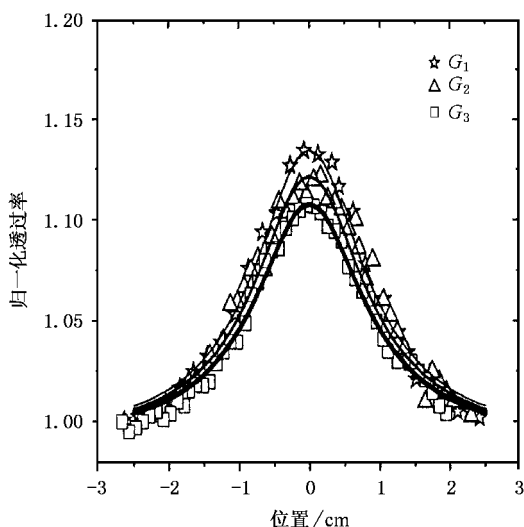


图 2 含金纳米粒子玻璃样品开孔 Z-scan 结果(实线是最好的理论拟合)

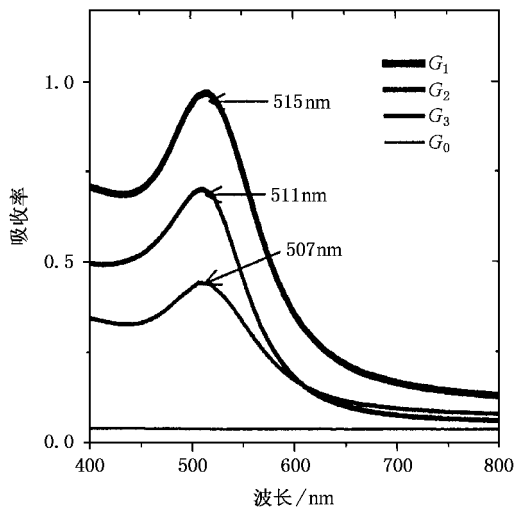


图 3 激光辐照后玻璃样品的线性吸收谱

表 2 玻璃样品的光学参量(532nm)

样品	G-1	G-2	G-3
线性透射率 $T_0/\%$	32	46	55
线性吸收系数	18.9	18.9	28.4
$\alpha_0/\text{cm}^{-1}$			
样品厚度 $L/\text{mm}$	0.60	0.41	0.21
样品有效厚度 $L_{\text{eff}}/\text{mm}$	0.36	0.28	0.16
非线性线性吸收系数			
$\beta/(\text{cm}/\text{GW})$	-6.4	-6.1	-6.9
含金属玻璃的三阶极化率虚部			
$\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)}/10^{-10} \text{esu}$	-1.15	-1.14	-1.28
金属粒子介电函数实部 $\epsilon_1$	-4.5	-4.5	-4.5
金属粒子介电函数实部 $\epsilon_2$	4.2 3.7	6.6 3.9	5.1 4.2
局域场因子 $f$	-1.83i	-1.73i	-1.60i
粒子体积浓度 $p/10^{-5}$	1.94	2.07	3.43
金属粒子三阶极化率虚部			
$\text{Im}\chi_m^{(3)}/10^{-7} \text{esu}$	5.3	6.1	5.7

由图 3 观察到, 经过激光辐照但未热处理的玻璃样品 G-0 没有任何吸收峰, 这是由于玻璃样品中尚未形成纳米粒子. 而经过激光辐照并经适当温度热处理后的样品 G-1, G-2 和 G-3 的表面等离子体共振峰, 分别出现在 515, 511 和 507nm, 吸收峰蓝移标志着金纳米粒子尺寸的减小<sup>[7, 13]</sup>, 与透射电镜观察到的结果是一致的. 这些峰的位置接近激发波长 532nm, 因此(5)式成立, 于是容易得到金粒子本身的  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  值. 首先由粒子尺寸来近似估计  $\epsilon_2$ <sup>[9]</sup>, 然后  $f$  和  $p$  由(4)和(3)式分别得到, 因此  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  由(5)式求得(见表 2). 计算得到的三种粒子的  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  值相差不多, 它们不依赖于粒子尺寸. 其平均值  $\text{Im}\chi_m^{(3)} = 5.7 \times 10^{-7} \text{esu}$  与 Hache<sup>[9]</sup> 根据导带电子加热引起的热电子贡献机理而推导的理论值  $\text{Im}\chi_m^{(3)} = 1.1 \times 10^{-7} \text{esu}$  非常接近. 我们注意到  $\text{Im}\chi_{\text{eff}}^{(3)}$  和  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  的符号相反, 这是因为局域场因子  $f$  是虚数, 从而  $f^2$  为负数的缘故, 那么局域场因子  $f$  为虚数的物理起因是什么?

我们知道  $f$  是金属纳米粒子内部电场  $E_{\text{in}}$  与外部作用电场  $E_0$  的比率, 而这两种电场都是矢量.  $f$  表示两种电场在位相以及在振幅上的差异, 因此复数的  $f$  对应于  $E_{\text{in}}$  和  $E_0$  相位差. 在表面等离子体共振区,  $f$  是虚数而且是负值, 说明在位相上  $E_{\text{in}}$  比  $E_0$  落后  $-\pi/2$ .

## 4. 机理分析

现在我们讨论各类电子对光致吸收及非线性响应的贡献. 对于贵金属, 它们的光学特性主要由 d 带中局域的最外层电子和 s-p 导带上的准自由电子决定. 对于贵金属纳米粒子而言, 这些能带分裂成分离的能级, 简并和分离度取决于粒子尺寸和形状. d 带相当平坦, 位于费米能级以下 2 到 5eV, 而且 d 带电子有效质量相对较大, 被限制势垒影响较弱, 几乎不会影响光学跃迁概率. 然而, s-p 导带起伏较大, s-p 带电子有效质量非常接近自由电子的质量.

当激发频率接近表面等离子体共振频率时, 例如在 532nm 波长激发下金纳米粒子的情形, 一部分能量被金属纳米粒子吸收, 部分被吸收的能量使导带电子发生带内跃迁, 即由填充态到未占据态, 其余被吸收的能量会产生带间跃迁, 即由空间局域的 d 带到类似自由电子占据的导带. 一般来说, 对小于 10nm 的金属纳米粒子, 带内跃迁是由于自由电子受限产生的电偶极跃迁, 此跃迁强烈依赖于粒子的尺寸, 它对三阶极化率  $\chi_m^{(3)}$  的贡献很小, 约为  $10^{-10}$  esu 量级<sup>[9]</sup>, 因此对非线性响应的主要贡献不会由带内跃迁产生.

要产生带间跃迁(对于金:  $5d \rightarrow 6s$ ), 光子能量必须大于带隙能量. 金的最小带隙能量为  $1.7\text{eV}$ <sup>[9]</sup>, 相应于由第一布里渊区 X 点附近的 d 电子跃迁到导带所需能量. 在 Z-scan 实验中, 激发波长是 532nm, 对应的光子能量约为  $2.33\text{eV}$ , 此能量大于金的带间跃迁阈值能量  $1.7\text{eV}$ . 因此, 我们使用的激发频率肯定会与某些带间跃迁发生共振, 从而带间跃迁对三阶极化率  $\chi_m^{(3)}$  的贡献要涉及到两个相应能级的共振贡献, 也就是说这种贡献对应于二能级跃迁饱和, 因此由带间跃迁对三阶极化率虚部  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  的贡献是一定存在的, 而且  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  是负的, 约为  $10^{-8}$  esu 量级<sup>[9, 12, 13]</sup>.

除带内和带间跃迁对光致吸收的贡献外, 由于导带电子的比热较小, 吸收的能量很容易使它们升到很高的温度, 这样这些热电子与晶格处于非热平衡状态, 从而改变正常的费米-狄拉克分布, 使低于费米能级的一部分单电子能级变成空态, 而高于费米能级的一部分单电子能级被占据, 这样改变了

d 电子的吸收系数, 从而导致金属粒子介电函数  $\epsilon_m$  的变化. 当 d 带的布里渊区与导带费米能级的能量差  $\Delta E_{ds}$  接近入射的光子能量时, 这种热电子贡献将会发生. 在我们的实验中, 入射的光子能量是  $2.33\text{eV}$ , 非常接近金纳米粒子 d 带布里渊区 L 点与导带费米能级的能量差  $\Delta E_{ds} \approx 2.4\text{eV}$ <sup>[13]</sup>, 所以金纳米粒子热电子贡献主要源于布里渊区 L 点的共振贡献. 热电子对  $\chi_m^{(3)}$  的贡献主要是对虚部  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  的贡献(对实部  $\text{Re}\chi_m^{(3)}$  贡献较弱), 与带内和带间跃迁贡献相反的是,  $\text{Im}\chi_m^{(3)}$  是正值, 约为  $10^{-7}$  esu 量级<sup>[3, 9]</sup>, 与我们的测量结果比较接近, 此机理将导致金属粒子介电函数  $\epsilon_m$  的增加. 带间跃迁和热电子贡献都涉及局域的 d 电子, 因此受金属粒子尺寸和形状的影响较小. 根据我们测得的结果, 热电子贡献是产生非线性吸收的主要机理.

应该注意的是当激发强度较大, 并且激发波长非常接近表面等离子体共振波长时, 基态等离子体几乎全部被激发, 进一步产生自由载流子吸收, 因而随光强的增加, 会引起饱和吸收向反饱和吸收的转换. 在含金纳米粒子的玻璃样品中, 我们观察到这样的转换<sup>[15]</sup>.

由以往的研究及本文结果可知, 通过改变飞秒激光的诱导条件能够控制空间选择性析出的金属纳米粒子的尺寸和分布, 从而可控制金属纳米粒子的光电特性. 另外, 对于含金纳米粒子的样品, 若改变激光的激发条件, 样品的光学性质有较大改变. 这些材料可用于光开关、纳米线、微光栅等光电集成器件.

## 5. 结 论

使用聚焦的飞秒脉冲, 在玻璃内部诱导产生了金纳米粒子, 通过改变飞秒脉冲的诱导条件可以控制这些纳米粒子的尺寸和空间分布. 在 532nm 波长激发下, 开孔 Z-scan 实验结果表明含金纳米粒子玻璃样品具有饱和吸收特性. 根据局域场效应, 拟合得到金纳米粒子三阶极化率虚部分别为  $\text{Im}\chi_m^{(3)} = 5.7 \times 10^{-7}$  esu. 金纳米粒子的非线性吸收主要起源于热电子贡献. 用这种激光诱导方法, 适于光信息处理的、具有空间选择性功能的光电子学器件三维原位集成将能够实现, 进一步的研究还在进行中.

- [ 1 ] Qu S L *et al* 2002 *Opt. Commun.* **203** 283
- [ 2 ] Qu S L *et al* 2002 *Chem. Phys. Lett.* **356** 403
- [ 3 ] Philip R and Kumar G R 2000 *Phys. Rev. B* **62** 13160
- [ 4 ] Smith D D *et al* 1997 *J. Opt. Soc. Am. B* **14** 1625
- [ 5 ] Ricard D , Roussignol Ph and Flytzanis Chr 1985 *Opt. Lett.* **10** 511
- [ 6 ] Del F N *et al* 2000 *Chem. Phys.* **251** 215
- [ 7 ] Link S and El-Sayed M A 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8410
- [ 8 ] Del F N and Vallee F 2001 *Appl. Phys. B* **73** 383
- [ 9 ] Hache F , Ricard D , Flytzanis C and Kreibig U 1988 *Appl. Phys. A* **47** 347
- [ 10 ] Uchida K *et al* 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 1236
- [ 11 ] Yang L *et al* 1996 *Appl. Phys. A* **62** 403
- [ 12 ] Liao H B *et al* 1998 *Opt. Lett.* **23** 388
- [ 13 ] Kreibig U and Vollmer M 1995 *Optical properties of Metal Clusters* ( Berlin : Springer ) pp 35—154
- [ 14 ] Sasai J and Hirao K 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 4548
- [ 15 ] Qu S L *et al* 2003 *Opt. Commun.* **224** 321
- [ 16 ] Qiu J R , Shirai M , Nakaya T , Si J , Jiang X , Zhu C and Hirao K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3040
- [ 17 ] Sheik-Bahae M , Said A A and Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electronics* **26** 760
- [ 18 ] Cheung Y M and Gayen S K 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 636
- [ 19 ] Sipe J W and Boyd R W 1992 *Phys. Rev. A* **46** 1614

## Nonlinear absorptions in Au-nanoparticles-precipitated glasses induced by a femtosecond laser<sup>\*</sup>

Qu Shi-Liang<sup>1,2)†</sup> Zhao Chong-Jun<sup>2)</sup> Gao Ya-Chen<sup>1)</sup>

Song Ying-Lin<sup>3)</sup> Liu Shu-Tian<sup>3)</sup> Qiu Jian-Rong<sup>2)</sup> Zhu Cong-Shan<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Physics , Harbin Institute of Technology at Weihai , Weihai 264209 , China )

<sup>2)</sup>Photon Craft Project , Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 201800 , China )

<sup>3)</sup>Department of Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China )

( Received 22 September 2003 ; revised manuscript received 30 March 2004 )

### Abstract

We have investigated , by using Z-scan technique with ns pulses at 532nm , the nonlinear absorptions of Au-nanoparticles-precipitated glasses obtained by irradiation of focused femtosecond pulses with the help of heat treatment. We observed the saturable absorption behavior in Au-nanoparticles-precipitated glasses. We obtain , by fitting to the experimental results , in the light of the local field effect near the surface plasmon resonance  $\text{Im}\chi_m^{(3)} = 5.7 \times 10^{-7}$  esu for the imaginary parts of the third-order susceptibilities for Au nanoparticles. The nonlinear response of Au nanoparticles in the glass samples arises mainly from the hot electron contribution.

**Keywords :** interband transition , intraband transition , hot electron contribution

**PACC :** 4265G , 0320

<sup>\*</sup> Project supported by the Foundation of HIT at Weihai , China ( Grant No. HIT(WH).2002.28 ) , and Shanghai Committee of Science and Technology , China ( Grant No. 0259nm055 ) , and the Shanghai Postdoctoral Sustentation Fund ( Grant No.2002.01 ) .

<sup>†</sup> Email :slqul@yahoo.com.cn