

# Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的线性和非线性光学性质<sup>\*</sup>

朱宝华<sup>1)</sup> 王芳芳<sup>1)</sup> 张 琨<sup>1)</sup> 马国宏<sup>2)</sup> 郭立俊<sup>1)†</sup> 钱士雄<sup>3)</sup>

1) 河南大学光学与光电子技术研究所 物理与信息光电子学院, 开封 475001)

2) 上海大学理学院, 上海 200444)

3) 复旦大学物理系, 上海 200433)

(2006 年 9 月 14 日收到, 2006 年 12 月 12 日收到修改稿)

从实验和理论两个方面, 探讨了金属 Ag 不同掺杂浓度对 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜线性和非线性光学性质的影响. 用吸收光谱研究了 Ag 浓度与 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜表面等离子体共振带之间的关系; 用皮秒 Z-扫描技术研究了共振和非共振情况下(激发光波长分别为 532 nm 和 1064 nm), 金属 Ag 浓度与复合膜三阶非线性极化率的关系. 基于表面等离子体共振理论和局域场增强理论对复合膜进行了分析, 得到了不同 Ag 浓度时 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的三阶非线性效应. 研究了激发波长和金属浓度对复合膜线性和非线性光学性质的影响. 结果表明, 等离子体共振增强和合适的金属掺杂浓度使得三阶极化率增强二个量级, 在 Ag 浓度为 35% 左右和接近等离子体共振频率(相应吸收带位于 560 nm—622 nm)的 532 nm 激发时,  $\chi^{(3)}$  具有最大值  $2.4 \times 10^{-9}$  esu.

关键词: 金属纳米颗粒, 复合膜, 三阶非线性, 表面等离子体共振

PACC: 6146, 8160H, 4265, 2570E

## 1. 引 言

纳米材料的三阶非线性效应在光信息存储和光电子技术等方面有着非常广泛和重要的应用<sup>[1-3]</sup>, 寻找具有大的三阶非线性系数和快的光学非线性响应的材料是人们一直以来努力的方向<sup>[4,5]</sup>. 自从第一次发现掺杂半导体纳米微晶玻璃<sup>[6]</sup>的优良非线性光学性质和第一次提出掺杂金属<sup>[7]</sup>可以大大提高材料三阶非线性光学效应以来, 掺有金属纳米微粒的薄膜便成为人们研究的热点. 自上世纪 80 年代中期人们提出开展纳米复合材料研究以来, 纳米复合材料制备及其光电性质和非线性光学性质研究在我国也日益发展起来<sup>[8-11]</sup>. 人们从理论上(表面等离子体共振理论<sup>[6,12]</sup>和局域场增强理论<sup>[6,13]</sup>)和实验上<sup>[14,15]</sup>对金属纳米颗粒复合膜的光学性质进行了研究, 并制备了不同基质掺杂不同金属的薄膜. 目前已经发现 Au, Ag, Cu 等金属纳米颗粒掺杂到介电常数较大的玻璃、半导体等基质中时, 三阶非线性的增强较好<sup>[16]</sup>.

虽然金属纳米颗粒复合膜的光学性质已有较多

的研究<sup>[17]</sup>, 但对具有很好增强效果的 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜<sup>[18-20]</sup>的研究还很少, 在皮秒激光脉冲作用下 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的光学非线性性质研究及其理论计算尚不多见. 本文从实验和理论两个方面对金属纳米颗粒复合膜的吸收和非线性光学性质进行了研究. 结果表明, 共振增强和合适的金属掺杂浓度使得三阶极化率增强达二个量级, 且掺杂 35% 的 Ag 时 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的三阶非线性极化率最大, 1064 nm 时达到  $1.7 \times 10^{-10}$  esu, 532 nm 时达到  $2.4 \times 10^{-9}$  esu.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

样品: Ag 掺杂浓度分别为 13%、35% 和 50% 的三种 Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属纳米颗粒复合膜, 膜厚约为 100 nm. 制备方法: 应用射频磁控共溅射方法制取. 制备条件: 基质功率 250 W, 溅射金属功率分别为 20 W、50 W 和 100 W, 其中为了使薄膜更好地结晶,

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 60476001)和河南大学自然科学基金重点项目资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: Juneguo@henu.edu.cn

对掺杂 35% 的样品经过 400 °C 高温退火处理 1 h.

## 2.2. 吸收光谱测量

吸收光谱测试是在英国 VARIAN 公司生产的 Cary5000 UV-VIS-NIR 吸收光谱仪上完成的. 测量步长为 1 nm, 测试在常温下进行.

## 2.3. Z 扫描测量

Z 扫描技术不但能测出非线性折射率的大小, 而且可直接给出非线性折射率的符号, 另外还具有光路简单、实验方便、测量灵敏度高等优点, 其实验装置如图 1 所示.

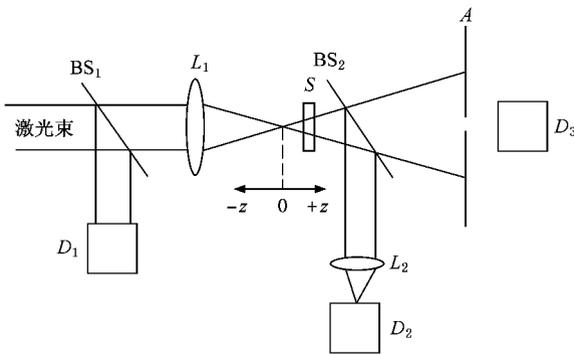


图 1 Z 扫描实验装置: A 为小孔光阑; BS<sub>1</sub>, BS<sub>2</sub> 为分束器; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> 为会聚透镜; D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub> 为探测器

皮秒 Z 扫描实验用锁模 Nd:YAG(Continuum PY61-10) 激光器作为光源, 其脉冲宽度约 38 ps, 激光输出波长 1064 nm, 并通过倍频晶体可得到 532 nm 的倍频光. 实验中用 EMP2000 美国能量/功率计来监测能量的变化, 图中每个数据点为测量 10 次的平均值. 实验中涉及到的常量列于表 1.

表 1 实验中所涉及的常量

$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{Hz}$	$2\omega_f/\text{mm}$	$f/\text{mm}$	$\omega_0/\mu\text{m}$	$z_0/\text{mm}$	$\tau/\text{ps}$
1064	10	6	250	28.2	2.3	38
532	10	6	250	14.1	1.2	38

由文献[21]可推导出介质的非线性折射率  $n_2(\text{esu})$  与归一化 Z 扫描曲线峰谷差值  $\Delta T_{\text{P-V}}$  和三阶极化率实部  $\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu})$  之间的关系为

$$n_2(\text{esu}) = 2.491 \times 10^6 \lambda w_0^2 n_0 \tau \Delta T_{\text{P-V}} \left( EL_{\text{eff}} \right)^{-0.25}, \quad (1)$$

$$\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) = n_0 n_2(\text{esu}) 3\pi, \quad (2)$$

其中  $\lambda$  是激发波长;  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$  为样品的有效长度,  $\alpha$  为激光波长处样品的吸收系数,  $E$  为脉冲

能量;  $\tau$  为脉冲宽度;  $w_0$  为束腰半径,  $n_0$  为线性折射率,  $S$  为小孔的线性透过率,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_0^2)$ .

在非线性吸收可以忽略的情况下, 闭孔 Z 扫描的归一化透过率  $T$  可简化表示为<sup>[21]</sup>

$$T(z) = 1 + \frac{4 \Delta\Phi_0(z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}, \quad (3)$$

式中  $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ ;  $\Delta\Phi_0$  为入射光波在轴上焦点处相位变化的时间平均值, 由(3)式拟合实验曲线可以求得. 拟合所获得的归一化透过率与样品位置的关系曲线如图 4 中实线所示.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸收特性

图 2(a) 为三种样品的吸收谱, 纯的 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜在 300—800 nm 段没有吸收, 图中均为复合膜的吸收峰. 从图中可以看出, 随着 Ag 掺杂浓度的增加, Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的吸收峰强度不断增大, 吸收峰对应波长明显红移, 吸收带的半高宽有明显增加. 图 2(b) 给出了复合膜吸收峰位(表面等离子体共振峰即 surface plasmon resonance, SPR 峰)与 Ag 掺杂浓度的关系. 随着 Ag 浓度的增加, 薄膜的吸收峰位置近似成线性增加. 退火处理会使复合膜的 SPR 峰红移, 又由文献[18] 35.7% 复合膜未退火与文献[19] 400 °C 退火吸收谱的比较可知, 400 °C 退火对 SPR 峰位与浓度关系的规律影响不大, 所以实验中得到 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的吸收特性仍然与文献[18]的结果一致.

人们对金属纳米复合膜奇特的光吸收特性进行了一些研究, 结果显示, 其吸收峰的出现主要是由金属颗粒的表面等离子体振荡效应而导致对某一波长光产生共振吸收引起的<sup>[22-26]</sup>. 金属颗粒的表面等离子体振荡频率并不是固定不变的, 而是与金属颗粒的尺寸、形状、分布以及金属颗粒与基质材料的界面有着密切的关系, 振荡频率的差异即吸收峰位的变化是小尺寸效应和量子尺寸效应共同作用的结果<sup>[12]</sup>. 当金属颗粒渐渐增大时, 外来的尺寸效应(extrinsic size effects)起主要作用. 这种外来的尺寸效应主要来源于电磁场经过金属颗粒时产生的延迟效应(retardation), 这种延迟效应跟金属颗粒的尺寸有着密切的关系, 金属颗粒越大, 延迟效应就越占主导地位. 而吸收峰的峰位和半高宽此时主要取决于延

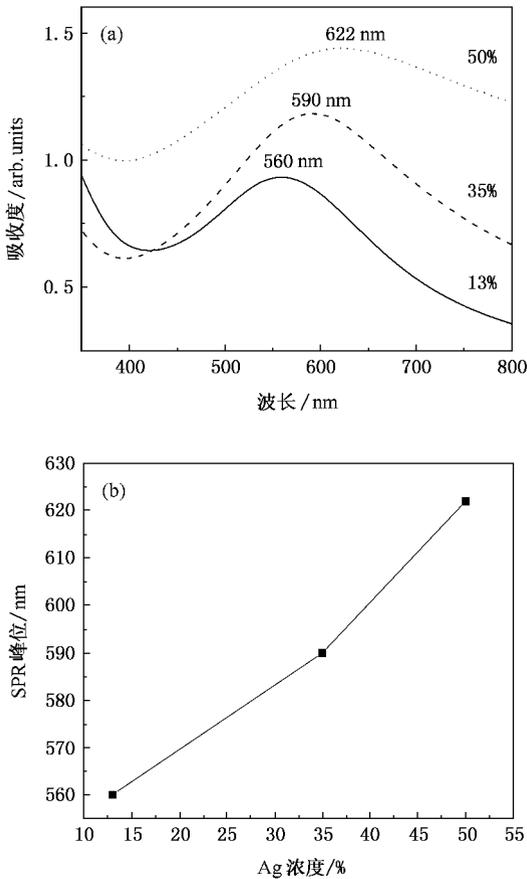


图2 (a)不同 Ag 浓度的 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的吸收光谱;(b)SPR 峰随 Ag 浓度变化的关系曲线

迟效应,这一效应使得吸收峰的位置随着颗粒尺寸的增大逐渐向长波方向移动,且吸收带的半高宽也会逐渐增大。

下面从理论上计算了 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 金属纳米复合膜的 SPR 峰,以便更好地研究材料的吸收特性。据文献 27—30 报道,当满足条件  $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$  时,金属自由电子表面等离子体共振现象产生,导致金属纳米复合膜 SPR 峰的出现,式中  $\epsilon'_m$  为金属颗粒介电常数的实部, $\epsilon_d$  为基质的介电常数。金属的介电常数  $\epsilon_m(\lambda)$  可以通过其折射率  $n(\lambda)$  和消光系数  $k(\lambda)$  计算得到<sup>[31]</sup>,即

$$\epsilon'_m + i\epsilon''_m = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk. \quad (4)$$

根据文献 32 的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值,我们计算了 Ag 的  $\epsilon'_m(\lambda)$ 。图 3 给出了 Ag 金属体相材料介电常数  $\epsilon'_m$  与光波长的关系曲线,图中虚线是  $\epsilon_d = n_d^2$ , $\epsilon'_m = -2n_d^2$  时的情况。对于 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质,选取  $n_d = 2.6$ ,则  $\epsilon'_m = -13.52$ 。

由图 3 可知, $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$  所对应的表面等离子

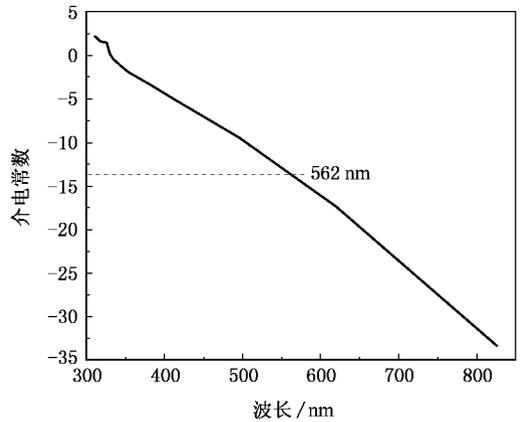


图3 Ag 的介电常数  $\epsilon'_m$  与波长的关系,虚线是  $-2n_d^2$ , $n_d$  是载体 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的折射率

体振荡峰只出现在 562 nm 附近,而实验值却表明,随着浓度的不同,其吸收峰对应的波长亦不同,实验上测得浓度不同的三种样品的 SPR 峰分别位于 560 nm、590 nm 和 622 nm。实验值 560 nm 小于理论值 562 nm 主要是由于实验所测样品中金属 Ag 颗粒较小,使得复合膜实际介电常数变小,而理论计算中用的是金属体材料的介电常数,其值相对较大<sup>[33,34]</sup>,因而使得样品的等离子共振峰向短波方向移动<sup>[12]</sup>。实验值大于理论值主要是因为金属颗粒大小会随着掺杂浓度的不同而不同,浓度增大时,颗粒直径也会随之增大,进而使得等离子体共振峰向长波方向移动,从而会使得复合膜的等离子体共振峰大于理论预测值。另外,不同制备方法得到的载体介质 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的折射率也会有所不同,这也会影响实验结果。可以看出,Ag 掺杂浓度对 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的吸收峰位及吸收强度有明显影响。

### 3.2. 非线性特性

Ag 掺杂浓度不同的三种样品的闭孔 Z 扫描曲线如图 4 所示,探测光波长分别为 1064 nm 和 532 nm。图中虚线是实验曲线,实线是根据 (3) 式拟合出来的曲线。由于各个图形形状相似,均为先峰后谷,只取其中一个典型的图像,其他有用的图像数据列于表 2 中。从图 4 中容易看出:1)样品的归一化透过率 Z 扫描曲线为先峰后谷,表明样品非线性极化率的符号为负,是自散焦;2)样品归一化透过率曲线峰和谷的位置相对于焦点位置基本对称,表明在该条件下样品没有非线性吸收。

通过吸收光谱测量得到了 Ag 掺杂浓度不同的

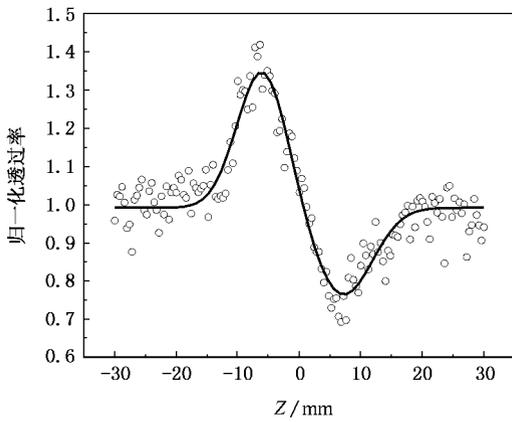


图4 1064 nm光探测 Ag13%的 Z扫描曲线(○是实验曲线,实线是理论拟合曲线)

Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜在 1064 nm 和 532 nm 的吸收系数  $\alpha$  (cm<sup>-1</sup>) 根据 Z 扫描实验数据  $E_0$  ( $\mu$ J),  $\Delta T$  和 (1) 式 (2) 式, 以 CS<sub>2</sub> 作为参比物质可以计算出各自的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ . 结果列于表 2, 各量的单位分别为  $\alpha$  的单位为 cm<sup>-1</sup>,  $E_0$  的单位为  $\mu$ J,  $\chi^{(3)}$  的单位为 esu,  $\Delta T$  无单位; 由于没有非线性吸收, 故有  $\chi^{(3)} = \text{Re}\chi^{(3)}$ .

表2 实验数据与计算结果(精确到小数点后一位)

Ag 浓度 /%	光波长/nm							
	1064				532			
	$\alpha/\text{cm}^{-1}$	$E_0/\mu\text{J}$	$\Delta T$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\alpha/\text{cm}^{-1}$	$E_0/\mu\text{J}$	$\Delta T$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$
13	0.3	6	0.6	$2.6 \times 10^{-11}$	0.9	1	2.2	$5.9 \times 10^{-10}$
35	0.6	4	1.0	$1.7 \times 10^{-10}$	1.1	0.6	3	$2.4 \times 10^{-9}$
50	0.8	6	0.8	$5.8 \times 10^{-11}$	1.3	0.3	0.9	$6.8 \times 10^{-10}$

从表中可以看出, 532 nm 倍频光探测时, 每一种样品的三阶非线性极化率, 均比 1064 nm 基频光探测时的值大一个量级, 且倍频光探测较大浓度 (35%) 复合膜得到  $\chi^{(3)}$  是  $2.4 \times 10^{-9}$  esu, 基频光探测较小浓度 (13%) 复合膜得到  $\chi^{(3)}$  是  $2.6 \times 10^{-11}$  esu, 前者比后者增强了两个量级. 倍频光探测时增强是由金属纳米颗粒复合膜局域场的增强<sup>[22]</sup>引起的. 小尺寸效应引起表面等离子体共振, 在共振频率附近 (即 SPR 峰附近), 局域场增强较大, 材料的三阶非线性光学效应提高也较大, 并且越接近共振频率, 这种效应就越明显. 532 nm 离共振频率 (560 nm—622 nm) 较近, 所以增强效应较明显; 1064 nm 离共振频率相对较远, 所以增强相对要小一些.

退火对复合膜的非线性性质有一定的影响, 从

文献 [19] 可知, 400℃ 退火得到 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的三阶非线性极化率约为未经退火处理复合膜的二倍, 表明虽然退火温度对复合膜的非线性性质有影响, 但 400℃ 下影响不大, 与两个量级相比可不计, 所以上文提到两个量级的增强可忽略退火的影响. Liao 等人采用磁控溅射装置先后制备了不同金属浓度的 Au:TiO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> 和 Au:SiO<sub>2</sub><sup>[5]</sup> 复合膜, 在 Au:SiO<sub>2</sub> 中当金属 Au 浓度在临界浓度 (percolation threshold) 40% 附近时获得的  $\chi^{(3)}$  最大, 可达  $2.5 \times 10^{-6}$  esu, 而当金属 Au 浓度超过临界浓度时, 其光吸收特性发生了很大的改变, 并且三阶非线性效应开始减弱, 文献 [18] 研究了不同金属 Ag 浓度的 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜, 结果表明当金属 Ag 浓度在 35.7% 附近时  $\chi^{(3)}$  最大, 可达  $4.1 \times 10^{-10}$  esu. 本实验中得到的现象和数据规律与二者类似, 与前人研究的对照见表 3 (分别为典型贵金属 Au, Ag, Cu 纳米颗粒复合膜). 实验现象和表 2 中的数据表明采用磁控溅射装置制备的 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  与 Ag 掺杂浓度有一定的关系, 随着 Ag 掺杂浓度从 13% 到 50% 不断增大, 复合膜的  $\chi^{(3)}$  先增大后减小, Ag 掺杂浓度为 35% 左右时, Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的三阶非线性极化率最大. 接近表面等离子体共振频率探测时 (532 nm 探测) 可达  $2.4 \times 10^{-9}$  esu, 离共振频率较远的光探测时 (1064 nm 探测) 可达  $1.7 \times 10^{-10}$  esu. 在金属浓度很小时, 金属纳米颗粒复合膜的  $\chi^{(3)}$  随金属浓度的增大近似呈线性的增大<sup>[5]</sup>; 当金属浓度很大时,  $\chi^{(3)}$  随浓度的增大而先增大后减小. 实验给出了  $\chi^{(3)}$  最大时的 Ag 掺杂浓度, 同时也符合这一现象. 另外, 文献 [18] 中 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜用磁控溅射法制取, 飞秒超快光克尔技术测量, 测量中用 800 nm 波长光, 所得  $\chi^{(3)}$  最大值在本文用皮秒 Z 扫描 1064 nm 波长光和 532 nm 波长光测量值之间, 这符合离共振频率越近, 等离子体共振增强效应越明显的规律. 可见, 实验不但给出了皮秒 Z 扫描实验现象和

表3 实验现象和数据规律与前人研究的比较 (Au, Ag, Cu 复合膜)

复合膜	制备方法	临界浓度/%	最大值/esu	参考文献
Ag:Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	磁控溅射	35	$2.4 \times 10^{-9}$	本工作
Au:SiO <sub>2</sub>	磁控溅射	40	$2.5 \times 10^{-6}$	[5]
Au:TiO <sub>2</sub>	磁控溅射	38	$6.0 \times 10^{-7}$	[4]
Ag:Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	磁控溅射	35.7	$4.1 \times 10^{-10}$	[18]
Cu:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	脉冲激光沉积	~	$2.0 \times 10^{-8}$	[15]

规律,而且证实了前人的实验结果,对前人工作是一有益补充.

金属复合膜  $\chi^{(3)}$  随金属浓度的增大而先增后减的现象是由金属颗粒在基质中的分布造成的<sup>[4,5]</sup>. 金属浓度较小时,金属颗粒占据基质一定的空间,随金属浓度增大,颗粒逐渐填补基质空间,金属颗粒分布不均匀和逐渐均匀的趋势,使得金属纳米颗粒复合膜的  $\chi^{(3)}$  逐渐增大;金属浓度增加到临界浓度时(达到 35% 左右时),颗粒对基质空间的填补相对最好,达到相对分布基本最均匀,多的均匀分布的颗粒使得  $\chi^{(3)}$  达到最大;金属浓度继续增加(大于 35% 时)颗粒对基质空间的填补已经相对最大,后增颗粒只能分布在其他金属颗粒上,使得金属颗粒相连,组成较大的团簇,由原来的均匀状态转变为新的不均匀状态,大的颗粒的不均匀分布造成复合膜的  $\chi^{(3)}$  减小. 这正是共振峰增强和合适的金属掺杂浓度使得三阶极化率增强二个量级的主要原因之一.

为了更好地研究 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的非线性特性,我们计算了共振频率处局域场增强因子和金属掺杂浓度很小情况下  $\chi^{(3)}$  的大小,并对浓度较大的情况进行了分析.

当有一强光场  $E_0$  作用于薄膜时,由于金属颗粒产生电子极化,从而在金属内部和外部产生局域电场,它可以表示为<sup>[28]</sup>

$$E_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon'_m + 2\epsilon_d + i\epsilon''_m} E_0 = f_1 E_0, \quad (5)$$

这里  $f_1$  定义为局域场因子,是一个局域场相对入射光场增强大小的表征量,显然有

$$f_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon'_m + 2\epsilon_d + i\epsilon''_m}. \quad (6)$$

在等离子体共振峰处,有  $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$ , 代入(6)式,可以得到局域场因子的大小  $|f_1|$  为

$$|f_1| = 3\epsilon_d / |i\epsilon''_m| = 3\epsilon_d / |\epsilon''_m|. \quad (7)$$

取 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $\epsilon_d$  约为 6.7 ( $\epsilon_d = n_d^2$ ,  $n_d = 2.6$ ), 由(4)式和文献 32 报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值,计算得在理论值共振峰 562 nm 处金属 Ag 的  $\epsilon''_m$  值约为 2.01, 代入(7)式可得,局域场增强因子的大小  $|f_1|$  为 10.09, 这是在等离子体共振频率处所得的结果,意味着共振使得局域场增强了一个量级的倍数;另外  $\epsilon''_m$  随波长变化不大<sup>[32]</sup>, 在不同金属浓度 SPR 峰处的  $\epsilon''_m$  可视为常量,则有  $|f_1| \propto n_d^2$ , 考虑到纳米材料的折射率要比计算时用的体材料折射率  $n_d$  小,则局域场因子会小于 10.09, 同时考虑到  $|f_1|$  受  $n_d^2$  影响

不是太大,局域场因子又应当接近一个量级. 所以可知,共振使得不同金属浓度复合膜的局域场增强了近一个量级的倍数.

以 Maxwell Garnett 模型<sup>[13]</sup>的拓扑结构为基础,通过 Lorentz 局域场理论,推导出当金属的掺杂量不是很大时 ( $|\eta p| \ll 1$  时), 纳米复合材料的三阶非线性极化率的表示式为<sup>[5,28,35,36]</sup>

$$\chi^{(3)} = pf_1^2 |f_1^2| \chi_m^{(3)}, \quad (|\eta p| \ll 1), \quad (8)$$

式中  $\chi_m^{(3)}$  是金属的三阶极化率;另有

$$\eta = \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \quad (9)$$

且  $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ ;  $p$  为金属掺杂浓度.

在等离子体共振峰处,有  $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$ , 根据(6)(8)式,可以得到此时的三阶非线性极化率大小为

$$\chi^{(3)} = 81p\epsilon_d^4 \chi_m^{(3)} / |\epsilon''_m|^4 \quad (|\eta p| \ll 1 \text{ 时}). \quad (10)$$

可见在表面等离子体共振频率处,金属复合膜的三阶非线性效应比单纯金属的三阶非线性效应增强了约  $81p\epsilon_d^4 / |\epsilon''_m|^4$  倍. 根据文献 16 的报道,取金属 Ag 的  $\chi_m^{(3)}$  典型值约为  $10^{-9}$  esu, 所以有

$$\chi^{(3)} = 81p(\epsilon_d^4 / |\epsilon''_m|^4) \times 10^{-9} (\text{esu}) \quad (|\eta p| \ll 1). \quad (11)$$

通过(9)式和(11)式可以计算出金属掺杂浓度较小时的复合膜在等离子共振频率处三阶非线性极化率的大小. 取 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $\epsilon_d$  约为 6.7 ( $\epsilon_d = n_d^2$ ,  $n_d = 2.6$ ), 由(4)式和文献 32 的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值,计算得在理论值共振峰 562 nm 处金属 Ag 的  $\epsilon''_m$  值约为 2.01, 代入(9)式可得  $|\eta| \approx 10$ , 取任意满足条件  $|\eta p| \ll 1$  的值为 0.01 时,此时金属掺杂浓度  $p = 0.1\%$ , 可以计算得  $\chi^{(3)} = 1.03 \times 10^{-8}$  esu.

当金属浓度逐渐变大时,金属颗粒有逐渐均匀地镶嵌基质的趋势,使得金属纳米颗粒复合膜的  $\chi^{(3)}$  逐渐增大<sup>[4,5]</sup>, 所以 15%、35% 和 50% 金属浓度的值应当比该计算所得值大,35% 浓度复合膜极化率最大,它  $\chi^{(3)}$  增强的大小由文献 18] 中浓度与三阶极化率的关系和文献 19] 中退火温度与三阶极化率的关系可以估计出应当在一个量级之内;另一方面,实验得到 35% 金属浓度在 532 nm 波长处的  $\chi^{(3)}$  为  $2.4 \times 10^{-9}$  esu, 由于等离子共振的影响,在等离子共振峰 562 nm 处  $\chi^{(3)}$  会大大增强,增强的大小由本文中的波长与三阶极化率的关系和文献 18] 的结果可估计不到一个量级. 综合以上因素,可估计得到的理论值比共振峰处的实际值大不到一个量级的倍数.

实际上,理论计算所得三阶极化率值  $\chi^{(3)}$  应当比实验值小,这是因为计算中用的是体材料  $n_d$  而不是纳米材料  $n_d$  的缘故.从(10)式可以看到,  $\chi^{(3)} \propto \epsilon_d^4 / |\epsilon_m^4|$ ,  $\epsilon_m''$  随波长变化不大<sup>[32]</sup>,在实际计算中这种变化可以忽略,可把  $\epsilon_m''$  视为常量,所以约有  $\chi^{(3)} \propto \epsilon_d^4$ ,又  $\epsilon_d = n_d^2$ ,则  $\chi^{(3)} \propto n_d^8$ ,可见  $\chi^{(3)}$  受体材料折射率  $n_d$  影响非常大.计算中用 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体材料的折射率  $n_d$ ,纳米材料 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜折射率比体材料  $n_d$  要小得多,又  $\chi^{(3)} \propto n_d^8$ ,此时  $\chi^{(3)}$  呈八次方减小,所以纳米复合膜的极化率要比按体材料  $n_d$  计算所得值小得多.综合以上因素,可知理论计算值与实际值大致相当,理论计算是合理的.为了检验该计算和分析的合理性,计算了小浓度时共振峰处的三阶非线性极化率.当金属浓度较小时(0.1%时),由文献[18] SPR 峰与浓度关系的规律可估计吸收带位于 500 nm 附近,由(4)式和文献[32]的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值得得  $\epsilon_d = 4$ ,  $\epsilon'_m = -8$ ,  $\epsilon''_m = 2.88$ .取  $|\eta p| = 0.01 \ll 1$  时,可以算得浓度较小时(0.1%时),复合膜共振频率处的  $\chi^{(3)} = 3.02 \times 10^{-10}$  esu,该值小于 Ag 浓度为 13% 的实验值  $5.9 \times 10^{-10}$  esu,更小于 Ag 浓度为 35% 的实验值  $2.4 \times 10^{-9}$  esu,符合随浓度的增加三阶极化率增强的规律,同时证明增强不到一个量级,可以看出,这是一个比较合理的计算结果.所以可以证明,上述的计算和分析是合理的.

同时注意到,Maxwell Garnett 模型<sup>[13]</sup>是在金属浓度较小,金属颗粒呈球形无序埋伏时的一种理想拓扑结构模型,模型假设金属浓度小,忽略了金属颗粒之间的相互作用,使得金属颗粒与介质之间的作用比较易于表示.当金属浓度大于拐点浓度时(Ag 浓度大于 35% 时, Au 浓度大于 40% 时<sup>[4,5]</sup>等),金属

颗粒不再是球形分布且金属颗粒之间的相互作用不能忽略,Maxwell Garnett 模型的拓扑结构已经不能成立,此时考虑修正模型为 Bruggeman 模型<sup>[37]</sup>的拓扑结构. Bruggeman 模型假设金属颗粒相连且无序分布,在此拓扑结构基础上,通过 Lorentz 局域场理论来推导金属复合膜三阶非线性极化率,在理论计算时,相信得到的结果会比较符合金属浓度较大时(50%)复合膜三阶极化率的情况.

另外,在皮秒激光脉冲作用下,Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的非线性响应主要来自于电子云畸变和电致伸缩效应,且其响应时间短,响应速度快,响应增强大<sup>[18,20]</sup>.短的响应时间、快的响应速度和大的非线性极化率表明该材料是一种很有前途的光子学材料.

## 4. 结 论

Ag 掺杂浓度对 Ag:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的线性和非线性效应都有很大影响.随着浓度的增大,等离子体共振峰近似线性的红移,吸收强度不断增强,其三阶非线性极化率随着浓度的增加先增大后减小,掺杂浓度为 35% 时复合膜的三阶非线性极化率达到最大,1064 nm 探测时最大值为  $1.7 \times 10^{-10}$  esu,532 nm 探测时最大值为  $2.4 \times 10^{-9}$  esu.不同掺杂浓度复合膜的 Z 扫描曲线均为先峰后谷,说明极化率为负值,样品为自散焦,探测光对非线性响应有较大的影响,在接近其共振吸收带的情况下,样品三阶非线性极化率值就越大,反之越小.等离子体共振使得局域场增强近一个量级,共振增强和合适的金属掺杂浓度使得三阶极化率增强二个量级,实验结果与理论计算有较好的一致性.

[1] Assanto G 1990 *J. Mod. Optic.* **37** 855

[2] Yu B L, Zhu C S, Gan F X 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2394 (in Chinese) [余保龙、朱从善、干福熹 1997 物理学报 **46** 2394]

[3] Nie W J 1993 *Adv. Mater.* **5** 520

[4] Liao H B, Xiao R F, Wang H, Wong K S, Wong G K L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1817

[5] Liao H B, Xiao R F, Fu J S, Yu R, Wong G K L, Sheng P 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1

[6] Jain R K and Lind R C 1983 *J. Opt. Soc. Am.* **75** 647

[7] Ricard D, Roussignol Ph, Flytzanis Chr 1985 *Opt. Lett.* **10** 511

[8] Zhao Q C, Zhang L Y, Yao X 1995 *J. Xi'an Jiaotong Univ.* **29** 29

(in Chinese) [赵青春、张良莹、姚 熹 1995 西安交通大学学报 **29** 29]

[9] Zeng H D, Qu S L, Jiang X W, Qiu J R, Zhu C S, Gan F X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2525 (in Chinese) [曾惠丹、曲士良、姜雄伟、邱建荣、朱从善、干福熹 2003 物理学报 **52** 2525]

[10] Zhang Y, Zhang B P, Jiao L S, Li X Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2078 (in Chinese) [张 芸、张波萍、焦力实、李向阳 2006 物理学报 **55** 2078]

[11] Zhang Y, Zhang B P, Jiao L S, Zhang H L, Li X Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3730 (in Chinese) [张 芸、张波萍、焦力实、张海龙、李向阳 2006 物理学报 **55** 3730]

- [ 12 ] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
- [ 13 ] Maxwell Garnett J C , Philos 1904 *Trans. R. Soc. (London)* **203** 385
- [ 14 ] Tanahashi I , Manabe Y , Tohda T , Sasaki S , Nakamura 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1244
- [ 15 ] Ballesteros J M , Serna R , Solis J , Afonso C N , Petford-Long A K , Osborne D H , Haglund R F 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2445
- [ 16 ] Tokizaki T , Nakamura A , Kaneko S , Uchida K , Omi S , Tanji H , Asahara Y 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 941
- [ 17 ] Yang G , Chen Z H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4342 ( in Chinese )  
[ 杨 光、陈正豪 2006 物理学报 **55** 4342 ]
- [ 18 ] Zhou P , You G J , Li Y G , Han T , Li J , Wang S Y , Chen L Y , Liu Y , Qian S X 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3876
- [ 19 ] Zhou P , You G J , Li J , Wang S Y , Qian S X , Chen L Y 2005 *Optics Express* **13** 1508
- [ 20 ] Zhou P , You H Y , Jia J H , Li J , Han T , Wang S Y , Zhang R J , Zheng Y X , Chen L Y 2004 *Thin Solid Films* **455** 605
- [ 21 ] Sheik-Bahae M , Said A A , Wei T , Hagan D J , Vanstryland E W 1990 *IEEE J. Quant. Elect.* **26** 760
- [ 22 ] Barma M , Subrahmanyam V 1989 *J. Phys : Condens. Matter.* **1** 7681
- [ 23 ] Kresin V V 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1844
- [ 24 ] Chen W , Cai W P , Wang G Z , Zhang L D 2001 *Appl. Surf. Sci.* **174** 51
- [ 25 ] Galletto P , Brevet P F , Girault H H , Antoine R , Broyer M 1999 *Chem. Commun.* **7** 581
- [ 26 ] Baba K , Okuno T , Miyagi M 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 437
- [ 27 ] Hale D K 1976 *J. Mater. Sci.* **11** 2105
- [ 28 ] Ricard D , Roussignol Ph , Flytzanis C 1985 *Opt. Lett.* **10** 511
- [ 29 ] Magruder III R H , Zuhr R A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3546
- [ 30 ] Keibig V , Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* ( Berlin , Heidelberg : Springer )
- [ 31 ] Johnson P B , Christy R W 1974 *Phys. Rev. B* **9** 5056
- [ 32 ] Weast R C , Lide D R , Astle M J , Beyer W H 1989—1990 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* ( Florida : CRC Press ) Section E-389
- [ 33 ] Kreibig U , Genzel L 1985 *Surf. Sci.* **156** 678
- [ 34 ] Uchida K , Kaneko S , Omi S , Heta C , Tanji H , Asahara Y , Ikushima A J , Tokizaki T , Nakamura A 1994 *J. Opt. Soc. Am.* **B11** 1236
- [ 35 ] Fukumi K , Chayahara A , Kadono K , Sakaguchi T , Horino Y , Miya M , Fujii K , Hayakawa J , Satou M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 3075
- [ 36 ] Hosoya Y , Suga T , Yanagawa T , Kurokawa Y 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1475
- [ 37 ] Bruggeman A G 1935 *Ann. Phys. (Leipzig)* **24** 636

# Linear and nonlinear optical properties of Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films \*

Zhu Bao-Hua<sup>1)</sup> Wang Fang-Fang<sup>1)</sup> Zhang Kun<sup>1)</sup> Ma Guo-Hong<sup>2)</sup> Guo Li-Jun<sup>1)</sup> Qian Shi-Xiong<sup>3)</sup>

1) *Institute of Optics and Optoelectronics Technique ,School of Physics and Information Optoelectronics ,Henan University ,Kaifeng 475001 ,China )*

2) *School of Science , Shanghai University , Shanghai 200444 ,China )*

3) *Department of Physics , Fudan University , Shanghai 200433 ,China )*

( Received 14 September 2006 ; revised manuscript received 12 December 2006 )

## Abstract

On the basis of measurements and theoretical analysis , linear and nonlinear optical properties on the Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films with different Ag concentrations were investigated. The relationship between the Ag concentrations and the surface plasmon resonance ( SPR ) of Ag :Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films were characterized by UV-VIS-NIR spectroscopy , and the dependence of third-order nonlinear susceptibility of composite films on Ag concentrations was investigated by picosecond Z-scan technique with different excitation wavelength ( 532 nm and 1064 nm ). The analysis of optical properties of these films was carried out using the theories of surface plasmon resonance and localized field enhancement respectively. From the experimental and theoretical results , the dependence of third-order nonlinear susceptibilities  $\chi^{(3)}$  on Ag concentration was shown. With Ag concentration around 35% and the excitation wavelength at 532 nm near the surface plasmon resonance ( 560 nm—622 nm ) , the third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  showed a maximum value of  $2.4 \times 10^{-9}$  esu.

**Keywords** : metal nanoparticle , composite films , third-order nonlinearities , surface plasmon resonance

**PACC** : 6146 , 8160H , 4265 , 2570E

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60476001 ) and the Natural Science Foundation of Henan University.