

# Au :TiO<sub>2</sub> 和 Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒复合膜的 线性和非线性光学特性<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> 顾玉宗<sup>1)</sup> 郭立俊<sup>1)†</sup> 钱士雄<sup>3)</sup>

1) 河南大学微系统物理研究所, 光学与光电子技术研究所, 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)

(2007 年 5 月 30 日收到, 2007 年 9 月 13 日收到修改稿)

主要从实验和理论两个方面, 探讨了不同 Au 颗粒尺寸和不同基质对 Au :TiO<sub>2</sub> 和 Au :Al<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 Au 颗粒尺寸和基质与 Au 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), Au 颗粒尺寸和基质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 Au 颗粒大小和不同基质时 Au 复合膜的三阶非线性效应, 研究了金属尺寸和基质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大的金属颗粒以及等离子体共振增强和大介电常数的基质均使得三阶极化率增强近二个量级, 且其中颗粒增强占主导地位. 在 Au 颗粒大小为 35 nm、介电常数较大的 TiO<sub>2</sub> 为基质和接近等离子体共振频率(相应吸收带位于 618—632 nm)的 532 nm 激发时,  $\chi^{(3)}$  具有最大值  $2.5 \times 10^{-9}$  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

非线性光学材料作为光电子技术的关键材料已经引起了人们的极大关注<sup>[1-3]</sup>, 探索大三阶非线性极化率和快时间响应的非线性光学材料的研究一直是近年来非常活跃的学科前沿课题<sup>[4,5]</sup>. 掺有金属纳米微粒的薄膜因表现出优良的非线性光学性质吸引着大批学者在这一领域不懈的努力, 从而成为人们目前研究的热点课题之一<sup>[6,7]</sup>. 人们从理论上(表面等离子体共振理论<sup>[8-10]</sup>和局域场增强理论<sup>[8,11]</sup>)和实验上<sup>[12,13]</sup>对金属纳米颗粒复合膜的光学性质进行的研究表明, 当金属浓度在临界浓度附近和共振频率处, 其增强效果十分明显, 且 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>[14]</sup>.

虽然金纳米颗粒复合膜的研究已有很多<sup>[8,15,16]</sup>,

但是用皮秒激光脉冲作用的 Z 扫描方法对 Au :TiO<sub>2</sub>, Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的光学非线性性质的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, 共振增强和大的金属颗粒使得三阶极化率增强达二个量级, 且等离子体共振增强和大介电常数的基质也使得三阶极化率增强近二个量级, 在 Au 颗粒大小为 35 nm、介电常数较大的 TiO<sub>2</sub> 为基质和接近等离子体共振频率(相应吸收带位于 618—632 nm)的 532 nm 激发时,  $\chi^{(3)}$  具有最大值  $2.5 \times 10^{-9}$  esu.

## 2. 实 验

### 2.1. 样品制备

样品: 掺杂浓度为 25%、金颗粒大小分别为 25 nm 和 35 nm 的 Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜, 和掺杂浓度为

<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

30%颗粒大小为 35 nm 的 Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜,膜厚约为 100 nm.制备方法 :应用磁控溅射方法制取,其中为了使薄膜更好地结晶,对两个 Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜经过 400℃高温退火处理 30 min,对 Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜经过 400℃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 扫描技术不但可以把非线性极化率的实部和虚部分开,测出非线性折射率和非线性吸收系数的大小,而且还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,其实验装置与文献[5]同.

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,用双光子荧光法测得 532 nm 的脉宽为 28 ps.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表 1.

表 1 实验中所涉及的常量

$\lambda/\text{nm}$	$\nu/\text{Hz}$	$2\omega_i/\text{nm}$	$f/\text{mm}$	$\omega_0/\mu\text{m}$	$z_0/\text{mm}$	$\tau/\text{ps}$
1064	10	6	250	28.2	2.3	38
532	10	6	250	14.1	1.2	28

由文献[17]可推导出介质的非线性折射率  $n_2(\text{esu})$  与闭孔归一化 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,和介质的非线性吸收系数  $\beta(\text{m/W})$  与开孔归一化 Z 扫描曲线焦点处透过率  $T(z=0)$  之间的关系分别为

$$n_2(\text{esu}) = 2.941 \times 10^6 \lambda w_0^2 n_0 \tau \Delta T_{\text{P-V}} (EL_{\text{eff}}) \times (1 - S)^{0.25}, \tag{1}$$

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

$$\beta(\text{m/W}) = 2\sqrt{2}(1 - T(z=0)) \times (1 + z^2/z_0^2)/I_0 L_{\text{eff}}, \tag{3}$$

$$\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) = cn_0^2 \lambda \beta(\text{m/W})/480\pi^3, \tag{4}$$

$$\chi^{(3)}(\text{esu}) = [(\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}))^2 + (\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}))^2]^{1/2}, \tag{5}$$

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 , $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$ .

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>[17]</sup>

$$T(z) = 1 + \frac{4 \Delta\Phi_0 (z/z_0)}{(z^2/z_0^2 + 9)(z^2/z_0^2 + 1)}, \tag{6}$$

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(6)式拟合实验曲线可以求得.在非线性吸收存在的情况下,开孔 Z 扫描的归一化透过率  $T$  可表示为<sup>[17]</sup>

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \tag{7}$$

其中  $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}}(1 + z^2/z_0^2)$ . 根据(6)式和(7)式拟合所获得的闭孔和开孔归一化透过率与样品位置的关系曲线如图 3 中实线所示.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 吸收特性

图 1 为三种样品的吸收谱,纯的 TiO<sub>2</sub> 和 Al<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,TiO<sub>2</sub> 相对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而言,随着基质材料介电常数的增加,Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜的吸收强度增大,吸收峰对应波长明显红移,吸收带的半高宽有明显增加;35 nm 金颗粒相对 25 nm 而言,随着 Au 颗粒尺寸的增加,Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜的吸收峰强度增大,吸收峰对应波长明显红移,吸收带的半高宽有明显增加.

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>[18—22]</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>[10]</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

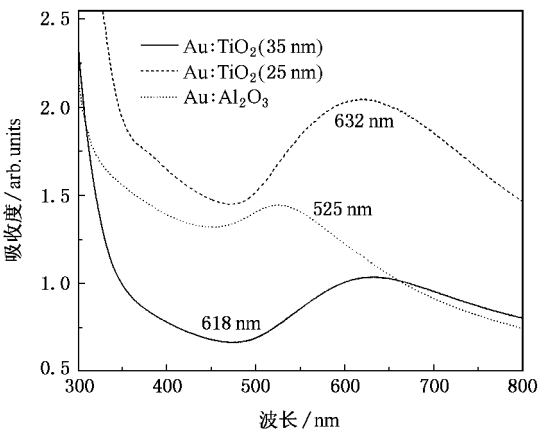


图 1 不同 Au 颗粒大小的 Au :TiO<sub>2</sub> 和 Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的吸收光谱

密切关系,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.当用更大介电常数的材料作为基质时,金属颗粒与基质界面共同作用形成的等离子体振荡频率更强,这一效应使得吸收峰的位置随着基质介电常数的增大向长波方向移动.

下面从理论上计算了三种 Au 纳米颗粒复合膜的表面等离子体共振峰,以便更好的研究材料的吸收特性.据相关文献[23—25]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共振峰的出现,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>[26]</sup>,即

$$\epsilon'_m + i\epsilon''_m = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk. \quad (8)$$

根据文献[27]报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值,我们计算了 Au 的  $\epsilon'_m(\lambda)$ .图 2 给出了 Au 金属体材料介电常数  $\epsilon'_m$  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 TiO<sub>2</sub> 基质,选取  $n_d = 2.7$  则  $\epsilon'_m = -14.58$ ,对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质,选取  $n_d = 1.7$  则  $\epsilon'_m = -5.78$ .

由图 2 可知,  $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$  所对应的表面等离子体振荡峰只出现在 554 nm 和 689 nm 附近,而实验值却表明,随着颗粒大小和浓度的不同,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表面等离子体共振峰分别位于 525 nm,618 nm 和 632 nm.实验值均小于相应的理论值,主要是由于实

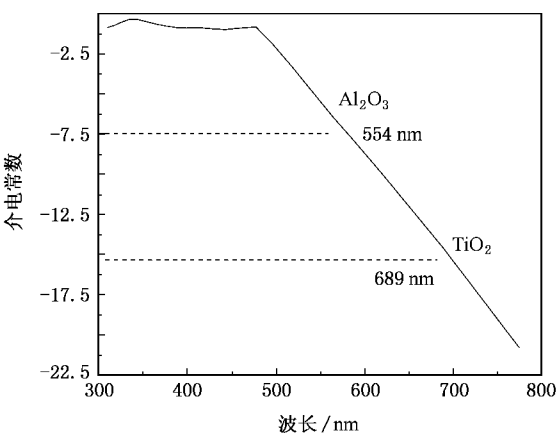


图 2 Au 的介电常数  $\epsilon'_m$  与波长的关系(虚线是  $-2n_d^2$ ,  $n_d$  是载体 TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的折射率)

验所测样品中金属 Au 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>[28,29]</sup>,因而使得样品的等离子体共振峰向短波方向移动<sup>[10]</sup>.另外,不同制备方法得到的载体介质 TiO<sub>2</sub> 和 Al<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,Au 颗粒尺寸大小和基底介质对金纳米复合膜的吸收峰位及吸收强度有明显影响,表明金属纳米复合膜的光吸收特性,不仅与所选的金属材料、金属浓度和颗粒尺寸有关,而且与所选的基质材料也有关系.

3.2. 非线性特性

三种金纳米颗粒复合膜的开孔和闭孔 Z 扫描曲线如图 3 所示,探测光波长为 1064 nm,图中虚线是实验曲线,实线是根据(6)式和(7)式拟合出来的曲线.由于 532 nm 探测时各个图形与之形状相似,均为闭孔先峰后谷,开孔时为峰,只取其中一个典型的图像,其他有用的图像数据列于表 2 和表 3 中.从图 3 中容易看出:(1)样品的闭孔归一化 Z 扫描曲线先峰后谷,表明样品非线性极化率的符号为负,是自散焦;(2)样品的开孔归一化 Z 扫描曲线为峰,表明存在非线性饱和吸收,且非线性吸收系数为负.

通过吸收光谱测量得到了三种金纳米颗粒复合膜在 1064 nm 和 532 nm 的吸收系数  $\alpha(\text{cm}^{-1})$ ;根据闭孔 Z 扫描实验数据  $E_0(\mu\text{J})$ ,  $\Delta T$  和(1)式(2)式,以 CS<sub>2</sub> 作为参比物质可以计算出各自的非线性折射率  $n_2$  和三阶非线性极化率实部  $\text{Re}\chi^{(3)}$ ,根据开孔 Z 扫描实验数据  $I(z=0)$  可以计算出各自的非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率虚部  $\text{Im}\chi^{(3)}$ ,由实部

和虚部可以计算出三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$ . 结果分别列于表 2 和表 3, 各量的单位分别为:  $E_0$  的单位为

$\mu\text{J}$ ,  $n_2$ ,  $\text{Re}\chi^{(3)}$ ,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  和  $\chi^{(3)}$  的单位为  $\text{esu}$ ,  $\Delta T$  无单位,  $\beta$  的单位为  $\text{m/W}$ ; 且  $n_2$  的数量级为  $10^{-10}$ .

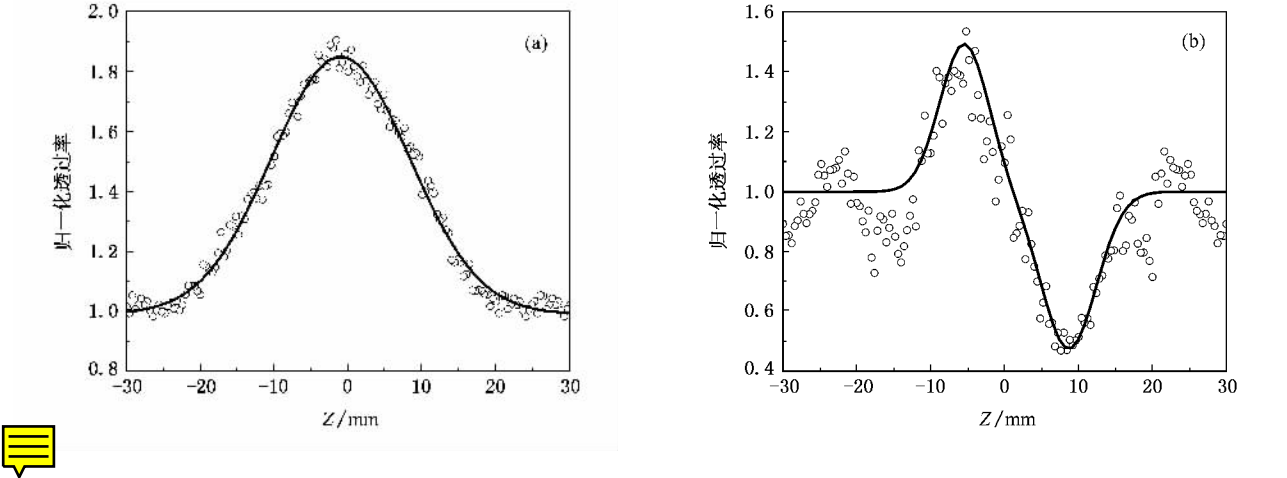


图 3 1064 nm 光探测 Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Z 扫描曲线 ( a ) 为开孔 ( b ) 为闭孔( 其中虚线是实验曲线 , 实线是理论拟合曲线 )

表 2 开孔实验数据与计算结果( 精确到小数点后一位 )

	1064 nm				532 nm			
	$E_0/\mu\text{J}$	$T$	$\beta(\text{m/W})$	$\text{Im}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$E_0/\mu\text{J}$	$T$	$\beta(\text{m/W})$	$\text{Im}\chi^{(3)}/\text{esu}$
Au :TiO <sub>2</sub> ( 25 nm )	32.4	2.3	$-1.7\times 10^{-10}$	$-8.3\times 10^{-11}$	2.5	2.5	$-3.3\times 10^{-10}$	$-8.2\times 10^{-11}$
Au :TiO <sub>2</sub> ( 35 nm )	16.3	3.7	$-6.1\times 10^{-10}$	$-3.0\times 10^{-10}$	0.5	4.4	$-8.9\times 10^{-9}$	$-2.1\times 10^{-9}$
Au :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 35 nm )	22.6	1.9	$-1.6\times 10^{-10}$	$-3.1\times 10^{-11}$	1.1	6.2	$-5.1\times 10^{-9}$	$-5.0\times 10^{-10}$

表 3 闭孔实验数据与计算结果( 精确到小数点后一位 )

	1064 nm				532 nm			
	$\Delta T$	$n_2/\text{esu}$	$\text{Re}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\Delta T$	$n_2/\text{esu}$	$\text{Re}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$
Au :TiO <sub>2</sub> ( 25 nm )	0.6	-0.9	$-2.4\times 10^{-11}$	$-8.7\times 10^{-11}$	1.5	-3.4	$-9.6\times 10^{-11}$	$-1.3\times 10^{-10}$
Au :TiO <sub>2</sub> ( 35 nm )	1.3	-4.2	$-1.2\times 10^{-10}$	$-3.3\times 10^{-10}$	1.9	-47.4	$-1.4\times 10^{-9}$	$-2.5\times 10^{-9}$
Au :Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( 35 nm )	1.1	-1.3	$-2.5\times 10^{-11}$	$-4.0\times 10^{-11}$	1.9	-12.6	$-2.3\times 10^{-10}$	$-5.5\times 10^{-10}$

从表 3 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( 分别约为 2 倍、8 倍和 14 倍 ),且基频光探测 Au 颗粒尺寸 25 nm 的 Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜得到  $\chi^{(3)}$  是  $8.7\times 10^{-11}$  esu ,倍频光探测时得到  $\chi^{(3)}$  是  $1.3\times 10^{-10}$  esu ,后者比前者增强了近 2 倍 ,另外倍频光探测 35 nm Au 颗粒尺寸的 Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜时得到  $\chi^{(3)}$  是  $2.5\times 10^{-9}$  esu ,比同光探测 25 nm Au 颗粒的 Au :TiO<sub>2</sub> 复合膜所得值增强 19 倍多 ,较大颗粒增强的倍数是倍频光增强倍数的 10 倍 .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>[18]</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 ,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( 618—632 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 .较大颗粒尺寸的增强是由金属纳米颗粒复合膜局域场的增强<sup>[18]</sup>和金属颗粒在基质中的分布共同造成的<sup>[6]</sup> .量子尺寸效应和小尺寸效应共同作用于表面等离子体共振增强 ,当金属颗粒尺寸小到纳米量级时 ,在外场作用下 ,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 .颗粒尺寸影响局域场增强 ,当直径较大时 ,其局域场增强较大 ,材料的三阶非线性光学效应提高也较大 .35 nm 较 25 nm 的 Au 颗粒尺寸为大 ,增强相对较大 .另外 ,金属颗粒较小时 ,只占据基质一定的空间 ,随金属颗粒增大 ,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, 所以, 较大的金属颗粒和等离子体共振增强使得 35 nm Au 颗粒的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜比 25 nm Au 颗粒的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜的三阶非线性极化率增强了近两个量级, 且大颗粒尺寸的增强更大, 占主导地位。

从表 2 和表 3 中还可以看出, 1064 nm 基频光探测时 35 nm Au 颗粒尺寸的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜比 25 nm Au 颗粒尺寸的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜的三阶非线性极化率增强近 4 倍(其中虚部增强近 4 倍、实部增强 5 倍), 532 nm 倍频光探测时前者比后者的极化率增强近 20 倍(其中虚部增强 26 倍、实部增强近 15 倍), 倍频光探测时极化率的增强倍数是基频光探测时的 5 倍(其中虚部的增强倍数是基频光探测时的 7 倍, 实部的增强倍数是基频光探测时的 3 倍)。可见, 不但同一频率的光探测时, 35 nm Au 颗粒的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜比 25 nm Au 颗粒复合膜的极化率增强, 而且极化率增大的倍数与探测光离共振频率远近有关, 在共振频率附近时增大倍数较大(532 nm 探测时是 1064 nm 探测时增大倍数的 5 倍多), 而这种体现在极化率实部和虚部的变化, 尤为体现在极化率虚部的增大。

从表 3 中可以看出, 基频光探测 35 nm Au 颗粒尺寸的 Au:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜得到  $\chi^{(3)}$  是  $4.0 \times 10^{-11}$  esu, 倍频光探测得到  $\chi^{(3)}$  是  $5.5 \times 10^{-10}$  esu, 后者比前者增强了近 14 倍, 另外倍频光探测 35 nm Au 颗粒尺寸的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜得到  $\chi^{(3)}$  是  $2.5 \times 10^{-9}$  esu, 比同光探测 Au:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜所得值增强近 5 倍, 倍频光增强的倍数是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基质增强倍数的 3 倍; 且倍频光探测 25% Au 浓度的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜比基频光探测 30% Au:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜有近两个量级的增强。这可能由倍频光增强、退火时间、大的金属浓度和基质的大介电常数四个因素造成。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>[18]</sup>引起的。退火时间对复合膜的非线性性质有一定的影响, 从文献[30]可知, 400℃退火处理 30 min 得到金属纳米颗粒复合膜的三阶非线性极化率约为同温下退火处理 1 h 复合膜的二倍左右, 表明虽然退火时间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。金属浓度对复合膜的非线性性质也有一定的影响, 从文献[6]和文献[30]可知, 532 nm 探测时 30% 金属浓度复合膜的三阶非线性

极化率与 25% 金属浓度复合膜基本相当, 表明虽然金属浓度对复合膜的非线性性质有影响, 但 532 nm 探测和浓度相当时影响不大, 与两个量级相比可不计, 所以上文提到两个量级的增强也可忽略浓度的影响。基质介电常数大时的增强是由金属纳米颗粒复合膜局域场的增强<sup>[18]</sup>引起的。基质的介电常数影响局域场增强, 当基质为较大介电常数材料时, 其局域场增强较大, 材料的三阶非线性光学效应提高也较大。TiO<sub>2</sub> 较 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数大, Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜增强相对较大。所以不但等离子体共振增强和较大介电常数的基质使得 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜比 Au:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合膜的三阶非线性极化率增强了近两个量级, 而且大介电常数的基质的增强小于倍频光的增强。综合以上分析可以得到, 等离子体共振增强和较大的金属颗粒或较大介电常数的基质均使得三阶极化率增强近二个量级, 且大颗粒尺寸增强最大, 大介电常数基质的增强最小。即量子尺寸效应、等离子体共振和大介电常数均对 Au 复合膜的三阶极化率均有较大的影响, 而量子尺寸效应影响最大, 介电常数影响最小。

另外, 文献[15]中 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜用磁控溅射法制取、飞秒光克尔技术测量, 其表面等离子体共振峰为 770 nm, 与测量中用的 800 nm 波长光十分接近, 所得  $\chi^{(3)}$  值较本实验用皮秒 Z 扫描方法和离 SPR 峰较远的 1064 nm 波长光和 532 nm 波长光测量值为大, 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。文献[6]中 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜用磁控溅射法制取、皮秒激光脉冲光测量, 其 Au 金属浓度为 40%, 与临界浓度十分接近, 所得  $\chi^{(3)}$  值较本实验 30% Au 金属浓度的测量值大得多, 也较文献[15]的测量值为大, 这符合离临界浓度越近, 等离子体共振增强效应越明显的规律。可见, 本实验不但给出了皮秒 Z 扫描实验现象和规律, 而且证实了前人的实验结果, 对前人工作是一有益补充。

为了更好的研究 Au:TiO<sub>2</sub> 和 Au:Al<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>[9]</sup>

$$E_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon'_m + 2\epsilon_d + i\epsilon''_m} E_0 = f_1 E_0, \quad (9)$$

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

$$f_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon'_m + 2\epsilon_d + i\epsilon''_m}. \quad (10)$$

在等离子体共振峰处, 有  $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$ , 代入 (10) 式, 可以得到局域场因子的大小  $|f_1|$  为

$$|f_1| = 3\epsilon_d / |i\epsilon''_m| = 3\epsilon_d / |\epsilon''_m|. \quad (11)$$

取  $\text{TiO}_2$  的  $\epsilon_d$  约为 7.29 ( $\epsilon_d = n_d^2$ ,  $n_d = 2.7$ ), 由 (8) 式和文献 [27] 报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值, 计算得在理论值共振峰 689 nm 处金属 Ag 的  $\epsilon''_m$  值约为 0.69, 代入 (11) 式可得, 局域场增强因子的大小  $|f_1|$  为 31.70, 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 31 的倍数; 另外  $\epsilon''_m$  随波长变化不大<sup>[27]</sup>, 在不同金属颗粒尺寸的  $\epsilon''_m$  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  $n_d$  率小, 则局域场因子会小于 31.70, 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 31 的倍数, 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 31 倍; 同理若取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\epsilon_d$  约为 2.89 ( $\epsilon_d = n_d^2$ ,  $n_d = 1.7$ ) 时, 由 (8) 式和文献 [27] 报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值, 计算得在理论值共振峰 554 nm 处金属 Au 的  $\epsilon''_m$  值约为 1.37, 代入 (11) 式可得, 局域场增强因子的大小  $|f_1|$  为 6.38, 可得其局域场因子应当接近 6 倍。

以 Maxwell Garnett 模型<sup>[11]</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]</sup>

$$\chi^{(3)} = pf_1^2 / f_1^2 \chi^{(3)}, \quad (|\eta p| \ll 1), \quad (12)$$

式中  $\chi^{(3)}$  是金属的三阶极化率; 另有

$$\eta = \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}, \quad (13)$$

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 (10) (12) 式, 可以得到此时的三阶非线性极化率大小为

$$\chi^{(3)} = 81p\epsilon_d^4 \chi_m^{(3)} / |\epsilon_m^4| \quad (|\eta p| \ll 1 \text{ 时}). \quad (14)$$

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 [14] 的报道, 取金属 Au 的  $\chi_m^{(3)}$  典型值约为  $10^{-8}$  esu, 所以有

$$\chi^{(3)}(\text{esu}) = 81p(\epsilon_d^4 / |\epsilon_m^4|) \times 10^{-8}(\text{esu}),$$

$$(|\eta p| \ll 1). \quad (15)$$

通过 (13) 式和 (15) 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  $\text{TiO}_2$  的  $\epsilon_d$  约为 7.29 ( $\epsilon_d = n_d^2$ ,  $n_d = 2.7$ ), 由 (8) 式和文献 [27] 报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值, 计算得在理论值共振峰 689 nm 处金属 Au 的  $\epsilon''_m$  值约为 0.69, 代入 (13) 式可得  $|\eta| \approx 31.7$ , 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  $p = 0.03\%$ , 可以算得  $\chi^{(3)}(\text{esu}) = 3.03 \times 10^{-6}$  esu; 同理取  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的  $\epsilon_d$  约为 2.89 ( $\epsilon_d = n_d^2$ ,  $n_d = 1.7$ ) 时, 由 (8) 式和文献 [27] 报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值, 计算得在理论值共振峰 554 nm 处金属 Au 的  $\epsilon''_m$  值约为 1.37, 代入 (13) 式可得  $|\eta| \approx 6.4$ , 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  $p = 0.16\%$ , 可得  $\chi^{(3)}(\text{esu}) = 2.57 \times 10^{-8}$  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  $\chi^{(3)}$  的逐渐增大<sup>[6]</sup>, 所以 25% 和 30% 金属浓度 Au:TiO<sub>2</sub> 的值应当比该计算所得值大, 30% 浓度复合膜极化率最大, 它  $\chi^{(3)}$  增强的大小由文献 [31] 中浓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 nm Au 颗粒的 Au:TiO<sub>2</sub> 复合膜在 532 nm 波长处的  $\chi^{(3)}$  为  $2.5 \times 10^{-9}$  esu, 由于等离子共振的影响, 在等离子共振峰 618 nm 处  $\chi^{(3)}$  会大大增强, 增强的大小由文献 [30] 中的波长与三阶极化率的关系和文献 [31] 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 (15) 式可以看到,  $\chi^{(3)} \propto \epsilon_d^4 / |\epsilon_m^4|$ ,  $\epsilon''_m$  随波长变化不大<sup>[27]</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  $\text{TiO}_2$  (或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 体材料的折射率  $n_d$ , 纳米材料  $\text{TiO}_2$  (或  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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[27] SPR 峰与浓度关系的规律可估计吸收带位于 500 nm 附近,由(8)式和文献[27]报道的  $n(\lambda)$  和  $k(\lambda)$  值得  $\epsilon_d = 0.85$ ,  $\epsilon'_m = -1.9$ ,  $\epsilon''_m = 1.38$ . 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  $\chi^{(3)}(\text{esu}) = 1.17 \times 10^{-10}$  esu,该值小于 Au:TiO<sub>2</sub>(25 nm)的实验值  $1.3 \times 10^{-10}$  esu,也小于 Au:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(35 nm)的实验值  $5.5 \times 10^{-10}$  esu,更小于 Au:TiO<sub>2</sub>(35 nm)的实验值  $2.5 \times 10^{-9}$  esu,符合随颗粒尺寸增大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.

另外,在皮秒激光脉冲作用下,Au:TiO<sub>2</sub> 和 Au:Al<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>[15]</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两种材料是很有前途的光子学材料.

## 4. 结 论

Au 颗粒尺寸和基质对 Au:TiO<sub>2</sub> 和 Au:Al<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,随着尺寸和基质介电常数的增大,等离子体共振峰红移,吸收强度增强,其三阶非线性极化率随着颗粒尺寸和基质介电常数的增大而增大,且量子尺寸效应影响最大,介电常数影响最小.在 Au 颗粒大小为 35 nm、介电常数较大的 TiO<sub>2</sub> 为基质和 532 nm 接近等离子体共振频率时复合膜的三阶非线性极化率达到最大,最大值为  $2.5 \times 10^{-9}$  esu.不同基质、不同颗粒半径复合膜的闭孔 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,其开孔 Z 扫描曲线为峰,表明存在非线性饱和吸收,且非线性吸收系数为负.探测光对非线性响应有较大的影响,在越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.等离子体共振增强和较大的金属颗粒或较大介电常数的基质均使得三阶极化率增强近二个量级,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] Nie W J 1993 *Adv. Mater.* **5** 520
- [3] Yu B L, Gu Y Z, Mao Y L, Guo L J, Fu R S, Zhu C S, Gan F X 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 324 (in Chinese) [余保龙、顾玉宗、毛艳丽、郭立峻、符瑞生、朱从善、干福熹 2000 物理学报 **49** 324]
- [4] Liao H B, Xiao R F, Fu J S, Yu R, Wong G K L, Sheng P 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1
- [5] Zhu B H, Wang F F, Zhang K, Ma G H, Guo L J, Qian S X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4024 (in Chinese) [朱宝华、王芳芳、张琨、马国宏、郭立峻、钱世雄 2007 物理学报 **56** 4024]
- [6] Liao H B, Xiao R F, Wang H, Wong K S, Wong G K L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1817
- [7] Yang G, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1182 (in Chinese) [杨光、陈正豪 2007 物理学报 **56** 1182]
- [8] Jain R K, Lind R C 1983 *J. Opt. Soc. Am.* **75** 647
- [9] Ricard D, Roussignol Ph, Flytzanis Chr 1985 *Opt. Lett.* **10** 511
- [10] Mie G 1908 *Ann. Phys.* **25** 377
- [11] Maxwell Garnett J C, Philos 1904 *Trans. R. Soc. London* **203** 385
- [12] Tanahashi I, Manabe Y, Tohda T, Sasaki S, Nakamura 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1244
- [13] Ballesteros J M, Serna R, Solis J, Afonso C N, Petford-Long A K, Osborn D H, Haglund R F 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2445
- [14] Tokizaki T, Nakamura A, Kaneko S, Uchida K, Omi S, Tanji H, Asahara Y 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 941
- [15] Ma G H, He J, Tang S H 2003 *Phys. Lett. A* **306** 348
- [16] Ma G H, Sun W X, Tang S H, Zhang H Z, Shen Z X, Qian S X 2002 *Opt. Lett.* **27** 1043
- [17] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T, Hagan D J, Vanstryland E W 1990 *IEEE J. Quant. Elect.* **26** 760
- [18] Barma M, Subrahmanyam V 1989 *J. Phys: Condens. Matter.* **1** 7681
- [19] Kresin V V 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1844
- [20] Chen W, Cai W P, Wang G Z, Zhang L D 2001 *Appl. Surf. Sci.* **174** 51
- [21] Galletto P, Brevet P F, Girault H H, Antoine R, Broyer M 1999 *Chem. Commun.* **7** 581
- [22] Baba K, Okuno T, Miyagi M 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 437
- [23] Hale D K 1976 *J. Mater. Sci.* **11** 2105
- [24] Magruder III R H, Zuh R A 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 3546
- [25] Keibig V, Vollmer M 1995 *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin, Heidelberg: Springer)
- [26] Johnson P B, Christy R W 1974 *Phys. Rev. B* **9** 5056
- [27] 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-38
- [28] Kreibig U, Genzel L 1985 *Surf. Sci.* **156** 678
- [29] Uchida K, Kaneko S, Omi S, Heta C, Tanji H, Asahara Y, Ikushima A J, Tokizaki T, Nakamura A 1994 *J. Opt. Soc. Am. B* **11** 1236

[ 30 ] Zhou P , You G J , Li J , Wang S Y , Qian S X , Chen L Y 2005 *Optics Express* **13** 1508

[ 31 ] 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

## The optical and nonlinear optical properties of Au :TiO<sub>2</sub> and Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films<sup>\*</sup>

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

<sup>1)</sup> *Institute of Microsystem Physics and Institute of Optics and Optoelectronics Technique , Henan University , Kaifeng 475001 , China )*

<sup>2)</sup> *School of Science , Shanghai University , Shanghai 200444 , China )*

<sup>3)</sup> *Department of Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China )*

( Received 30 May 2007 ; revised manuscript received 13 September 2007 )

### Abstract

On the basis of measurement and theoretical analysis , optical and nonlinear optical properties of the Au :TiO<sub>2</sub> and Au :Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films with different Au nanoparticle size and different substrates were investigated . The relationship between the Au nanoparticle size and substrates and the surface plasmon resonance ( SPR ) of Au composite films were characterized by UV-VIS-NIR spectroscopy and the dependence of third-order nonlinear susceptibility of the composite films on Au nanoparticle size and substrates was investigated by picosecond Z-scan technique with different exciting wavelengths ( 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 . The experimental and theoretical results revealed the dependence of third-order nonlinear susceptibilities  $\chi^{(3)}$  on Au nanoparticle size and substrates . For Au nanoparticle of size around 35 nm embedded in TiO<sub>2</sub> substrate with larger permittivity and the exciting wavelength at 532 nm close to the surface plasmon resonance ( 618 nm—632 nm ) , the third-order nonlinear susceptibility  $\chi^{(3)}$  showed a maximum value of  $2.5 \times 10^{-9}$  esu .

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

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

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

<sup>†</sup> Corresponding author . E-mail : Juneguo@henu.edu.cn