

# CuO 薄膜的三阶非线性光学特性研究\*

陈爱平 龙 华 王 凯 杨 光† 付 明 李玉华 陆培祥‡

(武汉光电国家实验室, 华中科技大学, 武汉 430074)

(2008 年 5 月 27 日收到, 2008 年 6 月 25 日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积技术在 Si(100) 和熔石英基片上制备了单相的 CuO 薄膜. 通过 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪, 场发射扫描电镜和紫外可见光光度计对薄膜的结构、表面形貌和光学性质进行了表征. 场发射扫描电镜结果表明 CuO 薄膜中晶粒排列致密且分布均匀, 其尺寸约为 45 nm. 结合飞秒激光(800 nm, 50 fs)和 Z 扫描方法测量了薄膜的三阶非线性光学特性. 结果表明 CuO 薄膜具有超快的非线性光学响应且非线性折射率和非线性吸收系数均为负值, 其大小分别为  $-3.96 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$  和  $-1.69 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ . 表明 CuO 薄膜在超快光开关等非线性光学器件方面具有潜在的应用前景.

关键词: CuO 薄膜, Z-扫描, 三阶光学非线性

PACC: 81151, 4265

## 1. 引 言

非线性光学薄膜由于在光信息存储和全光器件等方面有着广泛的应用前景而吸引了众多研究者的兴趣. 具有大的三阶非线性系数和快的光学非线性响应速度的薄膜材料是新一代非线性光学材料研究的方向. 这方面的工作主要集中在纳米复合薄膜, 包括半导体纳米团簇、半导体-介电体系、金属-介电体系、金属-聚合物体系, 尤其是半导体/金属纳米复合薄膜. 实验发现其三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  有很大提高并且具有很快的响应速度<sup>[1,2]</sup>. 同时研究者们也发现金属纳米复合薄膜虽然表现出三阶非线性的极大增强, 但同时在表面等离子体振荡峰附近往往伴随着光吸收的大大增加, 这在很大程度上限制了这种材料在实际中的应用. 为解决这个问题, 一方面需要采取一些实验方案和技术来解决这种矛盾, 另一方面也要寻求新型的非线性光学材料.

金属氧化物薄膜材料由于具有优良的光、电、磁等性能, 同时还有很好的热和化学稳定性, 以及显著的非线性效应和快的响应速度吸引了越来越多的注意. Hashimoto 等人采用脉宽 10 ns、中心波长为 633 nm 的激光, 用四波混频法对  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  和

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜的三阶非线性进行研究, 发现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  薄膜具有较大的三阶非线性, 其  $\chi^{(3)}$  值为  $4.0 \times 10^{-10} \text{ esu}^{[3]}$ . Ando 等人用调 Q 的 Nd:YAG 激光器(532 nm), 脉宽为 7 ns 和 35 ps 对过渡金属氧化物  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜等做了初步的研究, 发现此类氧化物具有较大的三阶非线性极化率<sup>[4]</sup>. 余保龙等人采用脉宽 18 ns、中心波长为 532 nm 的纳秒激光, 用 Z 扫描方法测得  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒具有  $10^{-10} \text{ esu}$  量级的三阶非线性极化率<sup>[5]</sup>. 到目前为止, 虽然金属氧化物薄膜的三阶非线性已被大量研究, 但大多采用脉宽为纳秒或皮秒的激光器, 而对于其超快 (< 100 fs) 的非线性光学特性则很少报道.

CuO 做为一种典型的过渡金属氧化物半导体在太阳能电池、存储和高温超导等方面有着潜在的应用价值, 最近几年引起了研究者的广泛关注<sup>[6-8]</sup>, 但对于其光学非线性的报道还很少. 本文采用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)方法制备了 CuO 薄膜, 对薄膜的结构、结晶性、表面形貌和光学性质进行了表征, 同时结合飞秒激光(50 fs)和 Z 扫描<sup>[9]</sup>方法对 CuO 薄膜的三阶非线性光学性质进行了测量. 通过开孔和闭孔的测量得到了其非线性折射率 ( $n_2$ ) 和非线性吸收系数 ( $\beta$ ) 的符号和大小.

\* 国家自然科学基金(批准号:10604018)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20060487006)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gyang@mail.hust.edu.cn

‡ E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn

## 2. 实 验

采用传统的陶瓷烧结工艺在在 900℃ 下烧制了氧化铜靶材. 通过 X 射线衍射 (XRD, X'Pert PRO) 对靶材进行测试, XRD 结果中没有其他杂峰出现, 表明 CuO 靶材的成功烧制. 激光光源采用 Lambda Physik 公司的准分子激光器 (KrF, 20 ns, 248 nm, 5 Hz) 激光束通过焦距为 50 cm 的透镜聚焦到 CuO 靶材上. 衬底与靶材平行放置, 相距为 45 mm. 实验中靶材及衬底均可绕各自的固定轴旋转. 靶材旋转是为了使激光作用后产生的等离子体稳定, 而衬底旋转是为了使制备的薄膜均匀. 靶材表面的激光能量密度约  $1.5 \text{ J/cm}^2$ , 基片采用 Si(100) 和熔石英基片 (厚度为 0.3 mm). 工作气体为  $\text{O}_2$ , 气压为 32 Pa (背底真空为  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ). 利用铂金丝加热器给基片加热, 沉积薄膜时基片温度保持为 500℃, 沉积时间为 20 min.

采用 XRD 来探测薄膜的晶体结构和结晶特性, 用场发射扫描电镜 (SEM, Sirion 200) 来观察薄膜的表面形貌. 薄膜在 400—900 nm 波长范围内的透射和反射光谱采用双光束紫外—可见分光光度计 (HITACHI, U3310) 测量; 薄膜的 Raman 光谱用显微拉曼光谱仪 (Renishaw inVia Raman Microscope) 测试, 激发波长为 514.5 nm, 功率为 20 mW. 薄膜的三阶非线性光学性质通过 Z 扫描方法来进行测试, 其优点是可同时得到薄膜的非线性折射率和非线性吸收系数的大小和符号. 所用的飞秒激光器由锁模钛蓝宝石振荡级和再生放大腔组成 (Spitfire, Spectra-Physics, 脉宽 50 fs), 激光的中心波长为 800 nm, 激光输出为 p 偏振光, 在空间上呈高斯分布. 激光出射后由  $\lambda/2$  波片和偏振片对激光能量进行连续调节, 然后通过分束镜分成两束. 其中一束通过高速探头 (D1) 来监测脉冲能量的稳定度, 另一束激光通过一个焦距为 25 cm 的透镜聚焦到薄膜样品, 而后通过另一个高速探头 (D2) 来探测透射的激光能量, 此两个高速探头接于双通道能量功率计 (EPM 2000). 将 D2 的值除以 D1 的值可以消除因激光脉冲能量波动而产生的影响. 实验中为了减小测量中的误差, 取 10 个脉冲的平均值作为测量结果.

## 3. 结果和讨论

图 1(a) 是 Si(100) 基片上沉积的 CuO 薄膜的

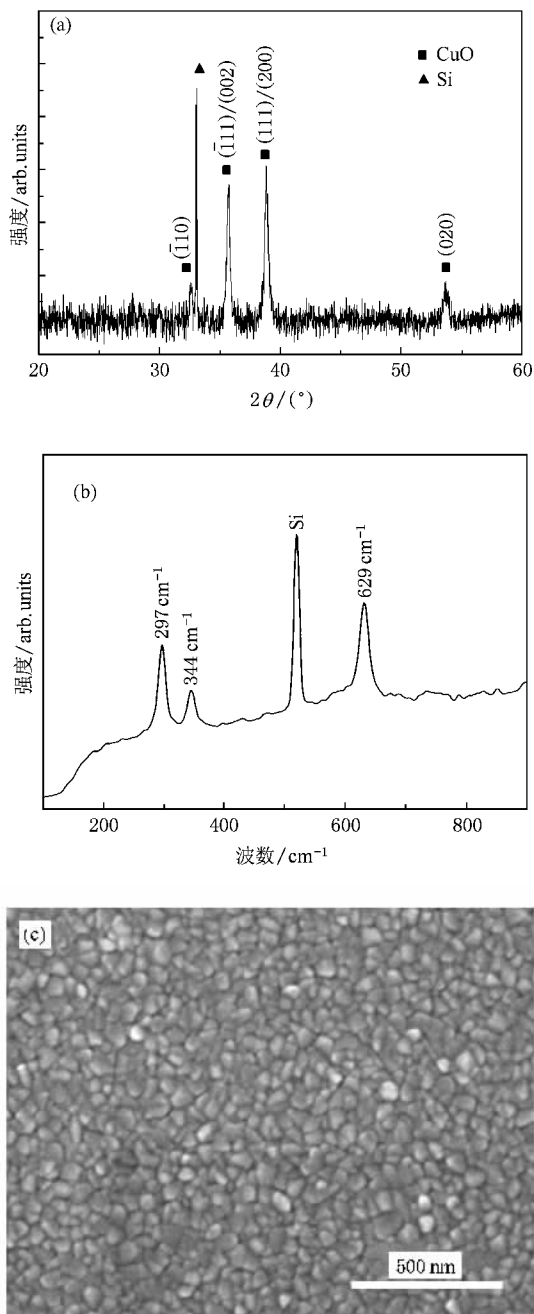


图 1 (a) Si(100) 基片上 CuO 薄膜的 XRD 图谱 (b) Raman 光谱; (c) SEM 图像

XRD 图谱. 图中位于  $32.7^\circ$ ,  $35.7^\circ$ ,  $38.9^\circ$  和  $53.8^\circ$  位置的衍射峰分别对应于 CuO 薄膜的  $(\bar{1}10)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(002)$ ,  $(111)$ ,  $(200)$  和  $(020)$  面的衍射峰, 其中最强的两个衍射峰的半高宽 (FWHM) 分别为  $0.2007^\circ$  和  $0.2342^\circ$ , 表明在 500℃, 氧压为 32 Pa 时可以得到结晶性较好的单相的 CuO 薄膜. 薄膜的晶粒平均尺寸通过 Scherrer 公式可计算得到<sup>[10]</sup>

$$d = 0.9\lambda / B \cos \theta_B, \quad (1)$$

式中  $d$  为晶粒尺寸,  $\lambda$  是 CuK $\alpha$  射线的波长 (0.15406 nm),  $B$  是衍射峰的半高宽,  $\theta_B$  是衍射角. 计算得到 CuO 薄膜的晶粒尺寸为 41.5 nm.

图 1(b) 是 CuO 薄膜拉曼光谱的测量结果. 对于 CuO 材料, 其具有 3 个拉曼活性振动模式:  $A_g + 2B_g$ , 分别位于  $303\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $350\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) 和  $636\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ )<sup>[11]</sup>. 在图中可以看到制备的 CuO 薄膜的三个拉曼峰分别位于  $297\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $344\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) 和  $629\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ) 处, 与体材拉曼峰相比有一定的峰移, 这是由于薄膜的晶粒尺寸小于体材造成的<sup>[11]</sup>. 图中尖锐的拉曼峰和较小的半高宽也表明制备的 CuO 薄膜具有较好的结晶质量.

CuO 薄膜样品的表面形貌采用扫描电镜测试, 结果如图 1(c) 所示, 从图中可以看出样品的晶粒排列致密整齐, 分布均匀 (尺寸约为 45 nm), 结果与 XRD 计算结果相符.

为了研究 CuO 薄膜的线性和非线性光学特性, 我们在同样的实验条件下在熔石英基片上生长了 CuO 薄膜. 图 2(a) 是给出了 CuO 薄膜的透射 ( $T$ ) 和反射 ( $R$ ) 光谱. 其中插图是该样品的 XRD 图谱, 可以看到结果与在 Si(100) 基片上的 CuO 薄膜类似. 采用 Tomlin 方程<sup>[12]</sup> 可以计算得到薄膜在 800 nm 波长处的线性折射率 ( $n_0$ ) 为 2.8. 薄膜在此波长处的线性吸收系数 ( $\alpha_0$ ) 可通过公式计算,

$$\alpha_0 = \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right), \quad (2)$$

式中  $L$  是薄膜的厚度, 计算得到 800 nm 处的线性吸收系数为  $1.15 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$ .

对于 CuO, 有报道其为直接带隙材料<sup>[13]</sup>, 其光学带隙可通过外推法计算得到,

$$\alpha_0 h\nu = C(h\nu - E_g)^2, \quad (3)$$

式中  $C$  是常数,  $h$  是普朗克常数,  $\nu$  是光的频率,  $E_g$  是薄膜光学带隙宽度, 结果如图 2(b) 所示. 计算得到 CuO 薄膜的光学带隙为 2.12 eV, 与其他文献报道的 2.11 eV 非常接近<sup>[13]</sup>.

采用  $Z$  扫描的方法来测试生长在熔石英基片上 CuO 薄膜的非线性光学性质, 结果如图 3 所示. 其中图 3(a) 是开孔扫描的实验曲线. 从图中可以看出, 曲线在焦点处有一个峰值, 表明薄膜呈非线性饱和和吸收特性, 并表现出负的非线性吸收系数. 闭孔  $Z$  扫描结果如图 3(b) 所示 (没有扣除非线性吸收的影响), 可以看到曲线表现出先波峰后波谷的形状, 说明存在自散焦效应, 薄膜具有负的非线性折射率

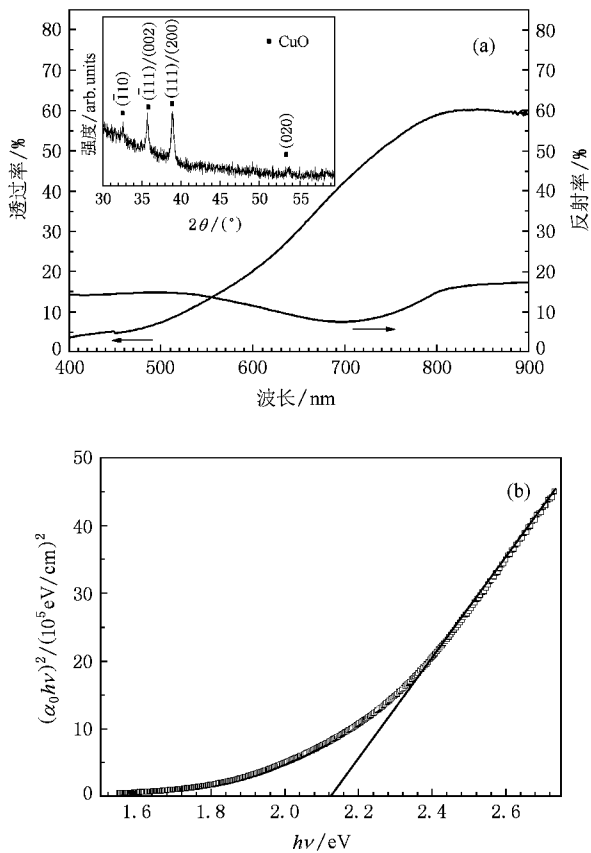


图 2 (a) CuO 薄膜的透射和反射光谱, 其中插图是石英玻璃基片上 CuO 薄膜的 XRD 图谱; (b) 为  $(\alpha_0 h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系

$n_2$ . 当非线性吸收和折射同时存在时, 闭孔  $Z$  扫描实验所得到的归一化透射率  $T$  可以表示为<sup>[14, 15]</sup>

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi - \frac{\chi(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi, \quad (4)$$

$$\Delta\Phi = kn_2 I_0 L_{\text{eff}}, \quad (5)$$

$$\Delta\Psi = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2, \quad (6)$$

这里  $\Delta\Phi$  和  $\Delta\Psi$  分别为非线性折射和非线性吸收引起的非线性相移,  $x = z/z_0$  为样品离开焦点的无量纲距离,  $z$  是样品离开到焦点的距离,  $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$  是瑞利长度 (Rayleigh Length),  $\omega_0$  为束腰半径的大小, 表示为

$$\omega(z)^2 = \omega_0^2 (1 + z^2/z_0^2), \quad (7)$$

$\omega(z)$  为  $z$  处的光束半径. 根据上式, 得到激光光束的束腰半径为  $34\ \mu\text{m}$ , 进一步得到  $z_0$  的大小为 4.5 mm, 远大于熔石英基片和薄膜厚度之和, 满足  $Z$  扫描测量的要求<sup>[9]</sup>. (5) 式中  $k$  为激光在真空中的波矢,  $I_0 = E/\pi\omega_0^2\tau$  是激光在焦点的光功率密度, 其中

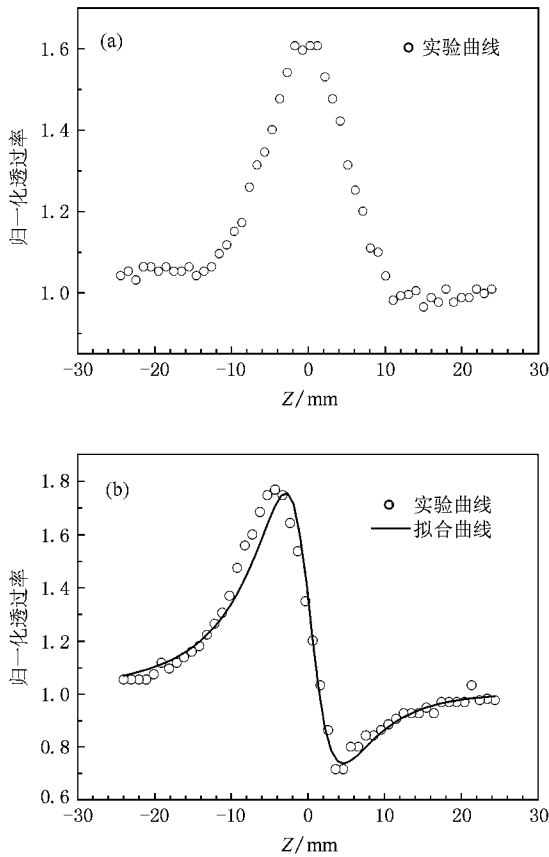


图3 (a) CuO 薄膜的 Z 扫描开孔曲线 ;(b) 闭孔曲线(实线为拟合曲线)

$E_0 = 10 \mu\text{J}$  是焦点处的脉冲能量,  $\tau$  是激光脉宽,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  是薄膜的有效厚度.

这里定义  $\rho = \frac{\text{Im}\chi^{(3)}}{\text{Re}\chi^{(3)}} = \frac{\beta(\text{m/W})}{2kn_2(\text{m}^2/\text{W})} = \frac{\Delta\Phi}{\Delta\Phi}$ , 则方程(4)改写为<sup>[16]</sup>

$$T = 1 + \frac{\chi - \rho x^2 + 2x - 3\rho}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi. \quad (8)$$

根据(8)式可对闭孔的实验结果进行拟合,如图3(b)中实线所示.得到  $\Delta\Phi$  和  $\rho$ , 通过(5)式和(6)式可计算得到薄膜的非线性折射率和非线性吸收系数大小为  $-3.96 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$  和  $-1.69 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ . 三阶非线性极化率的实部( $\text{Re}\chi^{(3)}$ )和虚部( $\text{Im}\chi^{(3)}$ )与非线性折射率和非线性吸收系数的关系为<sup>[15]</sup>,

$$\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) = cn_0^2 n_2(\text{m}^2/\text{W})120\pi^2, \quad (9a)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) = c^2 n_0^2 \beta(\text{m/W})240\pi^2 \omega, \quad (9b)$$

式中  $c$  是真空中光速,  $n_0$  是薄膜的线性折射率,  $\omega = 2\pi c/\lambda$  是光场角频率,  $\lambda$  为光波长. 由此计算得到非线性极化率的实部和虚部分别为  $-7.88 \times 10^{-11}$

esu 和  $-2.13 \times 10^{-11}$  esu, 表明非线性吸收和非线性折射对 CuO 薄膜的非线性光学效应都有贡献, 其中非线性折射的影响更加显著.

对于 CuO 薄膜材料, Ando 等人在波长为 532 nm 脉宽为 7 ns 和 35 ps 的条件下对 CuO 薄膜等做了初步的研究, 在激光脉宽为 7 ns 时其三阶非线性主要机理被认为是热效应, 这是因为热效应对三阶非线性贡献的部分响应时间较长(大于几十个皮秒), 而在激光脉宽为 35 ps 时, 其采用激光的波长对应的光子能量为 2.33 eV, 导致激发态中自由载流子浓度增加, 此时主要机理是单光子的能带填满效应<sup>[4]</sup>.

在我们实验中采用的激光具有很短的脉宽(50 fs), 因此热效应对薄膜非线性的贡献可以忽略. 同时为了排除热累积效应对三阶非线性的贡献, 我们在不同的重复频率下(150 Hz, 100 Hz, 50 Hz)重复 Z 扫描实验, 实验结果与 200 Hz 时一致. 实验中激光波长为 800 nm, 对应的光子能量为 1.55 eV, 小于 CuO 薄膜的能隙 2.12 eV, 因此单光子的能带填满效应对光学非线性贡献较小. 一般在飞秒激光脉冲作用下, 材料折射率的改变主要来自于电子响应过程, 因为热效应、电致伸缩、原子核响应等的响应时间远大于飞秒量级<sup>[17-19]</sup>. 我们认为 CuO 薄膜的三阶非线性折射率可能是由于强场与介质相互作用时使得介质内电子云发生畸变(其响应时间极短, 约在亚皮秒到飞秒量级<sup>[17-19]</sup>), 从而引起介质极化强度改变, 导致体系超快的光学非线性响应.

从上述结果看出, 采用 PLD 方法得到的 CuO 薄膜具有超快的非线性光学响应, 其三阶非线性极化率的实部和虚部分别为  $-7.88 \times 10^{-11}$  esu 和  $-2.13 \times 10^{-11}$  esu. 与其他一些具有代表性的非线性光学材料相比, 如 ZnO, GaN 等<sup>[20,21]</sup>, CuO 薄膜具有较大的三阶非线性光学效应, 表明了 CuO 薄膜是一种潜在的非线性光学材料, 有望在光计算、光开关等非线性光学领域得到应用.

## 4. 结 论

通过 PLD 方法在 Si 和熔石英基片上制备了单相的 CuO 薄膜. XRD 结果和拉曼光谱表明薄膜具有较好的结晶质量. 场发射扫描电镜结果表明薄膜晶粒尺寸约 45 nm 且分布均匀. 通过透射和反射光谱计算得到薄膜在 800 nm 波长处的线性折射率为

2.8. 结合飞秒激光(50 fs)与 Z 扫描方法测量得到薄膜的三阶非线性极化率的实部和虚部分别为

$-7.88 \times 10^{-11}$  esu 和  $-2.13 \times 10^{-11}$  esu 表明 CuO 薄膜在未来的非线性光学器件领域具有潜在的应用价值.

- [ 1 ] Liao H B , Xiao R F , Wang H , Wong K S , Wong G K L 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1817
- [ 2 ] 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 ]
- [ 3 ] Hashimoto T , Yamada T , Yoko T 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 3184
- [ 4 ] Ando M , Kadono K , Haruta M , Sakaguchi T , Miya M 1995 *Nature* **374** 625
- [ 5 ] Yu B L , Bu H J , Wu X C , Zhang G L , Tang G Q , Chen W J , Zhu C S , Gan F X 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 320 ( in Chinese ) [ 余保龙、卜宏建、吴晓春、张桂兰、汤国庆、陈文驹、朱从善、干福熹 1999 物理学报 **48** 320 ]
- [ 6 ] Ushio Y , Miyayama M , Yanagida H 1994 *Sens. Actuators B* **17** 221
- [ 7 ] Sarkar S , Jana P K , Chaudhuri B K , Sakata H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 212905
- [ 8 ] Kimura T , Sekio Y , Nakamura H , Siegrist T , Ramirez A P 2008 *Nat. Mater.* **7** 291
- [ 9 ] Sheik-Bahae M , Said A A , Wei T H , Hagan D J , Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760
- [ 10 ] Langford J I , Wilson A J C 1978 *J. Appl. Cryst.* **11** 102
- [ 11 ] Xu J F , Ji W , Shen Z X , Li W S , Tang S H , Ye X R , Jia D Z , Xin X Q 1999 *J. Raman Spectrosc.* **30** 413
- [ 12 ] Tomlin S G 1968 *J. Phys. D* **1** 1667
- [ 13 ] Pierson J F , Thobor-Keck A , Billard A 2003 *Appl. Surf. Sci.* **210** 359
- [ 14 ] Yin M , Li H P , Tang S H , Ji W 2000 *Appl. Phys. B* **70** 587
- [ 15 ] Chapple P B , Staromlynska J , Hermann J A , McKay T J 1991 *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.* **6** 251
- [ 16 ] Liu X , Guo S , Wang H , Hou L 2001 *Opt. Commun.* **197** 431
- [ 17 ] Boyd R W 2003 *Nonlinear Optics* ( Academic ) Chap 4
- [ 18 ] Kamada K , Matsunaga K , Yoshino A , Ohta K 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 529
- [ 19 ] You G J , Zhou P , Dong Z W , Zhang C F , Chen L Y , Qian S X 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 730
- [ 20 ] Lin J H , Chen Y J , Lin H Y , Hsieh W F 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 033526
- [ 21 ] Fazio E , Passaseo A , Alonzo M , Belardini A , Sibilia C , Larciprete M C , Bertolotti M 2007 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **9** L3

## Third-order nonlinear optical properties of CuO film \*

Chen Ai-Ping Long Hua Wang Kai Yang Guang<sup>†</sup> Fu Ming Li Yu-Hua Lu Pei-Xiang<sup>‡</sup>  
( Wuhan National Laboratory for Optoelectronics , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China )  
( Received 27 May 2008 ; revised manuscript received 25 June 2008 )

### Abstract

Single-phase CuO thin films have been obtained on Si(100) and quartz substrates using pulsed laser deposition technique. The structure, surface image, optical transmittance and reflectance of the films were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and UV-vis spectroscopy. The SEM image demonstrates that the grain size is about 45 nm. The third-order optical nonlinearities in CuO films were investigated by Z-scan method using a femtosecond laser (800 nm, 50 fs). The results show that CuO films have ultrafast nonlinear optical response and large optical nonlinearity with the real and imaginary parts of third-order nonlinear susceptibility,  $\chi^{(3)}$ , being  $-7.88 \times 10^{-11}$  esu and  $-2.13 \times 10^{-11}$  esu, respectively, indicating CuO thin films are potential materials for applications in nonlinear optical devices.

**Keywords:** CuO thin films, Z-scan, third-order optical nonlinearities

**PACC:** 81151, 4265

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10604018 ) and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education ( Grant No. 20060487006 ).

† Corresponding author. E-mail: gyang@mail.hust.edu.cn

‡ E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn