

Au 纳米颗粒阵列中双光子吸收的饱和过程*

王凯龙 华付明 张莉超 杨光 陆培祥†

(华中科技大学武汉光电国家实验室激光科学与技术研究部, 武汉 430074)

(2010年6月1日收到; 2010年6月28日收到修改稿)

采用纳米球蚀刻法制备了 Au 纳米颗粒阵列. 并通过扫描电子显微镜观测了其表面形貌, 表明三角形的 Au 纳米颗粒呈阵列状分布. 采用 Z 扫描方法 (800 nm, 50 fs) 测量了 Au 纳米颗粒阵列的三阶非线性光学特性. 在较小的激发功率下, 结果呈现出双光子吸收效应, 随着激发功率不断增加, 出现了双光子吸收饱和的过程; 非线性折射则呈现出自散焦效应. 这种高效率的非线性响应机理使得该种 Au 纳米颗粒阵列在高速全光开关中有潜在的应用价值.

关键词: 纳米球蚀刻技术, Au 纳米颗粒, 三阶光学非线性

PACS: 42.65.-k, 78.67.Bf, 81.16.Rf

1. 引言

贵金属纳米颗粒, Au, Ag, Cu 和 Pt, 最具代表性的特性是表面等离子体振荡 (surface plasmon resonance, SPR) 效应^[1-3]. 当颗粒里大量的自由传导电子的固有频率和外界入射光波的频率相等时, 即发生 SPR 效应, 产生强烈的吸收峰. 近些年来, 由于其在光限幅^[4,5], 多光子成像^[6], 超快全光开关^[7-10]等方面的潜在应用价值, 各种纳米颗粒的非线性光学特性引起人们广泛的关注. 其中, 由于具有较大的非线性系数和超快的响应速度, 贵金属纳米颗粒成为该领域中的研究热点^[4,8,11-15], 在诸如光限幅, 全光开关的应用上有特别的优势^[11,13].

在以往的相关研究当中, 制备金属纳米颗粒的方法主要是化学合成^[15]和溅射^[16], 这样制备出的纳米颗粒为随机分布, 其颗粒形状大小不一, 不利于定量的研究分析其光学特性. 本实验中采用的纳米球刻蚀技术 (nanosphere lithography, NSL), 是一种成本低, 操作简单的方法, 能制备均匀分布的二维颗粒阵列, 并可以很方便地对其尺寸, 高度和形状进行控制, 便于定量地研究纳米颗粒的可控光学特性^[17,18].

随着现代纳米科技的发展, 各种光子器件的趋势为小型化, 高速化. 其中, 全光开关则作为重要的

光器件而被广泛研究. 要得到高效率, 低损耗, 高响应速度的全光开关, 首先就需要找到一种具有较大的非线性折射率和相对较小的非线性吸收系数的非线性材料^[7-10]. 为此人们定义了两个品质因数, 单光子和双光子品质因数, W 和 T , 来衡量这种性质. 其中, $W = (|n_2| I_s) / (\alpha_0 \lambda)$, $T = (\beta \lambda / |n_2|)$. 优秀的全光开关材料需要满足 $W \gg 1$, $T \ll 1$ 的条件.

本实验中我们用 NSL 法在石英衬底上制备了 Au 纳米颗粒阵列, 观测了其表面形貌, 测量了其 SPR 吸收光谱. 并用 Z 扫描方法 (800 nm, 50 fs) 对 Au 纳米颗粒的非线性光学特性进行了测量, 发现随着激发功率密度的不断增大, 出现了双光子吸收的饱和过程, 非线性折射则呈现出自散焦效应. 高质量的品质因数, $W = 7.5$, $T = 0.12$, 说明 Au 纳米颗粒阵列是一种适用于高速全光开关的优秀非线性材料.

2. 实验

实验中采用的聚苯乙烯纳米球 (duke scientific corp.), 直径为 160 ± 5 nm. 石英 (10 mm × 10 mm × 0.3 mm) 作为基片, 石英基片的清洗方法如文献 [19]. NSL 法的首要工序就是合成大面积密排的纳米球掩模板, 其具体方法是: 将一滴纳米球悬浊液

* 国家自然科学基金 (批准号: 60925021 and 10974062) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB923203) 资助的课题.

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

滴在干净基片上, 缓缓浸入平静的水面, 使悬浊液在水面均匀铺开, 静置几分钟后, 滴入一滴十二烷基硫酸钠溶液 (SDS, 2%), 可得到大面积密排的单层纳米球掩模板^[19]. 再用干净基片提起, 晾干, 即可将带有掩模板的石英衬底放入脉冲激光沉积系统的真空腔中^[20].

实验中采用脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 方法沉积金, 所用准分子激光器 (λ physik) 的工作气体为 KrF, 输出波长为 248 nm, 重复频率为 6 Hz, 激光脉冲能量为 360 mJ. 沉积前真空室抽到约 3×10^{-3} Pa 的背底真空, 然后充入 10 Pa 的 N_2 作为保护气体. 实验中沉积时间为 30 min. 沉积完毕后, 在无水乙醇中超声清洗若干分钟洗去掩模板, 即得到 Au 纳米颗粒阵列.

通过扫描电子显微镜 (FEI QUANTA 200) 观测了纳米球掩模板和 Au 纳米颗粒阵列的表面形貌, 并采用紫外-红外光谱仪 (U-3310 UV Solutions) 测量了其吸收光谱 (340 nm 到 900 nm). 纳米颗粒的三阶非线性是用 Z 扫描的方法进行测试^[21]. 其激发光源用的是锁模钛蓝宝石振荡级和再生放大器 (spitfire, spectra-physics, 50 fs), 中心波长为 800 nm, 重复频率设定 1 kHz. 实验中采用焦距为 20 cm 的透镜, 其束腰半径 ω_0 为 30 μm . 瑞利长度 $z_0 = 3.5$ mm, 远大于薄膜以及基片的厚度 (0.3 mm). 光束的透过率信号由硅光电二极管 (PC20-6, Silicon Sensor) 和锁相放大器 (SR830, Stanford Research System) 接收和测量.

3. 结果和讨论

图 1 是纳米球掩模板的 SEM 图片, 图中呈现密排无缺陷的纳米球掩模板, 沉积材料只能通过该掩模板中间的三角形小孔沉积到衬底上. 其左上插图, 则是制备的 Au 纳米颗粒阵列的 SEM 表面形貌图, 三角形颗粒的中垂线的长度“ a ”和所用掩模板纳米球的直径“ D ”, 有 $a = 0.223D$ 的关系. 本实验中, $D = 160$ nm, 得到 $a = 37$ nm, 和 SEM 图中结果相符合.

图 2 为 Au 颗粒阵列的 SPR 吸收光谱. 从图中可以看到其由 SPR 效应导致吸收峰的峰位 λ_{max} 位于 552 nm 处. 值得指出的是, 在吸收光谱中, 激发光所在的 800 nm 处的吸收率明显小于 400 nm 处的吸收率, 即 $\alpha_{800 \text{ nm}} < \alpha_{400 \text{ nm}}$. 该样品的这种特性, 将决定

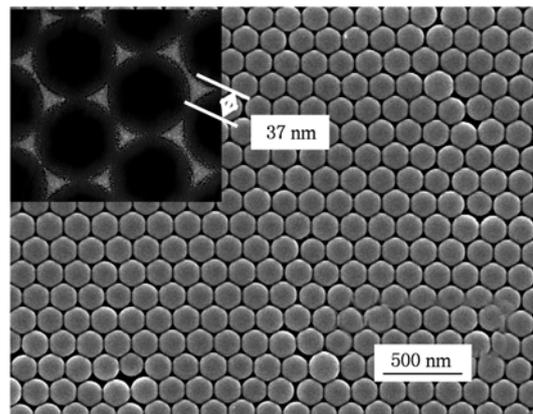


图 1 NSL 制备的大面积无缺陷的掩模板的 SEM 扫描图 (插图为制备的三角形 Au 纳米颗粒阵列的表面形貌图, 其中垂线长度 $a = 37$ nm)

其特殊的非线性响应过程.

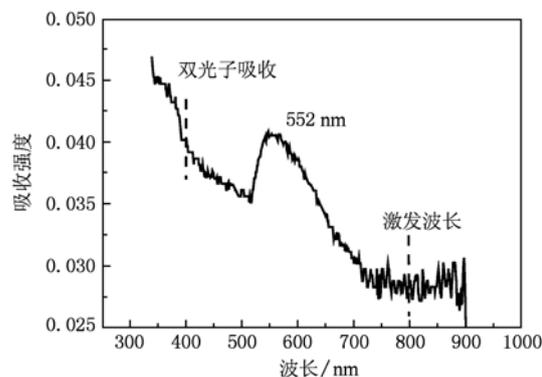


图 2 Au 颗粒阵列的吸收光谱结果 (其 SPR 吸收峰位于 $\lambda_{\text{max}} = 552$ nm)

图 3 给出的是该样品在不同激发功率下的开孔 Z 扫描的测量结果. 在较小的激发功率下 (12 GW/cm^2), 呈现的是典型的双光子吸收效应. 随着激发功率的增加 (25 GW/cm^2), 双光子吸收的强度降低了. 而在相对较大的激发功率下 (46 GW/cm^2 , 55 GW/cm^2), 在大体为“谷”的曲线里 (靠近焦点处透过率降低), 在光轴焦点附近, 又出现了一个“峰” (透过率提高) 的一个分量, 而这个部分还会随着激发功率的进一步提高而增强. 这种机理转变过程的理论解释如下: 由于探测光束在透镜焦点处的功率密度是最大的, 那么样品的非线性吸收特性在此处也应该最强. 对于双光子吸收过程来说, 样品一次吸收了二个光子, 这样就会造成透过率降低, 且越靠近焦点处效果越明显. 该效应反应到测量曲线上, 即为“谷”状曲线. 而对于饱和吸收来说, 如果入

射光功率密度足够大,会造成基态的电子全部被激发到激发态,而没有更多的电子来吸收多余的光子,即“基态漂白效应”.这样越靠近焦点的地方,透过率反而越高,反应在测试曲线上,会出现“峰”状曲线.图2中,由于该种 Au 阵列的吸收光谱,双光子吸收位置的吸收率($\alpha_{400\text{ nm}}$),明显地大于激发光所在位置出的吸收率($\alpha_{800\text{ nm}}$),这样在较弱的激发功率下($12\text{ GW/cm}^2, 25\text{ GW/cm}^2$)出现的是双光子吸收效应,即“谷”状曲线.而随着激发功率进一步增大($46\text{ GW/cm}^2, 55\text{ GW/cm}^2$),双光子吸收逐渐饱和了,而单光子的饱和吸收效应显现出来,并越来越明显,即“谷”减弱,进而出现“谷峰”交叠的曲线,在光功率密度足够大的时候,饱和吸收效应占据主导,“谷”消失而只剩下“峰”状曲线.这种两种机理竞争的情况可以由以下公式来拟合^[13].

根据如下公式,可以得到在不同激发功率下与之相对应的双光子吸收系数的大小:

$$dI/dz' = - \left[\frac{\alpha_0}{(1 + I/I_s)} + \beta I \right] I, \quad (1)$$

其中, α_0 为800 nm处的线性吸收系数, $\beta = \beta^0 / [1 + (I/I_s)']^2$ 是双光子吸收系数, β^0 是在低激发功率密度下的双光子吸收系数, I_s 和 I_s' 分别是饱和吸收过程和双光子吸收过程的饱和功率密度.如图3中所示,空心点为实验结果,实线为拟合结果.其中 $\beta = 920\text{ cm/GW}, 166\text{ cm/GW}, 70\text{ cm/GW}, 54\text{ cm/GW}$.双光子吸收系数随激发功率变大反而降低,为双光子吸收的饱和过程.

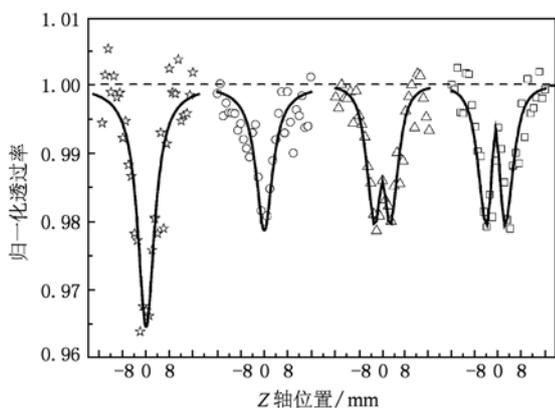


图3 不同激发功率密度下 Au 纳米颗粒阵列的开口 Z 扫描的结果(在焦点处的激发功率为 $I_0 = 12\text{ GW/cm}^2, 25\text{ GW/cm}^2, 46\text{ GW/cm}^2, 55\text{ GW/cm}^2$. 图中的点为实验数据,而实线则是理论拟合的结果)

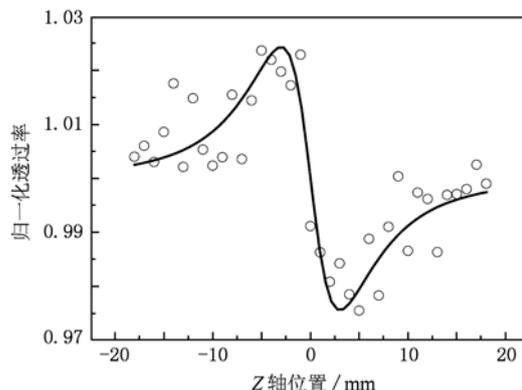


图4 在激发功率密度 $I_0 = 55\text{ GW/cm}^2$ 时, Au 纳米颗粒阵列的闭孔 Z 扫描的结果(图中的点为实验数据,实线则是理论拟合的结果)

图4是在 $I_0 = 55\text{ GW/cm}^2$ 时, Au 纳米颗粒的闭孔 Z 扫描的结果,可以得到其非线性折射的符号和大小.根据文献中的公式^[21],拟合后呈“先峰后谷”的曲线,说明样品呈自散焦效应,其对应的非线性折射率, $n_2 = -0.035\text{ cm}^2/\text{GW}$. 这样根据 $W = (|n_2| I_s) / (\alpha_0 \lambda)$, $T = (\beta \lambda / |n_2|)$,可以得到此种 Au 纳米颗粒的单光子和双光子品质因数, $W = 7.5, T = 0.12$. 据以前的报道,许多材料都可以作为超快全光开光的非线性材料,如 Ag 纳米线 ($W = 1.6, T = 0.1$)^[8], 多壁碳纳米管 (DWNT, $W = 1.3, T = 0.4$)^[10]. 实验结果表明该种 Au 纳米颗粒阵列相对于其他材料具有在近红外波段(800 nm)更好的品质因数,这是因为本实验中 Au 颗粒阵列表现出特殊的非线性过程:双光子吸收饱和,使得其双光子吸收效应明显地减弱了.这样材料的非线性品质因数得到了优化.说明 Au 纳米颗粒阵列是一种适用于近红外波段全光开关的优秀非线性材料.

4. 结 论

本实验采用 NSL 法制备了三角形 Au 纳米颗粒阵列,观测了其表面形貌,测量了 SPR 吸收特性.并对 Au 纳米颗粒的非线性光学特性进行了研究.发现随着激发功率的变大,其非线性吸收特性呈现双光子饱和效应,非线性折射则为自散焦效应.高质量的品质因数 $W = 7.5, T = 0.12$,说明了 Au 纳米颗粒阵列是一种适用于近红外波段全光开关的优秀非线性材料.

- [1] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese) [洪昕、张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
- [2] Zhu B H, Wang F F, Qian S X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3085 (in Chinese) [朱宝华、钱士雄 2008 物理学报 **57** 3085]
- [3] Gong Z Q, Liu J Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 067303
- [4] Polavarapu L, Xu Q H, Ji W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 263110
- [5] Seo J T, Yang Q G, Temple D 2009 *Opt. Lett.* **34** 307
- [6] Larson D R, Zipfel W R, Webb W W 2003 *Science* **300** 1434
- [7] Samoc A, Samoc M, Luther-Davies B 1995 *Opt. Lett.* **20** 1241
- [8] Wang Q Q, Han J B, Ren J J 2006 *Adv. Func. Mat.* **16** 2405
- [9] Kamaraju N, Kumar S, Sood A K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 091903
- [10] Kamaraju N, Kumar S, Sood A K 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 081106
- [11] Pan H, Chen W Z, Ji W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 223106
- [12] Lee Y H, Yan Y L, Xu Q H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 203105
- [13] Wang K, Long H, Lu P X 2010 *Opt. Lett.* **35** 1560
- [14] Xenogiannopoulou E, Iliopoulos K, Couris S 2008 *Adv. Func. Mater.* **18** 1281
- [15] Boni L D, Wood E L, Hernandez F E 2008 *Plasmonics* **3** 171
- [16] Yang G, Wang W T, Chen Z H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3969
- [17] Yang W H, Schatz G C, Van Duyne R P 1995 *Chem. Phys.* **103** 869
- [18] Jensen T R, Schatz G C, Van Duyne R P 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 2394
- [19] Rybczynski J, Ebels U, Giersig M 2003 *Colloids and Surfaces A* **219** 1
- [20] 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]
- [21] Sheik-Bahae M, Said A A, Van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760

The two-photon absorption saturation process in an Au nanoparticle array*

Wang Kai Long Hua Fu Ming Zhang Li-Chao Yang Guang Lu Pei-Xiang[†]

(Wuhan National Laboratory for Optoelectronics Division of Laser Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

(Received 1 June 2010; revised manuscript received 28 June 2010)

Abstract

The triangular Au nanoparticle array of size 37 nm was fabricated on a quartz substrate using nanosphere lithography. By performing the Z-scan method with femtosecond laser (800 nm, 50 fs), the optical nonlinearity of the Au nanoparticle array was determined. The results showed an intensity-related two-photon absorption saturation processes. As the excitation intensity increases, the nonlinear absorption changes from two-photon absorption to saturated absorption, while the nonlinear refraction exhibits self-defocusing effect. The one- and two-photon figures of merit, $W = 7.5$ and $T = 0.12$, were obtained, validating a high efficiency nonlinear material for all-optical switching.

Keywords: nanosphere lithography, Au metal nanoparticles, third-order nonlinearity

PACS: 42.65.-k, 78.67.Bf, 81.16.Rf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60925021 and 10974062) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB923203).

[†] Corresponding author. E-mail: lupeixiang@mail.hust.edu.cn