

Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的吸收和非线性光学特性研究*

甘平¹⁾²⁾ 辜敏^{1)†} 卿胜兰¹⁾ 鲜晓东³⁾

1) (重庆大学, 煤矿灾害动力学与控制国家重点实验室, 复杂煤气层瓦斯抽采国家地方联合工程实验室, 重庆 400044)

2) (重庆大学通信工程学院, 重庆 400044)

3) (重庆大学自动化学院, 重庆 400044)

(2012年9月25日收到; 2012年11月21日收到修改稿)

应用分光光度计测量 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的透射光谱和吸收光谱, 在 480nm 附近观察到 Te 颗粒引起的等离子体共振吸收峰; 采用 Z 扫描技术研究了共振 (激发波长为 532 nm) 和非共振情况下 (激发波长 1064 nm) 不同电位制备薄膜的 Te 颗粒状态与复合薄膜的三阶非线性极化率的关系. 基于有效介质理论对复合薄膜的三阶非线性效应进行分析, 研究 Te 颗粒大小对 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的非线性光学性质的影响及其产生机理. 结果表明薄膜制备过电位增大, Te 的粒径减小, 颗粒数量多, 颗粒分布趋于均匀, 使得金属颗粒的表面等离子体共振峰红移, 吸收强度增强, 导致三阶非线性光学效应增强, $\chi^{(3)}$ 由 1064 nm 的 5.12×10^{-7} esu 增大为 532 nm 的 8.11×10^{-7} esu.

关键词: 碲, 二氧化碲, 复合薄膜, 三阶非线性

PACS: 81.05.Dz, 81.20.Fw, 42.70.Mp, 42.70.Nq

DOI: 10.7498/aps.62.078101

1 引言

非线性光学材料作为光信息技术的关键材料已经成为人们关注的重点, 探索和研究高三阶非线性极化率的非线性光学材料成为近年来备受重视的学科前沿课题. 上世纪 80 年代 Ricard 等^[1] 在理论上提出了掺入金属颗粒的玻璃能够提高玻璃的三阶非线性光学特性, 并通过实验得以验证. 目前研究发现 Au, Ag, Cu 等金属颗粒掺入到介电系数较大的玻璃和半导体薄膜中, 能够增强材料的三阶非线性光学特性. 朱宝华等^[2] 研究了掺杂 Au 的 Au:TiO₂ 和 Au:Al₂O₃ 复合薄膜的非线性光学特性, 测试得到 $\chi^{(3)}$ 为 2.5×10^{-9} esu, 并采用局域场增强理论进行分析, 结果表明 $\chi^{(3)}$ 增强二个数量级; 杨光等^[3] 研究了 Ag 的 Ag:BaTiO₃ 复合薄膜的非线性光学特性, 得到 $\chi^{(3)}$ 为 8.567×10^{-6} esu; Cotter 等^[4] 研究了掺杂金属颗粒 Cu 的 Cu:Al₂O₃

复合薄膜的三阶非线性光学特性, 测得 $\chi^{(3)}$ 达到 10^{-7} esu, 结果均表现为 $\chi^{(3)}$ 增强明显, 这些研究说明掺杂金属颗粒和半导体材料能够增强材料的三阶非线性光学特性. 对碲基非线性光学材料, 碲酸盐玻璃的非线性光学特性研究报道较多^[5,6]; 对碲基薄膜研究很少, 主要针对 TeO_x 薄膜^[7]; 而对 Te 颗粒掺杂薄膜的非线性光学研究国内外报道极少^[8,9].

对于金属颗粒掺杂的复合体系的光学非线性机理研究, 主要应用的是有效介质理论, 即将整个复合体系等效成一种具有有效介电函数的均匀介质, 通过对金属颗粒分布、尺寸大小等性质分析, 从而研究其非线性光学性质. 人们对掺金属颗粒复合体系的光吸收特性的研究^[10,11] 发现, 复合体系中金属颗粒的表面等离子体振荡效应会导致对某一波长光产生共振吸收, 从而引起金属颗粒的表面等离子体共振吸收效应^[12,13], 而且随着掺金属颗

* 重庆市科委科技计划项目院士专项 (批准号: CSTC.2008BC4003) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mgu@cqu.edu.cn

粒的尺寸、形状、分布的不同以及颗粒与基质材料的界面差异,光吸收显著增强,发生吸收峰的表面等离子共振频移,从而影响非线性光学性能.

碲基玻璃具有优良的三阶非线性光学特性而得到广泛研究,为了适应高集成度器件的发展,碲基薄膜材料显得重要.我们研究组采用电化学诱导溶胶-凝胶法制备出了具有非线性光学性能的 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜,本文以该复合薄膜作为研究对象,采用光谱分析技术研究光吸收特性,采用 Z 扫描技术研究三阶非线性光学特性,研究掺杂的 Te 颗粒的大小、密度对 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的三阶非线性光学性质的影响及其产生机理.

2 实验

$\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜材料采用电化学诱导溶胶-凝胶法制备.以异丙醇碲和正硅酸乙酯为先驱体,加入一定比例的醇、盐酸搅拌得到透明稳定的 $\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 溶胶,溶胶的 Te:Si 摩尔比为 1:9; 然后以此溶胶为电解液,于 ITO 基底上在不同恒电位

下电沉积一定时间得到 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜^[8].本文用的 A_1, A_2 和 A_3 样品分别是 $-0.4\text{ V}, -0.8\text{ V}$ 和 -1.2 V 下沉积 100 s 所得到的.电位是相对于甘汞电极的电位.

$\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的透射光谱、反射光谱、吸收光谱特性采用 HITACHI 公司 U-4100 Spectrophotometer 双光束紫外-可见分光光度计测量,薄膜厚度测量在美国 AMBIOS 公司 XP-1 台阶仪上进行.采用荷兰 FEI Nova 400 扫描电子显微镜 (SEM) 对薄膜的表面形貌进行表征.

$\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的三阶非线性光学性质采用 Z 扫描方法测量,图 1 为测量光路图^[9].采用西南技术物理研究所研制的 Nd:YAG 脉冲调 Q 激光光源,波长为 1064 nm,可通过倍频晶体得到 532 nm 倍频光,光束空间分布为高斯分布. Z 扫描实验装置采用美国 Newport 公司为测量透明材料的非线性光学特性而研制的 M-Z-SCAN 系统^[14], D_1 和 D_2 是用 Newport 818E 能量探头,能量值由 Newport 2936 双通道功率计记录,每个数据点为测量 10 次的平均值.表 1 为实验中涉及到的参量.

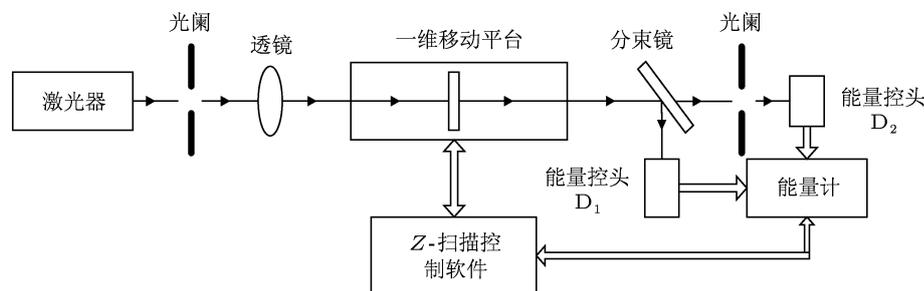


图 1 Z 扫描实验装置图

表 1 实验中所涉及的常量

波长 λ/nm	重复频率 ν/Hz	脉宽 τ/ns	聚焦镜焦距 f/mm	束腰半径 $\omega_0/\mu\text{m}$	瑞利长度 z_0/mm
1064	1	7	300	43	36
532	1	7	300	21	18

3 结果与讨论

3.1 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的 SEM 表征

图 2 是不同制备电位下得到的 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜的 SEM 照片,图中的颗粒通过 XRD, XPS 和 EDX 表征确定是 Te 颗粒^[15].图 2 表明, $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-}$

SiO_2 复合薄膜中镶嵌的 Te 颗粒随着制备过电位的增大,颗粒大小趋于均匀,密度增大;而颗粒变小:制备电压为 -0.4 V 时颗粒大小不均匀,较大的直径约为 368 nm, -0.8 V 后,颗粒趋于均匀,直径约为 224 nm,制备电压为 -1.2 V 时 Te 颗粒直径约为 127 nm.

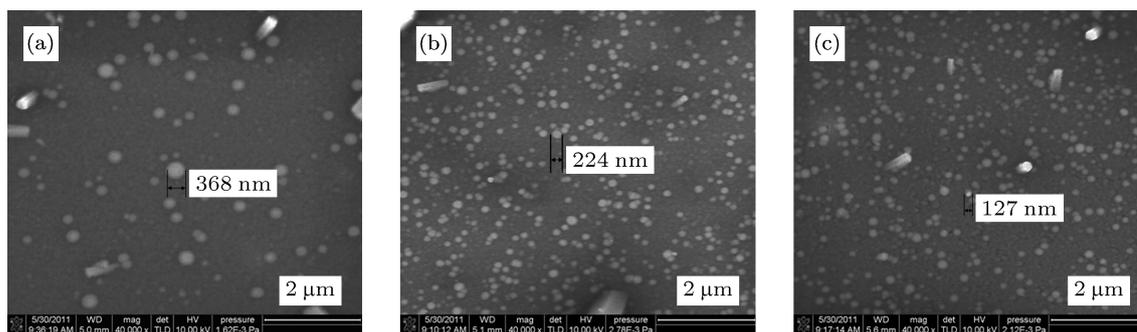


图2 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的 SEM 照片 (a) 样品 A₁; (b) 样品 A₂; (c) 样品 A₃^[10]

3.2 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的吸收特性

3.2.1 实验结果

图 3 为 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜样品的吸收光谱, 从图中可以看出, 制备薄膜的过电位增大, 所得到的复合膜的吸收峰强度增强, 而且吸收峰分别位于 428 nm, 457 nm 和 514 nm, 即明显红移, 吸收带的半高宽有明显增加, 这是金属颗粒的表面等离子体振荡效应导致对某一特定波长光产生共振吸收所引起的, 虽然人们一般认为 Cu, Ag, Au 颗粒才能够引起表面等离子共振峰 (即 surface plasmon resonance, SPR 峰), 但图 3 表明 Te 颗粒能够产生 SPR 峰. Te 虽然是半导体, 但是因为 Te 是第五周期的元素, 其金属性也较强.

表 2 给出了复合膜吸收峰位与制备薄膜电位条件的关系: 随着制备薄膜的电位增加, 吸收峰红移近似成线性增加, 这是因为电位增大, 电沉积析出的 Te 颗粒数量增加, Te 含量增大所导致.

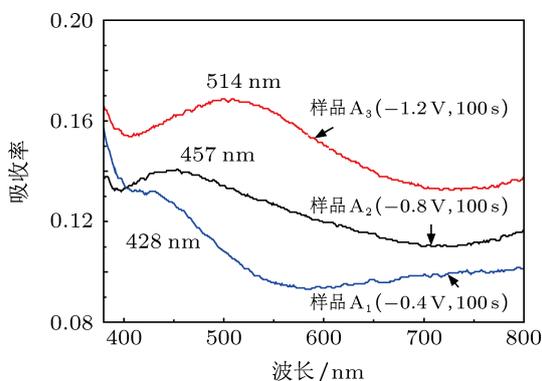


图3 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的吸收光谱

3.2.2 理论分析

为了更好地研究 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的吸收特性, 从理论上计算复合薄膜的 SPR 峰. 参考文

献报道^[16], 当满足条件 $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$ 时, 薄膜表面等离子体共振现象产生, 导致复合薄膜 SPR 峰的出现, 式中 ϵ'_m 为 Te 颗粒的介电常数的实部, ϵ_d 为 TeO₂-SiO₂ 和 ITO 玻璃共同构成基质材料的介电常数, 这些介电常数都是波长 λ 的函数. Te 表面粒子的介电常数 $\epsilon'_m(\lambda)$ 可以通过折射率 $n(\lambda)$ 和消光系数 $k(\lambda)$ 计算得到, 即

$$\epsilon'_m + i\epsilon''_m = (n + ik)^2 = n^2 - k^2 + i2nk. \quad (1)$$

由于薄膜在 ITO 玻璃上制备, 所形成的 TeO₂-SiO₂ 膜层较薄, 且透光率较高^[9], 因此基质的折射率主要考虑 ITO 玻璃的影响, 应用分光光度计测试得到 ITO 玻璃透过率曲线 (见图 4 中的插图). 文献^[17, 18] 可以通过透过率计算得到 ITO 玻璃基质的折射率 n_d , 其计算公式为

$$n_d = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right), \quad (2)$$

式中 T_s 为 ITO 玻璃基底透过率. 图 4 为由 (2) 式计算得到的 ITO 玻璃基质的线性折射率曲线, 在 400—600 nm 波长范围内, ITO 玻璃的折射率约为 2.37, 因此基质材料的折射率近似为 ITO 玻璃的折射率 $n_d = 2.37$.

表 2 SPR 峰随制备电位变化的关系

制备电位/V	-0.4	-0.8	-1.2
吸收峰/nm	428	457	514

根据文献^[19] 可以知道 Te 的 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$ 值, 计算得到 Te 的介电常数 $\epsilon'_m(\lambda)$. 图 5 给出了纯 Te 材料介电常数 $\epsilon'_m(\lambda)$ 与光波长的关系曲线, 图中虚线是 TeO₂-SiO₂ 和 ITO 玻璃共同构成基质材料的介电系数即 $\epsilon_d = n_d^2$, $\epsilon'_m = -2n_d^2$ 时的情况. 由此计算得到 Te 的 $\epsilon'_m = -11.234$. 由图可知, 纵坐标

$\epsilon'_m = -11.234$ 对应曲线的横坐标为 480 nm, 即表面等离子振荡峰出现在 480 nm 附近.

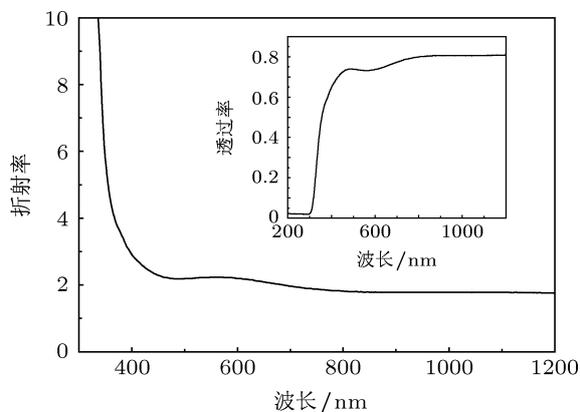


图 4 ITO 玻璃的透过率和折射率曲线

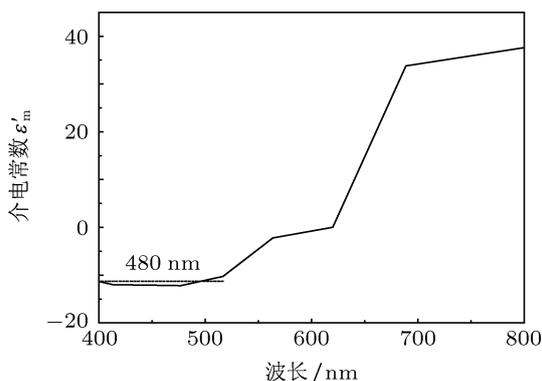


图 5 Te 的介电常数 ϵ'_m 与波长 λ 的关系, 虚线是 $-2n_a^2$, n_a 是载体 SiO_2 的折射率

对比图 3 的实验结果, 所测得实验值出现在理论值 480 nm 附近, 因此可以推断复合膜的吸收峰位是 Te 颗粒的 SPR 峰. A_1 和 A_2 样品的 SPR 峰小于理论值, A_3 样品的共振峰大于理论值. 说明制备电位与析出的 Te 颗粒数量和从大小紧密相关, A_1 薄膜中 Te 颗粒数量少, 颗粒尺寸和密度分布不均匀, SPR 峰形不明显, 共振峰越接近短波方向, 同时理论计算中采用碲的体材料介电常数, 计算值相对较大, 因而使得样品的表面等离子体共振峰蓝移. 相反, 薄膜中 Te 颗粒数目增大, 颗粒尺寸小, 比表面增大, SPR 峰形明显, 表面效应显著, 共振峰红移.

3.3 非线性光学特性

3.3.1 实验结果

利用 Z 扫描技术对薄膜的三阶非线性光学特性进行测量, 激光波长分别为 1064 nm 和 532 nm,

图 6 为 532 nm 激光探测 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的 Z 扫描曲线, 1064 nm 的 Z 扫描曲线与此类似. 图中的 ■ 是归一化后的实验数据, 实线是拟合曲线, 闭孔曲线的波峰和波谷的位置相对于焦点位置基本对称, 出现先波峰后波谷的形状, 表明薄膜呈现自散焦效应, 而开孔曲线可以看到在焦点处有一个正峰值, 表明薄膜呈非线性饱和吸收特性. 从图中可以看到制备的复合膜的 Z 扫描曲线变化明显. 低过电位下制备的薄膜 A_1 的闭孔曲线峰谷差值较小, 开孔饱和吸收曲线形状不明显, 峰值较小; 而 A_2 和 A_3 的闭孔曲线峰谷差值增大, 开孔饱和吸收曲线峰值增大, 说明三阶非线性极化效应增强.

根据 Z 扫描方法^[20], 薄膜的非线性折射率 γ 可以通过表达式计算得出:

$$\gamma(\text{cm}^2/\text{W}) = \frac{|\Delta\phi_0|\lambda}{2\pi I_0 L_{\text{eff}}}, \quad (3)$$

其中 I_0 为焦点处的光强, $I_0 = E/(\pi\omega_0^2\tau)$, E 为焦点处的脉冲能量, τ 为脉冲宽度, ω_0 为束腰半径, π 为圆周率, 其中 L_{eff} 为薄膜的有效厚度, λ 为激光波长 (由激光器输出的光束确定), $|\Delta\phi_0|$ 为光轴上的相移, 其表达式为 $|\Delta\phi_0| \approx \frac{\Delta T_{\text{P-V}}}{0.406 \times (1-S)^{0.25}}$, $\Delta T_{\text{P-V}}$ 表示 Z 扫描曲线的归一化透过率峰谷值之差, S 是小孔的线性透射率.

在忽略小孔径吸收的情况下, 可以简化远场归一化透过率表达式为^[21]

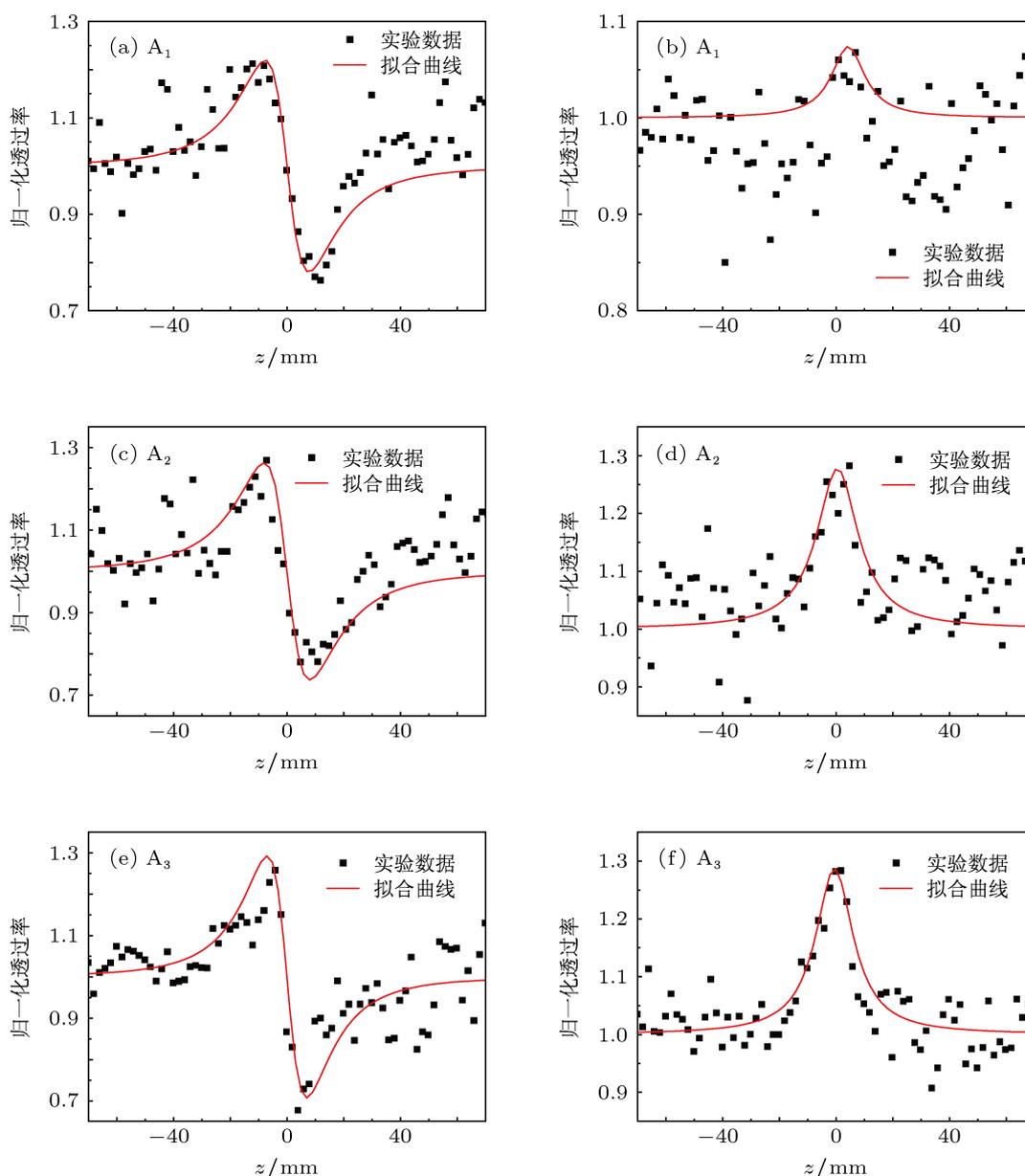
$$T(z, \Delta\phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad x = z/z_0. \quad (4)$$

上式通常被用于对只有纯非线性折射存在的情况下测得的数据进行处理, 并作为纯折射归一化透过率的理论拟合曲线.

通过对开孔的归一化实验曲线进行拟合可以得到三阶非线性吸收系数 β , 其中拟合开孔曲线的公式^[20]为

$$T(z, S=1) = 1 + \sum_{m=1}^5 \frac{(-\beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2))^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (5)$$

式中 $T(z, S=1)$ 表示开孔 Z 扫描的归一化透过率, β 是薄膜样品的三阶非线性吸收系数, L_{eff} 是薄膜的有效厚度 (L 为薄膜厚度), I_0 是焦点处光强, z 是距焦点的距离, $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ 是瑞利长度 (ω_0 是束腰半径, λ 是激光波长). 根据 (5) 式绘制曲线去拟合开孔曲线的实验点, 通过使拟合曲线与实验曲线逼近来确定参数 β 的最佳数值, 由此得到薄膜的三阶非线性吸收系数.


 图6 532 nm 探测 A_1 , A_2 , A_3 样品的 Z 扫描曲线

通过分光光度计和台阶仪测量得到复合薄膜的透过率光谱 T 、反射光谱 R 、薄膜厚度 L , 然后光谱分析法得到线性吸收系数 α_0 、线性折射率 n_0 , 并依托实验条件得到入射光强度为 E_0 、闭孔曲线的峰谷差值 ΔT_{p-v} , 根据 Z 扫描测量原理和三阶非线性极化率公式 $\chi^{(3)} = ((\text{Re}\chi^{(3)})^2 + (\text{Im}\chi^{(3)})^2)^{1/2}$ 计算出各复合薄膜的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$, 结果列于表 3 和表 4.

从表 3 和表 4 中对比看出, 532 nm 倍频光探测样品的 $\chi^{(3)}$ 均大于 1064 nm 基频光探测的 $\chi^{(3)}$,

532 nm 激光探测时极化强度增大是由于小尺寸效应引起表面等离子体共振, 在共振频率附近导致局域场增强较大, 复合薄膜的三阶非线性光学效应增强, 而且吸收峰越接近共振频率三阶非线性光学效应越大.

从表 3 和表 4 中可以看出, 532 nm 探测 A_3 样品得到的 $\chi^{(3)} = 8.11 \times 10^{-7}$ esu, 1064 nm 探测 A_3 样品得到的 $\chi^{(3)} = 5.12 \times 10^{-7}$ esu, 前者比后者增强近 1.5 倍. 与相关文献报道比较, 532nm 探测 Ag:Bi₂O₃ 纳米复合薄膜^[2]的 $\chi^{(3)} = 2.4 \times 10^{-9}$ esu,

Au:TiO₂ 纳米颗粒复合薄膜 [22] 的 $\chi^{(3)} = 2.5 \times 10^{-9}$ esu, Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的 $\chi^{(3)}$ 均大于

Ag:Bi₂O₃, Au:TiO₂ 复合薄膜的 $\chi^{(3)}$, 说明 Te 颗粒具有较大的增强效应.

表 3 1064 nm-Z 扫描实验数据和计算结果

样品	1064 nm ($E_0 = 66 \mu\text{J}$)						
	$T/\%$	$R/\%$	L/nm	α_0/cm^{-1}	n_0	$\Delta T_{p,v}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$
A ₁	76.3	11.6	275	5.35×10^3	2.03	0.45	6.11×10^{-7}
A ₂	64.7	10.1	353	9.31×10^3	1.93	0.55	5.78×10^{-7}
A ₃	57.3	10.7	493	9.00×10^3	1.97	0.62	5.12×10^{-7}

表 4 532 nm-Z 扫描实验数据和计算结果

样品	532 nm ($E_0 = 10 \mu\text{J}$)						
	$T/\%$	$R/\%$	L/nm	α_0/cm^{-1}	n_0	$\Delta T_{p,v}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$
A ₁	79.7	9.2	275	4.74×10^3	1.87	0.43	6.3×10^{-7}
A ₂	75.2	11.9	353	4.48×10^3	2.05	0.52	7.4×10^{-7}
A ₃	69.3	13.5	493	4.50×10^3	2.16	0.7	8.11×10^{-7}

3.3.2 理论分析

为了进一步分析 Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜非线性光学性质, 这里以有效介质理论来讨论复合薄膜光学非线性的增强机理. 假设有一强光场 E_0 作用于薄膜时, 由于 Te 颗粒产生电子极化, 从而在 Te 颗粒内部和外部产生局域电场, 表达式为 [1,23,24]

$$E_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon'_m + i\epsilon''_m + 2\epsilon_d} E_0 = f_1 E_0, \quad (6)$$

式中 f_1 为局域场因子, 表示一个局域场相对于入射光场增强大小的表征量, 其表达式为

$$f_1 = \frac{3\epsilon_d}{\epsilon'_m + i\epsilon''_m + 2\epsilon_d}. \quad (7)$$

在表面等离子体共振吸收峰处存在 $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$, 将其代入 (6) 式后 f_1 的表达式为

$$|f_1| = 3\epsilon_d / |i\epsilon''_m| = 3\epsilon_d / |\epsilon''_m|. \quad (8)$$

根据公式 $\epsilon_d = n_d^2$, n_d 为 TeO₂-SiO₂ 和 ITO 玻璃共同构成的基质折射率, 其值为 2.37, 可以得到基质材料的介电常数 $\epsilon_d = 5.62$, 参考 (1) 式和文献 [19] 报道的 $n(\lambda)$ 和 $k(\lambda)$ 值, 可以计算得到 Te 颗粒在理论共振峰 480 nm 处的 ϵ''_m 约为 15.5, 代入 (7) 式可以得到局域场增强因子 $|f_1|$ 约为 1.08, 这是在等离子体共振频率处所得结果, 意味着共振使得局域场增强 1 倍, 在共振峰附近存在局域场增强效应.

以有效介质理论中的 Maxwell Gamett 模型 [25] 为基础, 外场采用 Lorentz 局域场进行修正,

Te/TeO₂-SiO₂ 复合薄膜的三阶非线性极化率可以表示为 [26]

$$\chi^{(3)} = p f_1^2 |f_1^2| \chi_m^3, \quad (9)$$

式中 $\chi_m^{(3)}$ 是 Te 的三阶极化率值, p 为颗粒掺杂浓度, f_1 为增强因子.

在 $\epsilon'_m + 2\epsilon_d = 0$ (等离子体振荡) 的情况下, f_1 达到极值, 在表面等离子体振荡频率附近, 材料的三阶非线性光学效应得到较大增强, 根据 (7), (9) 式可以推导出三阶非线性极化率表达式为

$$\chi^{(3)} = 81 p \epsilon_d^4 \chi_m^3 / |\epsilon''_m|^4, \quad (10)$$

式中 $\chi_m^{(3)}$ 为金属的三阶非线性光学极化率典型值. 在表面等离子体共振频率处, 金属复合薄膜的三阶非线性效应比单纯金属体的三阶非线性效应增强约 $81 p \epsilon_d^4 / |\epsilon''_m|^4$ 倍. 文献 [9], Te 材料的 $\chi_m^{(3)}$ 值约为 10^{-7} esu, 由此得到式为

$$\chi^{(3)} = 81 p (\epsilon_d^4 / |\epsilon''_m|^4) \times 10^{-7} (\text{esu}). \quad (11)$$

根据 (10) 式和 (11) 式可以计算得到在 Te 掺杂浓度为 10% 时复合薄膜在等离子共振频率处的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 的大小. 依据 (1) 式计算得到基质材料的 $\epsilon_d = 5.62$, 文献 [19] 计算得到 Te 的理论共振峰为 480 nm, 其 ϵ'_m 约为 -11.234, ϵ''_m 约为 15.5, Te 的掺杂浓度 p 为 10%, 由此计算得到 $\chi^{(3)}$ 理论值为 1.4×10^{-8} esu.

计算结果表明理论得到的三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 小于实验值. 从 (11) 式可以看到 $\chi^{(3)} \propto \epsilon_d^4 / |\epsilon''_m|^4$,

其中参数 $\epsilon_d = n_d^2$, 它与基质材料有密切的关系, 基质材料的折射率 n_d 正比于 $\chi^{(3)}$, 计算中用到 ITO 玻璃材料的折射率 $n_d = 2.37$, 虽然 ITO 玻璃材料的成分主要是 SiO_2 , 但还有少量的 In, Ca 等材料, 这些均会影响折射率, 同时 ITO 玻璃材料是体材料而非微纳米材料, 体材料的折射率比微纳米材料的折射率要大, 使得计算结果变大.

另外, 薄膜中 TeO_2 和 SiO_2 这些半导体材料在外加电场或光激发作用下, 由激发后的电子和空穴结合而成的激子是半导体材料中的一种特殊元激发, 也会影响半导体材料具有非线性光学性质, 实验采用纳秒脉冲激光器作用于这些半导体材料时会产生自由载流子, 发生能级跃迁, 也会增强薄膜的非线性光学效应. 综上所述当理论计算中 Te 的掺杂浓度 p 为 10%, 共振峰为 480 nm, 计算得到 $\chi^{(3)} = 1.4 \times 10^{-8}$ esu, 小于实验值 8.11×10^{-7} esu, 经分析理论计算值应小于实验值, 并且 Maxwell Garnett 模型适用于分析体积分数较低的复合薄膜的非线性系数^[27], 这也可能引起三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 实验值与理论值的误差, 可以看出上述理论计算和分析是合理的.

此外, 在纳秒激光脉冲作用下, $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜具有饱和吸收、自散焦特性, 响应时间短和较大的非线性极化率表明该薄膜是一种具有开发前景的光电子材料.

4 结论

光谱实验和理论计算结果一致表明 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜中掺杂的 Te 颗粒产生了等离子体共振峰, Z 扫描测量结果表明复合薄膜具有较大的三阶非线性光学特性, 而且与 Te 颗粒有关, 掺杂的 Te 颗粒数量增多, 粒径减小, 导致 Te 比表面增大, 表面效应增强并引起等表面离子体共振峰红移, 吸收强度增大, 三阶非线性光学效应增强. 探测光在接近共振峰时三阶非线性光学效应增强, $\chi^{(3)}$ 由 1064 nm 的 5.12×10^{-7} esu 增大为 532 nm 的 8.11×10^{-7} esu. 以表面等离子共振理论和有效介质理论对 $\text{Te}/\text{TeO}_2\text{-SiO}_2$ 复合薄膜非线性光学特性的增强机理进行讨论, 理论计算和实验结果具有较好的一致性.

- [1] Ricard D, Roussignol P, Flytzanis C 1985 *Opt. Lett.* **10** 511
- [2] Zhu B H, Wang F F, Zhang K 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4024 (in Chinese) [朱宝华, 王芳芳, 张琨 2007 物理学报 **56** 4024]
- [3] 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]
- [4] Cotter D, Burt M G, Manning R J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 1200
- [5] Kim S H, Yoko T, Sakka S 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 2486
- [6] Jeansannetas B, Blanchandin S, Thomas P 1999 *Journal of Solid State Chemistry* **146** 329
- [7] Franco D'Amore, Massimo Di Giulio 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1654
- [8] Li Q, Gu M, Du Y G 2012 *Acta Chim. Sin.* **70** 572 (in Chinese) [李强, 辜敏, 杜云贵, 鲜晓东 2012 化学学报 **70** 572]
- [9] Gan P, Gu M, Li Q, Xian X D 2011 *Journal of Inorganic Materials* **26** 295 (in Chinese) [甘平, 辜敏, 李强, 鲜晓东 2011 无机材料学报 **26** 295]
- [10] Sun Z Q, Sun D M 2002 *Chin. Phys. Lett.* **19** 1365
- [11] 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]
- [12] Kresin V V 1995 *Phys. Rev. B* **51** 1844
- [13] Chen W, Cai W P, Wang G Z, Zhang L D 2001 *Appl. Surf. Sci.* **174** 51
- [14] Newport Corporation. Application Note 34: Z-Scan for the Characterization of Transparent Optical Materials 2007
- [15] Li Q 2011 *Ph. D. Dissertation* (Chongqing: Chongqing University) (in Chinese) [李强 2011 博士学位论文 (重庆: 重庆大学)]
- [16] Hal D K 1976 *J. Mater. Sci.* **11** 2105
- [17] Swanepoel R 1983 *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** 1214
- [18] Marquez E, Ramirez-Malo J B, Villares P, Jimenez-Garay R 1995 *Thin Solid Films* **254** 83
- [19] Weast R C, Lide D R, Astle M J, Beyer W H 2000 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Florida: CRC Press) Section **12** 150
- [20] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H 1990 *Journal of Quantum Electronics* **26** 760
- [21] Yin M, Li H P, Ji W 2000 *Appl. Phys. B* **70** 587
- [22] Zhu B H, Wang F F, Zhang K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3085 (in Chinese) [朱宝华, 王芳芳, 张琨 2008 物理学报 **57** 3085]
- [23] Hache F, Ricard D, Flytzanis C 1986 *J. Opt. Sot. Am. B* **3** 1647
- [24] Fukumi K, Chayahara A, Kadono K, Sakaguchi T, Horino Y, Miya M, Fujii K, Hayakawa J, Satou M 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 3075
- [25] Maxwell Garnett J C, Philos 1904 *Trans. R. Soc. (London)* **203** 385
- [26] Hosoya Y, Suga T, Yanagawa T, Kurokawa Y 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 1475
- [27] Zhang Y, Zhang B P, Jiao L S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2078 (in Chinese) [张芸, 张波萍, 焦力实 2006 物理学报 **55** 2078]

Absorption and nonlinear optical properties of Te/TeO₂-SiO₂ composite films*

Gan Ping¹⁾²⁾ Gu Min^{1)†} Qing Sheng-Lan¹⁾ Xian Xiao-Dong³⁾

1) (State Key Laboratory of Coal Mine Disaster Dynamics and Control, State and Local Joint Engineering Laboratory of Methane Drainage in Complex Coal Gas Seam, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

2) (College of Communication Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

3) (College of Automation, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(Received 25 September 2012; revised manuscript received 21 November 2012)

Abstract

The transmission and absorption spectra of the Te/TeO₂-SiO₂ thin film were obtained by using a spectrophotometer, with the surface plasmon resonance (SPR) observed at 480 nm. While the dependence of the third-order nonlinear susceptibility of composite films on the Te particle was investigated by Z-scan technique with resonant wavelength (532 nm) and non-resonant wavelength (1064 nm). Optical properties of these films was analyzed using the effective medium theory, and the relationship was investigated to obtain Te particle size and nonlinear optical properties of Te/TeO₂-SiO₂ films. The results show that the Te particle size was smaller, the number of particles was increased, and the particle distribution tends to be uniform. The surface plasmon resonance peak was red-shifted, and the absorption intensity was enhanced; and the third-order nonlinear optical effects was enhanced, $\chi^{(3)}$ was increased by 5.12×10^{-7} esu at 1064 nm to 8.11×10^{-7} esu at 532 nm with preparation potential increased.

Keywords: tellurium, TeO₂, composite films, nonlinear optics

PACS: 81.05.Dz, 81.20.Fw, 42.70.Mp, 42.70.Nq

DOI: 10.7498/aps.62.078101

* Project supported by the Natural Science Foundation of CQ CSTC, China (Grant No. 2008BC4003).

† Corresponding author. E-mail: mgu@cqu.edu.cn