

Fe₂O₃ 纳米微粒溶胶非线性光学特性的 Z-扫描研究^{*}

余保龙¹⁾ 张桂兰²⁾ 汤国庆 吴晓春 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

杨斌洲

(中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 西安 710068)

(1996 年 6 月 17 日收到)

利用 Z-扫描技术在透明区域研究了 Fe₂O₃ 纳米微粒水溶胶和表面包覆有机溶胶的非线性光学特性, 给出了非线性折射率 γ 、双光子吸收系数 β 、自由载流子折射系数 σ_r 和自由载流子吸收截面 σ_{ab} 等重要物理参数, 讨论了自由载流子效应对 Fe₂O₃ 纳米微粒非线性特性的影响.

PACC: 7320; 4265J

1 引 言

半导体纳米材料有许多三维固体所没有的新异物理和化学特性, 是目前材料科学研究的热点和前沿. 在共振区域(即入射光子能量 $h\nu$ 大于或等于禁带宽度 E_g 区域), 半导体纳米微粒的非线性光学特性已有许多文献报道^[1,2]. 由于非线性光学器件工作在此区域信号损失太大, 而且响应速度较非共振区域(即 $h\nu$ 小于 E_g 区域)慢得多, 在实际应用中有很大的局限性. 最近 Dvorak 和 Banfi 等^[3,4]在非共振区域对 GaAs 和 CdSSe 纳米微晶掺杂玻璃复合材料进行了研究, 发现在近红外区域, 由于量子尺寸效应的影响, 这些纳米材料的非线性响应较体相材料有明显增强. 这些研究结果无疑为纳米材料在非线性光学器件上的应用展示了广阔的前景. 纳米微粒由于尺寸小, 有相对大的比表面积, 外界环境可以强烈地影响它们的线性光学与非线性光学性质, 人们已经发现表面包覆的 Fe₂O₃ 纳米微粒存在着明显的表面增强 Raman 散射现象^[5,6]. 但直至目前, 在透明区域内, 还未见 Fe₂O₃ 纳米微粒非线性光学特性研究的报道.

本文用胶体化学方法合成了 Fe₂O₃ 纳米微粒水溶胶和表面包覆的有机溶胶样品, 利用 Z-扫描技术在非共振区域测量了上述两种 Fe₂O₃ 纳米微粒样品的非线性光学参数, 研

^{*} 国家攀登计划及中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室基金资助的课题.

¹⁾ 现在地址: 中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800.

²⁾ 通讯联系人.

究了自由载流子的吸收和折射效应,并对包覆样品的非线性增强机制进行探讨.

2 实验部分

2.1 样品制备

Fe_2O_3 纳米微粒溶胶样品通过胶体化学方法制备.将 FeCl_3 溶液滴到去离子的沸水中,通过控制温度便可得到不同浓度的 Fe_2O_3 水溶胶.当向 Fe_2O_3 水溶胶中加入适量的表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠, DBS)溶液后,样品发生絮凝,然后用甲苯萃取此絮凝的混合液,即可得到深红色的 Fe_2O_3 甲苯有机溶胶.此时 Fe_2O_3 微粒表面包覆一层 DBS 极性分子.用透射电子显微镜观察,在两种溶胶样品中 Fe_2O_3 微粒呈球状,分散性较好,尺寸约为 10 nm.图 1 为用 UV-220 型光谱仪测得 Fe_2O_3 微粒水溶胶和表面包覆有机溶胶样品的吸收光谱,可清楚地看到因包覆而导致的吸收带边红移现象,类似于 SnO_2 纳米微粒溶胶的吸收光谱特性^[7].

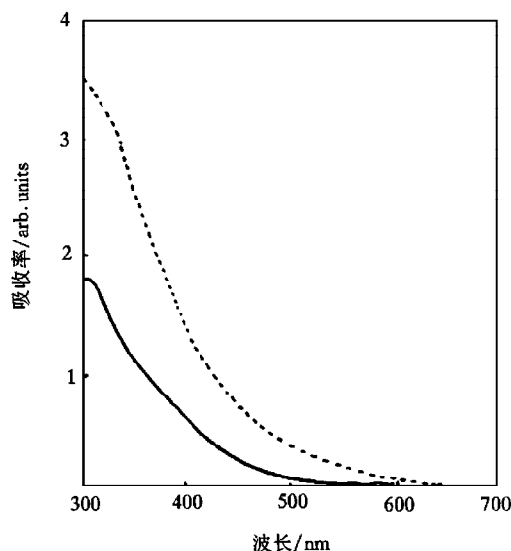


图 1 Fe_2O_3 纳米微粒的吸收光谱 虚线对应包覆样品; 实线对应裸微粒样品

图 1 为用 UV-220 型光谱仪测得 Fe_2O_3 微粒水溶胶和表面包覆有机溶胶样品的吸收光谱,可清楚地看到因包覆而导致的吸收带边红移现象,类似于 SnO_2 纳米微粒溶胶的吸收光谱特性^[7].

2.2 Z-扫描技术

Fe_2O_3 纳米微粒非线性参数利用 Z-扫描技术测量,该法不但能测出非线性折射率大小,而且可给出非线性折射率符号,还具有方便、灵敏度高等优点.实验装置如图 2 所示,激光源为调 Q

Nd:YAG 激光器,波长为 $1.06 \mu\text{m}$,脉冲宽度为 18 ns,为了避免热积累,重复频率为 1 Hz,通过在腔内和腔外加小孔,严格调节光路获得单模激光输出.非线性折射率 γ 的大小和符号可由 Z-扫描归一化透过率峰谷差 ΔT_{pv} 及(1)和(2)式得到^[8]

$$\Delta T_{\text{pv}} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta \Phi_0| \quad |\Delta \Phi_0| \leq \pi, \quad (1)$$

$$\Delta \Phi_0 = kL_{\text{eff}} I_0, \quad (2)$$

式中 $\Delta \Phi_0$ 为非线性相移, ΔT_{pv} 为归一化透过率的峰谷差值, I_0 为峰值光强, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ 为有效样品厚度 (α 为样品的线性吸收系数, L 为样品池的厚度), $k = 2\pi/\lambda$.

Z-扫描另一个优点是能方便测出材料的双光子(2PA)吸收系数 β .图 2 中 D_2 测到的非线性信号对样品的非线性折射效应不敏感,主要反应非线性吸收效应.当忽略自由载流子吸收时,无孔时归一化透过率 $T-z$ 表达式为^[8]

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

式中 $q(0, 0, z) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$, 这里唯一的未知量是 β , 上式表明利用无孔 Z-扫描 ($S = 1$), 可方便地确定 2PA 系数 β .

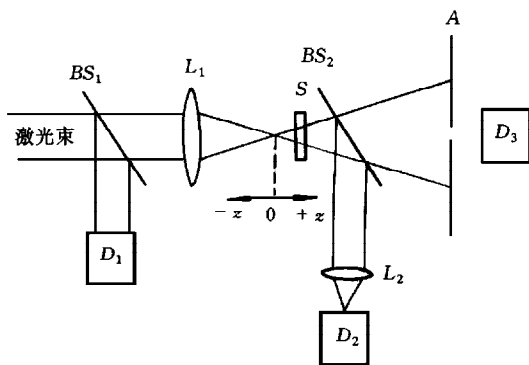


图2 Z-扫描实验装置 A 为小孔光阑; BS_i ($i=1, 2$) 为分束器; L_i ($i=1, 2$) 为会聚透镜; D_i ($i=1, 2, 3$) 为探测器

3 结果与讨论

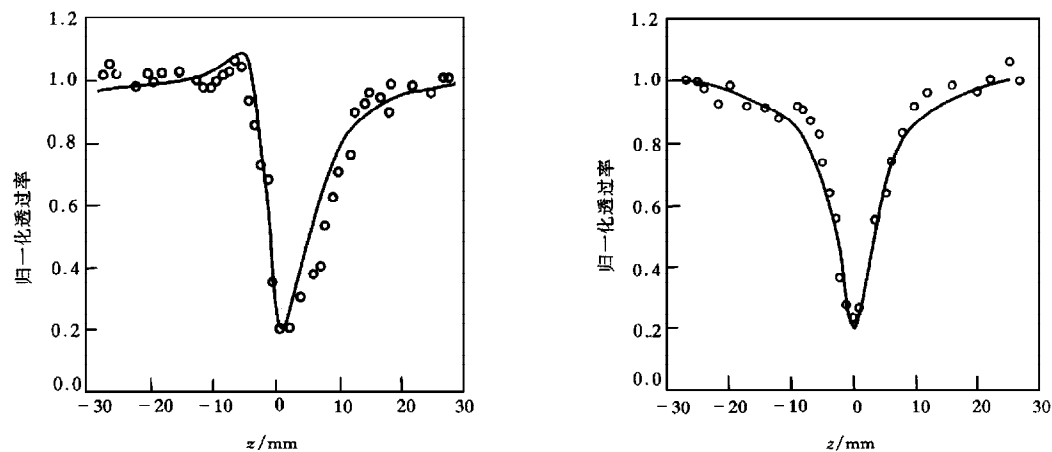
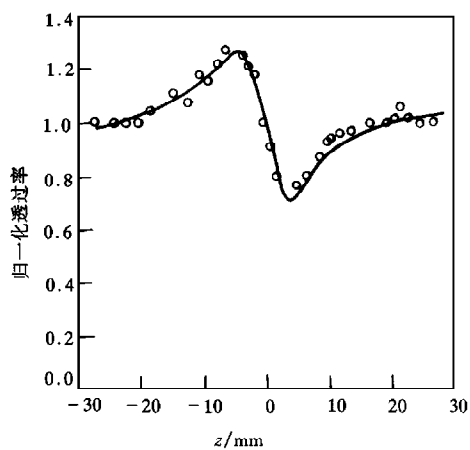
图3和图4分别为表面修饰 Fe₂O₃ 有机溶胶和裸微粒水溶胶样品的 Z-扫描测量结果. 从这些结果可得下列结论: (1) 有孔透过率曲线先峰后谷 (图3(a)和图4(a)), 表明材料折射率符号为负, 是自散焦介质; (2) 无孔透过率曲线在焦点 $z=0$ 处有一明显谷 (图3(b)和图4(b)), 表明有非线性吸收存在. 我们知道, 当一定强度的脉冲光作用于非线性样品时, 如果激光脉冲宽度大于自由载流子寿命, 自由载流子效应 (吸收和折射效应) 不能忽略. 本文使用的激光脉冲宽度为 18 ns, 远大于纳米 Fe₂O₃ 载流子寿命 τ (小于 2 ns)^[7], 因此图3和图4曲线是束缚电子和自由载流子共同作用结果, 要精确确定非线性折射率 γ 和双光子吸收系数 β , 必须扣除自由载流子效应的影响.

图5为包覆 Fe₂O₃ 纳米微粒溶胶的 2PA 吸收系数 β 随入射光强 I_0 的变化关系, 显然 $\beta \cdot I_0$ 是成正比线性关系, 表明自由载流子吸收明显存在. 此时拟合直线在纵轴上截距即为精确的 β , 其值为 -1.0 cm/GW . 本文实验误差为 $\pm 20\%$. 确定了 β 以后, 按慢变包络近似法^[9], 很容易得到自由载流子吸收截面 $\sigma_{\text{ab}} = 1.2 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$.

为了研究自由载流子的折射效应, 对包覆 Fe₂O₃ 纳米微粒有机溶胶, 测量了 $\Delta n/I_0$ 与 I_0 关系 (图6), 由于 $\Delta n/I_0$ 随 I_0 变化而变化, 表明有较强的自由载流子折射效应存在. 此时 $\Delta n/I_0 = \gamma^{[10]}$ 关系必须加以修正, 下面的理论模型将会证明这一结论. 这里假设自由载流子仅由 2PA 吸收而产生, 实际上, 自由载流子对材料非线性贡献是一个五阶非线性过程, 此时图2中有光阑时 (S 小于 1) 的归一化透过率峰谷差 ΔT_{pv} 与非线性相移 Φ_0 关系应为^[8]

$$\Delta T_{\text{pv}} = p^{(i)} < \Delta \Phi_0 >, \quad (4)$$

式中 $p^{(3)} = 0.406(1 - S)^{0.25}$ 对应于三阶非线性, $p^{(5)} = 0.21(1 - S)^{0.25}$ 对应于五阶非线性

(a) 对应于光阑的线性透过率 $S=0.6$ (b) 对应于 $S=1$ 

(c) 图(a)曲线与图(b)曲线的比

图 3 表面包覆 Fe_2O_3 纳米微粒 Z-扫描图 光强 $I_0=2.0 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$

性, S 为光阑线性透过率.

当非线性过程包括三阶和五阶非线性(自由载流子折射)时, (4)式可写为

$$\begin{aligned} \Delta T_{\text{pv}} &= \Delta T_{\text{pv}}^{(3)} + \Delta T_{\text{pv}}^{(5)} \\ &= p^{(3)} k < \Delta n^{(3)} > L_{\text{eff}} + p^{(5)} k < \Delta n^{(5)} > [1 - \exp(-2\alpha L)]/2\alpha, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{式中} \quad < \Delta n^{(5)} > = \frac{\int \sigma_r N(t) I_0(t) dt}{\int I_0(t) dt}, \quad (6)$$

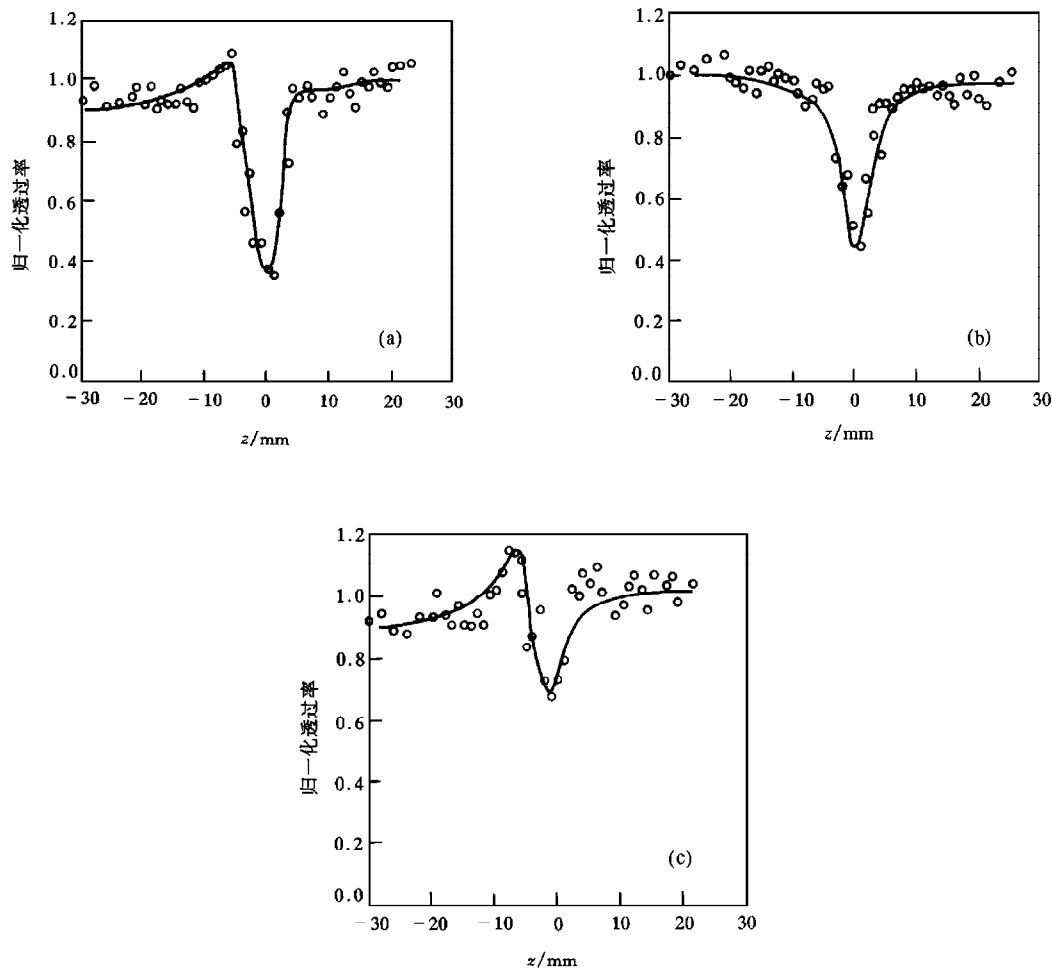


图4 裸 Fe₂O₃ 纳米微粒 Z-扫描图 I_0 数值及图(a)一(c)说明同图3

σ_r 为单位自由载流子密度折射率变化(自由载流子折射系数)。

如果不考虑载流子因复合和扩散而产生的损耗,则光生载流子速率为

$$dN/dt = \beta I_0^2 / 2 \hbar \omega, \quad (7)$$

用 $p^{(3)} k I_0 L_{\text{eff}} / \sqrt{2}$ 除以(5)式,则有

$$\Delta n / I_0 = \gamma + C \sigma_r I_0, \quad (8)$$

式中 $C = 0.23 \beta t_0 / \hbar \omega$ 为常数, t_0 为激光脉冲宽度,等号右端第一项为束缚电子的折射效应(即三阶非线性效应),第二项为自由载流子的折射效应(五阶非线性效应)。可见只要通过实验测出 $\Delta n / I_0 - I_0$ 关系曲线,即可得到自由载流子折射系数 σ_r 。图6中直线为利用(8)式拟合结果。直线截距 $\gamma = -5.4 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$ (即扣除自由载流子效应的三阶非线性折射率),从拟合直线斜率,并结合常数 C ,得到 $\sigma_r = -0.8 \times 10^{-24} \text{cm}^3$ 。

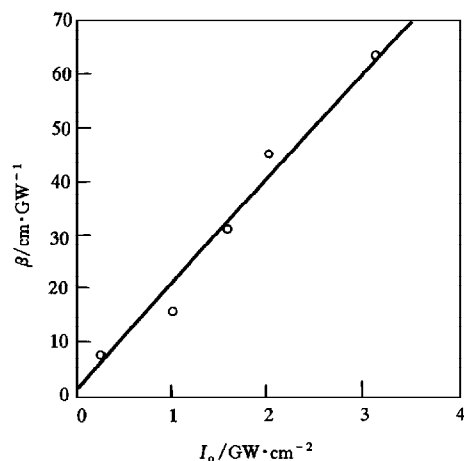


图5 表面包覆 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 纳米微粒的 \$\beta\$ 与 \$I_0\$ 关系

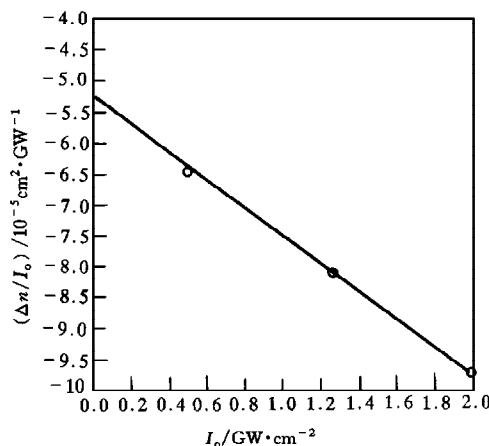


图6 表面包覆 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 纳米微粒的 \$\Delta n/I_0\$ 与 \$I_0\$ 关系

对于 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 裸微粒水溶胶样品,在同样条件下进行了类似的 Z-扫描测量,结果为 $\gamma = -0.95 \times 10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$, $\beta = -0.82 \text{cm}/\text{GW}$, $\sigma_r = -0.55 \times 10^{-24} \text{cm}^3$, $\sigma_{ab} = 0.9 \times 10^{-21} \text{cm}^2$. 这些结果表明表面包覆的 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 纳米微粒有机溶胶的非线性响应较裸微粒水溶胶样品明显增强,我们认为这主要是由于包覆形成的介电限域效应(dielectric confinement effect)和局域场效应所致^[11]. 在 $1.06 \mu\text{m}$ 光脉冲作用下,入射光子能量 $\hbar\omega$ 远小于两种 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 纳米微粒样品的光吸收带边(见图1),激子的非线性增强效应可忽略不计. 由于量子尺寸效应影响,电子运动三维受限,平动自由度减小,体相时表现为简谐振子特性的电子在超微粒时简谐性被破坏,产生增强的非线性响应,如在透明区域, GaAs 纳米微晶的 γ 值较体相增大近两个数量级^[3]. 表面修饰在微粒表面形成的介电偶极层能改变微粒表面的电荷密度分布^[7],使表面电子振动的非简谐性进一步加大,因而包覆后的 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 纳米微粒表现出较强的非线性响应.

当激光脉冲宽度大于载流子寿命时,三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 可表示为^[12]

$$|\chi^{(3)}| = \frac{n^2 C^2}{8\pi^2 \omega} \cdot \left(\frac{\alpha\tau}{2\hbar\omega} \right) \sigma_{\text{eff}},$$

式中 $\left(\frac{\alpha\tau}{2\hbar\omega} \right)$ 为相应波长连续光作用下光生载流子密度, $\sigma_{\text{eff}} = [|\sigma_r|^2 + |\sigma_{ab}c/2\pi|^2]^{1/2}$ (c 为真空中光速), 对上述两种样品, $|\sigma_r|^2 \gg |\sigma_{ab}c/2\pi|^2$, 于是 $\sigma_{\text{eff}} \approx \sigma_r$, 又已知材料品质因素为^[13] $T = |\chi^{(3)}| / \alpha\tau$, 于是 $T \propto \sigma_r$, 可见 σ_r 是评价材料在光学器件上应用的非常重要的物理量. 由前面测量结果: $(\sigma_r)_{\text{包覆}} > (\sigma_r)_{\text{裸}}$, 表明表面包覆的 \$\text{Fe}_2\text{O}_3\$ 微粒有更大实用性. 该结果还说明通过选择包覆物种类,可合成新型复合材料,从而为新材料研究开辟一条新的渠道.

4 结 论

利用 Z-扫描技术,以调 Q Nd:YAG 激光器的 1.06 μm 波长(脉冲宽度为 18 ns,重复频率为 1 Hz)为光源,研究了 Fe₂O₃ 纳米微粒水溶胶和表面修饰有机溶胶在单光子透明区域的非线性光学特性,观察到了明显的双光子吸收和自由载流子效应,测量了非线性折射率 γ 、双光子吸收系数 β 、自由载流子折射系数 σ_i 和自由载流子吸收截面 σ_{ab} 等重要物理参数,发现表面修饰可有效改变纳米材料的非线性光学特性,探讨了量子限域效应和局域场效应对其非线性响应机制的影响。

- [1] L. Belleguie and L. banyai, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4498.
- [2] H. Shinjima, J. Yumoto and N. Uesugi, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 298.
- [3] M. D. Dvorak, B. L. Justus and A. D. Berry, *Opt. Commun.*, **116**(1995), 149.
- [4] G. P. Banfi, V. Degiorgio and H. M. Tan, *J. Opt. Soc. Am.*, **B12**(1995), 621.
- [5] Z. Kotler, A. Niton, *J. Phys. Chem.*, **86**(1980), 2011.
- [6] J. A. Creighton *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **2**(1989), 790.
- [7] 余保龙,南开大学博士论文(1995).
- [8] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Ang, J. Yong and E. W. Van-Stryland, *J. Opt. Soc. Am.*, **B9**(1992), 405.
- [9] K. Lee, W. Cho, J. Park, J. Kim, S. Park and U. Kim, *Opt. Lett.*, **19**(1994), 1116.
- [10] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van-Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-26**(1990), 760.
- [11] 余保龙、吴晓春、邹炳锁等,物理学报, **44**(1995), 660.
- [12] W. Ji, R. Milward, A. K. Kar, B. S. Wherrent and C. R. Pidgen, *J. Opt. Soc. Am.*, **B7**(1990), 868.
- [13] E. M. Wright, S. W. Koch, J. E. Seaton and G. I. Stegeman, *Appl. Phys. Lett.*, **52**(1988), 2127.

STUDYING ON NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF Fe_2O_3 NANOPARTICLES IN COLLOIDAL SOLUTION

YU BAO-LONG ZHANG GUI-LAN TANG GUO-QING WU XIAO-CHUN CHEN WEN-JU

(*Institute of Modern Optics, Nankai University, Tianjin 300071*)

YANG BIN-ZHOU

(*State Key Laboratory of Transient Optical and Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Academia Sinica, Xi'an 710068*)

(Received 17 June 1996)

ABSTRACT

The nonlinear optical properties of Fe_2O_3 nanoparticles coated with a layer of organic molecules (DBS) in toluene and bare nanoparticles in hydrosol have been studied in the transparency region by Z-scan technique. The key parameters such as nonlinear refractive index γ , two-photon absorption coefficient β and the variation of refractive index per unit photoexcited carrier density σ_r as well as free-carrier absorption cross section σ_{ab} were determined. The influences of free-carrier effects on optical nonlinearities of Fe_2O_3 nanoparticles were discussed.

PACC: 7320; 4265J