

# In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒非线性光学特性\*

余保龙 卜宏建

(河南大学物理系, 开封 475001)

吴晓春 张桂兰 汤国庆 陈文驹

(南开大学现代光学研究所, 天津 300071)

朱从善 干福熹

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

(1998 年 4 月 9 日收到; 1998 年 6 月 1 日收到修改稿)

用 Z 扫描技术研究了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒有机溶胶和水溶胶的三阶非线性光学特性, 发现表面修饰能明显提高 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒的非线性响应. 讨论了表面偶极效应对 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒非线性的影响.

PACC: 7320; 4265J

## 1 引 言

随着尺寸减小, 半导体纳米微粒表现出许多新异的光学特性, 作为可能应用的新型光电子材料而倍受注目, 如对 CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>, SnO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZnO 等纳米微粒光学性质的研究已有许多报道<sup>[1-4]</sup>. 由于纳米微粒具有较大的比表面积, 在微粒表面存在大量的原子或离子空位, 表现出较大的表面活性, 对外界环境非常敏感, 因此通过改变微粒周围的环境, 微粒的光学性质将会有较大的变化. 在共振区域, 表面修饰对纳米微粒非线性光学特性影响已有许多报道<sup>[5]</sup>, 但他们大都采用简并四波混频方法, 测试系统较复杂, 需要繁杂的数学计算, 较大的误差不可避免. 另外, 在共振区域由于有较强的线性吸收, 热效应的影响及信号损失也不可避免, 在实际应用中有很局限性. 在透明区域(入射光子能量  $h\nu$  小于吸收带边  $E_g$ ), 纳米材料的三阶非线性研究也日趋活跃<sup>[6,7]</sup>. 据我们所知, 在透明区域 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒非线性光学特性的研究目前还未见报道.

本文利用调 Q Nd:YAG 激光器发出的波长为 0.53  $\mu\text{m}$ (约 2.34 eV)、脉冲宽度为 18 ns 激光作激发光源, 采用文献[8]提出的 Z 扫描技术, 测量了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒水溶胶和具有表面包覆的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米微粒甲苯溶胶的非线性折射率  $\gamma$  和双光子吸收系数  $\beta$  等, 并对实验结果进行了分析和解释.

\*国家自然科学基金(批准号:59572018)、河南省自然科学基金项目(批准号:98405)和河南省杰出青年科学基金(批准号:9807)资助的课题.

## 2 实 验

### 2.1 $\text{In}_2\text{O}_3$ 纳米微粒制备

$\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒溶胶样品是采用水解法制备的. 具体过程为: 将  $\text{InCl}_3$  溶液滴入去离子的沸水中, 经充分水解, 便可得到不同浓度的  $\text{In}_2\text{O}_3$  水溶胶. 当向  $\text{In}_2\text{O}_3$  水溶胶中加入适量的表面活性剂——硬脂酸(ST)溶液后, 样品发生絮凝, 充分水解后, 用甲苯萃取此絮凝的混合液, 即可得到透明的  $\text{In}_2\text{O}_3$  甲苯有机溶胶. 此时,  $\text{In}_2\text{O}_3$  微晶表面包覆一层介电常数较小的表面活性剂 ST 分子. 微粒的尺寸通过调节水解温度 and 浓度比  $[\text{InCl}_3]/[\text{ST}]$  控制. 本研究中水解温度为  $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

图 1(a)和(b)为表面修饰  $\text{In}_2\text{O}_3$  溶胶的透射电子显微镜(TEM)照片和电子衍射图, 从中可以看出微粒均匀分布, 无集聚现象出现. 通过小角率 X 射线衍射实验, 利用 Scherrer 方程<sup>[9]</sup>得到两种样品的尺寸均为  $5.0 \pm 0.3 \text{ nm}$ . 为便于比较研究, 两种溶胶中  $\text{In}^{3+}$  浓度配制相同. 图 2 为上述两种溶胶样品的吸收光谱, 对应的吸收带边分别为  $340 \text{ nm}$ (约  $3.7 \text{ eV}$ )和  $500 \text{ nm}$ (约  $2.5 \text{ eV}$ ). 测量均在室温下进行.

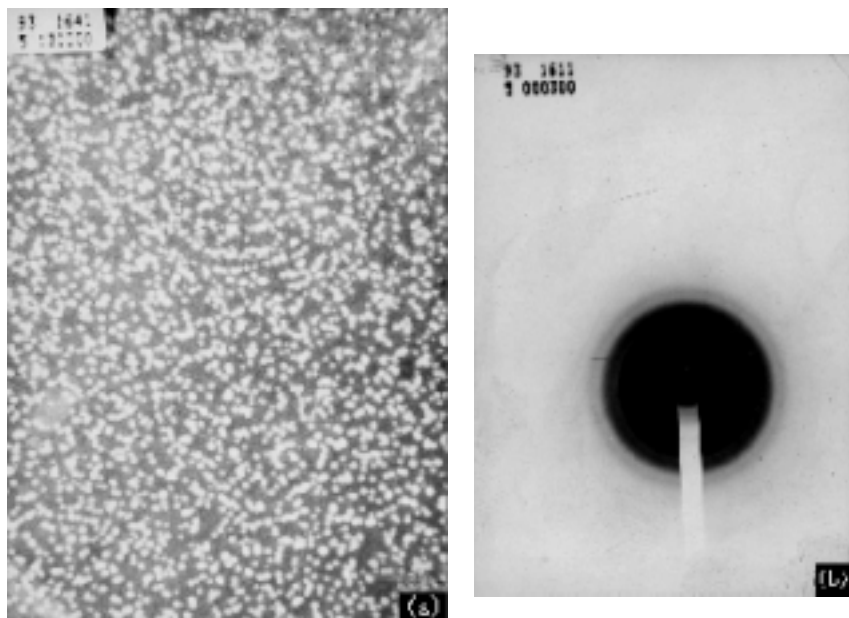


图 1 (a) 表面修饰  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒的透射电子显微镜照片( $\times 10^5$ )和(b) 电子衍射图

### 2.2 非线性测量

$\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒两种溶胶样品的非线性光学特性是采用 Z 扫描技术研究的<sup>[8]</sup>. 实验装置如图 3 所示. 本实验所用光源为调 Q Nd:YAG 激光器, 激光波长为  $0.53 \mu\text{m}$ , 脉冲宽度为  $18 \text{ ns}$ , 为避免连续脉冲的热积累, 重复频率确定为  $1 \text{ Hz}$ . 实验中所用样品池厚度为  $2.0 \text{ mm}$  有关实验的详细描述请参见文献<sup>[8, 10]</sup>. 非线性折射率  $\gamma$  的大小和符号可由下

述理论公式得到<sup>[8]</sup>,

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

$$\Delta \Phi_0 = k\gamma L_{\text{eff}} I_0, \quad (2)$$

式中  $\Delta \Phi_0$  为非线性相移,  $\Delta T_{pv}$  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 ( $\alpha$  为样品的线性吸收系数,  $L$  为样品池的厚度),  $k = 2\pi/\lambda$  为光在真空中的传播常数.

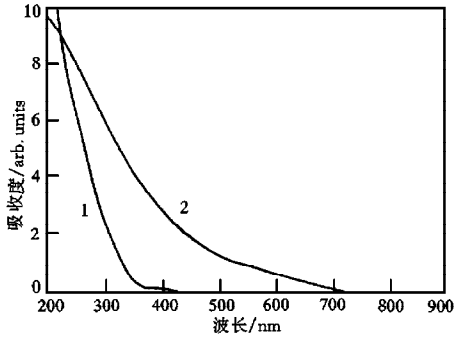


图2 两种样品的吸收光谱 曲线1对应于裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒水溶胶, 曲线2对应于表面修饰  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒有机溶胶

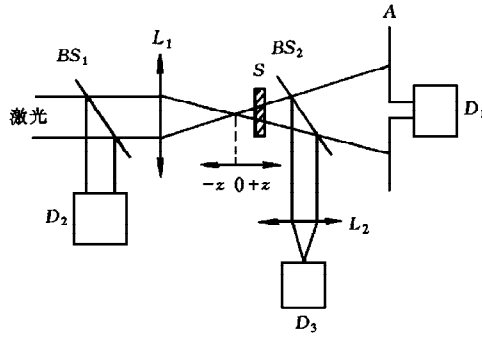


图3 Z扫描实验装置图 S 样品, D 探测器, L 透镜, A 光阑, BS 分束器

双光子吸收系数(2PA)  $\beta$  可由无孔扫描时归一化透过率  $T(z) - z$  关系得到<sup>[8]</sup>

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

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

已知  $\gamma$  和  $\beta$  与三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的实部与虚部关系为<sup>[8]</sup>

$$\text{Re} \chi^{(3)} = 2 n_0^2 \epsilon_0 c \gamma, \quad (4)$$

$$\text{Im} \chi^{(3)} = \beta \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{\omega}, \quad (5)$$

式中  $n_0$  为材料的线性折射率,  $\epsilon_0$  为真空中介电常数,  $c$  为光在真空中传播常数,  $\omega$  为激光的圆频率.

已知  $\text{Re} \chi^{(3)}$  和  $\text{Im} \chi^{(3)}$  的值, 非线性材料的三阶非线性极化系数的绝对值便可通过下式得到,

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(\text{Re} \chi^{(3)})^2 + (\text{Im} \chi^{(3)})^2}. \quad (6)$$

利用上述(1)–(6)式, 结合 Z 扫描实验数据, 即可得到有关非线性参数.

### 3 结果与讨论

图4和图5分别为  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒水溶胶和具有表面覆盖有机溶胶样品的 Z 扫描结

果. 从图 3 和图 4 可得到下列结论: (1) 两种溶胶样品的归一化透过率曲线先峰后谷, 表明  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒为自散焦介质. (2) 表面修饰的  $\text{In}_2\text{O}_3$  微粒有机溶胶样品的  $T(z)-z$  曲线谷明显大于峰, 表明有非线性吸收存在; 裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  微粒水溶胶样品的  $T(z)-z$  曲线峰谷对称, 表明无非线性吸收存在.

对包覆  $\text{In}_2\text{O}_3$  微粒有机溶胶样品, 由于吸收带边  $E_g$  满足下列双光子吸收条件<sup>[8]</sup>:  $1/2 E_g < h\omega < E_g$  ( $1.25 \text{ eV} < 2.34 \text{ eV} < 2.5 \text{ eV}$ ), 这里  $h\omega$  为入射激光能量, 因此图 5 (b) 所示的非线性吸收主要为双光子吸收. 但对裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  微粒水溶胶样品, 上述双光子吸收能量条件不满足, 因而在实验中没有观察到双光子吸收. 图 4 中对称的 Z 扫描结果也表明, 高阶非线性吸收如多光子吸收和自由载流子吸收等均不存在.

利用图 4 和图 5 及 (1) — (6) 式, 得到  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒水溶胶样品和有机溶胶样品的非线性折射率  $\gamma$  和双光子吸收系数  $\beta$ , 如表 1 所列. 测试系统利用  $\text{CS}_2$  标准液进行校准, 误差主要来自于激光能量的起伏. 为了便于比较, 体相  $\text{In}_2\text{O}_3$  的非线性参数<sup>[11]</sup> 也一并列于表 1.

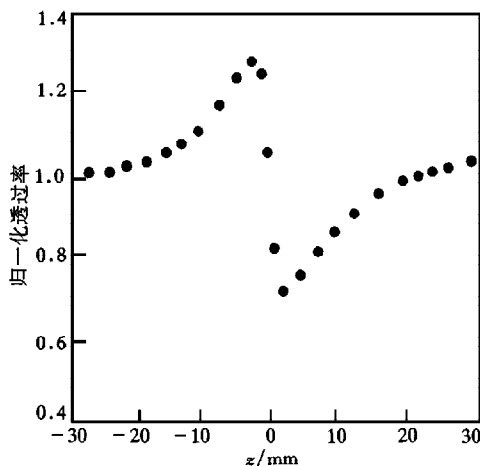


图 4 裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒水溶胶样品的 Z 扫描图  
●为实验测量值.  $I_0 = 15 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ,  $S = 0.4$

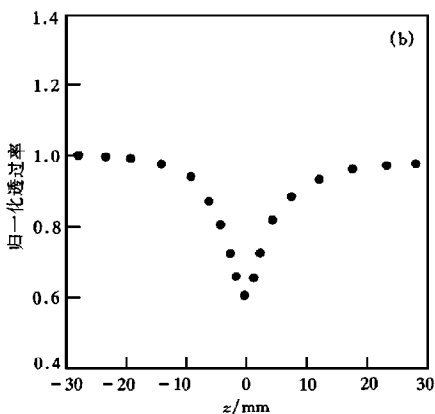
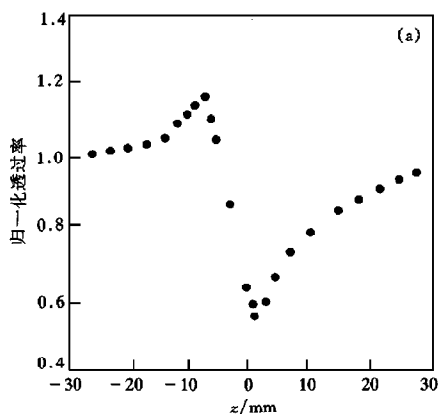


图 5 表面修饰  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒有机溶胶样品的 Z 扫描图 ●为实验测量值.  $I_0 = 15 \text{ GW}/\text{cm}^2$ .  
(a) 对应于  $S = 0.4$ , (b) 对应于  $S = 1$

在实验中我们分别测量了水、ST 和甲苯的三阶非线性极化系数, 其值均小于  $1 \times 10^{-13} \text{ esu}$ , 远小于  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒的水溶胶样品和有机溶胶样品的  $\chi^{(3)}$  值, 可见它们对实验中所测的 Z 扫描数据贡献很小.

表 1 表明, 表面包覆  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒的有机溶胶样品的三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  比裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  微粒水溶胶样品增大一个量级, 比体相材料增大二个量级.

从  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒溶胶样品吸收光谱(图 1)也可以看出, 在  $0.53 \mu\text{m}$  波长处, 裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒的水溶胶样品的线性吸收系数  $\alpha$  等于零, 即是透明的, 说明激子的增强效应可忽略不计. 对于表面修饰  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒的有机溶胶样品,

由于表面活性剂与纳米微粒的强相互作用, 在微粒能隙中形成新的能级<sup>[12]</sup>, 导致长的吸收拖尾. 因此在  $0.53 \mu\text{m}$  光的作用下, 激子效应可忽略. 为了排除热效应, 测量点的实验间隔为 1 s. 下面的分析将表明,  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒的非线性增强效应主要来自表面偶极效应.

对于半导体纳米粒子, 三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  可表示为<sup>[7]</sup>:

$$\chi^{(3)} = \frac{|P_1|^4 \Gamma_{n \rightarrow T} \Gamma}{\hbar^3 \Gamma_{T \rightarrow g} (\Omega - \omega - i\Gamma)} + \frac{|P_{TM}|^2 |P_1|_2 \Gamma_{n \rightarrow T} \Gamma}{\hbar^3 \Gamma_{T \rightarrow g} \gamma_T [(\Omega - \omega)^2 + \Gamma^2] (\Omega - \omega^{MT} + i\Gamma)}, \quad (7)$$

式中  $\Gamma = \gamma_T + \gamma'_T$  为横向弛豫速率,  $\gamma'_T$  为相位弛豫速率,  $2\gamma$  为子衰减速率,  $M$  为较高的表面激发态,  $\Gamma_{n \rightarrow T}$  为从单激子态到表面俘获态

$T$  的纵向衰减速率,  $\Gamma_{MT}$  和  $P_{MT}$  分别为  $T$  和  $M$  态之间的横向弛豫速率和偶极矩,  $P_1$  为介观偶极矩. 对于  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒, 由于表面态的衰减时间较长, 因此存在很多由激发诱导产生的大量俘获电子, 且这些俘获电子可被激发到较高的表面态<sup>[5]</sup>. 这些过程对三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  有贡献, 其增强因子为  $\Gamma_{n \rightarrow T} / \Gamma_{T \rightarrow g}$ , 如方程(7)中的第一项和第二项所示. 利用  $\text{N}_2$  激光-BOXCAR 系统测得  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒水溶胶样品和有机溶胶样品表面态弛豫时间分别为 2 和 30 ns, 它们激发态弛豫时间约为  $10^{-12}$  ps<sup>[13]</sup>. 于是它们的增强因子分别为  $\Gamma_{n \rightarrow T} / \Gamma_{T \rightarrow g} \sim 10^3, 10^4$ , 即当  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒表面修

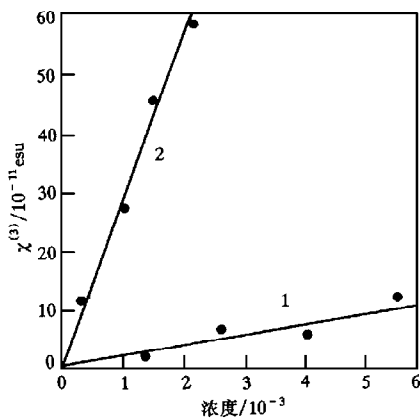


图 6 非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  随浓度变化关系图 曲线 1 对应于裸  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒不溶胶样品, 曲线 2 对应于表面修饰  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒有机溶胶样品

饰时  $\chi^{(3)}$  增大一个量级, 与实验结果一致.

图 6 给出了两种样品的  $\chi^{(3)}$  随浓度变化关系图, 可见它们是一种线性关系. 假设  $\text{In}_2\text{O}_3$  粒子在两种溶胶中处于单分散状态(图 1(a)所示的 TEM 照片表明这种假设是合理的), 按文献[10]的理论, 溶液的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  与溶液浓度关系为

$$\chi^{(3)} = N_A C L_0 \gamma_s \propto C, \quad (8)$$

式中  $L_0 = [(n^2 + 2)/3]^4$  为局域场因子,  $N_A$  为阿伏加德罗常数,  $\gamma_s$  为溶液的三阶超极化

率,  $C$  为溶液浓度. 图 6 所示的结果与 (8) 式理论描述一致, 表明增大溶液浓度是提高溶液非线性极化率的有效途径之一.

综上所述, 利用  $Z$  扫描技术可方便地测出  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒水溶胶样品和有机溶胶样品非线性折射率  $\gamma$  和双光子吸收系数  $\beta$  等光学参数. 表面修饰产生的偶极效应使得包覆  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒有机溶胶样品的三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  比体相  $\text{In}_2\text{O}_3$  增大近两个量级. 在实验中还观察到, 表面偶极效应导致  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒有机溶胶样品吸收带边红移. 这些研究为开发  $\text{In}_2\text{O}_3$  纳米微粒在光开关和可见光波段光束限制器上的应用提供了有价值的实验数据.

- [1] L. Belleguie, L. Banyai, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4498.
- [2] Y. Wang, *Acc. Chem. Res.*, **24**(1991), 133.
- [3] E. Hanamura, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 1273.
- [4] H. Hosono, Y. L. Lee, T. Takashi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2747.
- [5] B. L. Yu, C. S. Zhu, F. X. Gan, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 4532.
- [6] D. Cotter, M. G. Burt, R. J. Manning, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1992), 1200.
- [7] B. L. Yu, C. S. Zhu, F. X. Gan, *et al.*, *Opt. Mater.*, **7**(1997), 103.
- [8] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, *et al.*, *IEEE J Quantum Electron*, **26**(1990), 760.
- [9] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd ed. (Spring-Verlag, New York, 1974) p. 390—410.
- [10] Yu Bao-long, Zhu Cong-shan, Gan Fu-xi, *et al.*, *Acta Optica Sinica*, **17**(1997), 423 (in Chinese).
- [11] N. Wenjiang, *Advanced Mater.*, **5**(1993), 520.
- [12] Wu Xiao-chun, Tang Guo-qing, Zou Bing-suo, *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **41**(1996), 14(in Chinese).
- [13] B. L. Yu, Ph. D. Thesis (Nankai University, Tianjin, 1995) (in Chinese).

## NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF $\text{In}_2\text{O}_3$ NANOPARTICLES \*

YU BAO-LONG BU HONG-JIAN

(Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001)

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

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

ZHU CONG-SHAN GAN FU-XI

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

(Received 9 April 1998; revised manuscript received 1 June 1998)

### ABSTRACT

The nonlinear optical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles coated by a layer of organic molecules (DBS) in toluene sol and bare  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles in hydrosol have been studied in the transparency region by the  $Z$ -scan technique. It was found that the surface modification can enhance nonlinear response of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles. The influences of pole effect resulting from surface modification on the optical nonlinearities of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanoparticles were also investigated.

PACC: 7320; 4265J

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China under (Grant No. 59572018), and by the Natural Science Foundation of Henan Province (Grant No. 98405) and by the Outstanding Young Foundation of Henan Province (Grant No. 9807).