

文章编号: 0258-7025(2005)02-0188-04

AgO_x 型超分辨近场结构的非线性 光学特性研究

王 沛¹, 鲁拥华¹, 唐 麟¹, 章江英¹, 明 海¹, 何符汉², 张勋豪², 蔡定平²

(¹ 中国科学技术大学物理系, 安徽 合肥 230026; ² 台湾大学物理系, 台北 10617)

摘要 采用共焦 Z 扫描系统, 以 $\lambda = 532$ nm, 脉冲宽度 0.7 ns, 重复频率 15.79 kHz 的脉冲半导体激光器作为入射光源, 研究了 AgO_x 超分辨近场结构 (SuperRENS) 薄膜样品的非线性光学性质, 实验获得了其三阶非线性折射率系数随入射光功率的变化曲线, 并与 Au, Ag 薄膜作了比较, 讨论了光致非线性变化过程。结果表明, 在聚焦激光作用下, AgO_x 超分辨近场结构薄膜样品存在一相变点, 即解析出纳米 Ag 颗粒, 满足了产生局域表面等离子体的激发和增强效应的条件。

关键词 非线性光学; 超分辨近场结构; Z 扫描; AgO_x 薄膜

中图分类号 O 437 文献标识码 A

Investigation on Nonlinear Optical Properties of AgO_x-Type Super-Resolution Near-Field Structure

WANG Pei¹, LU Yong-hua¹, TANG Lin¹, ZHANG Jiang-ying¹, MING Hai¹,
HO Fu-han², CHANG Hsun-hao², TSAI Ding-ping²

(¹ Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)
² Department of Physics, University of Taiwan, Taipei 10617, China

Abstract The nonlinear optical properties of the AgO_x-type super-resolution near-field structure (SuperRENS) films were studied using confocal Z-scan technique with 0.7 ns, 532 nm laser pulses. Nonlinear refractive indexes at different laser power were obtained through close-aperture Z-scan and compared with the measured results of Au film and Ag film. The mechanisms of this change due to the photochemical reaction, thermal effects and optical response were discussed. The experimental results show that heat by laser illumination causes a phase transition, so results in the enhancement of the localized surface plasmon of dissociated Ag nanoparticles.

Key words nonlinear optics; AgO_x super-resolution near-field structure; Z-scan; AgO_x film

1 引 言

超分辨近场结构 (SuperRENS) 是 1998 年由日本的 J. Tominaga 教授研究小组提出的, 他们首先报道了利用一种多层膜结构 (Polycarbonate (0.6 mm)/SiN (170 nm)/Sb (15 nm)/SiN (20 nm)/GeSbTe (15 nm)/SiN (20 nm)) 即超分辨近场结构来实现超衍射分辨率极限的光存储实验结果: 用

686 nm 激光在恒线速度 2.0 m/s 的条件下可以读出 90 nm 的记录点, 载噪比大于 10 dB^[1]。此外, 该小组还提出并实验上证实了 SiO₂-ZnS/AgO_x/SiO₂-ZnS/GeSbTe/SiO₂-ZnS 也同样具有超衍射分辨率的光存储能力^[2], 即出现了所谓透射型 (Sb 型) 和散射型 (AgO_x 型) 超分辨近场结构。超分辨近场结构是一种利用近场光学原理进行高密度光学存储或纳米尺度光刻的简洁而有效的方法。超分辨近场

收稿日期: 2003-08-18; 收到修改稿日期: 2003-11-24

基金项目: 国家自然科学基金 (90206002), 国家 863 计划 (2002AA313030) 和安徽省自然科学基金 (03046204) 资助项目。

作者简介: 王 沛 (1971—), 男, 安徽砀山人, 中国科学技术大学物理系副教授, 博士, 主要从事非线性光学、近场光学、高密度光存储等方面的研究。E-mail: wangpei@ustc.edu.cn

结构的方法是将以光纤探针为记录方式的近场光学记录技术中的具有纳米量级光学孔径或散射中心的光纤探针部分,以及控制光纤探针与样品表面维持在近场范围内的方法,全部由一层纳米量级的非线性光学薄膜及电介质保护层所取代。从超分辨近场结构的结构和原理可以看出非线性夹层的特性在其中具有重要的作用。针对不同类型的超分辨近场结构台湾大学的蔡定平教授研究小组、日本的 Tominaga 小组和中国科学技术大学实验小组等从不同的方面进行了研究,已发表了一些研究成果^[3~10]。研究表明超分辨近场结构的性能与非线性夹层的非线性光学行为有关而且表面等离子局域场增强效应在其中具有重要的影响。本文利用共焦 Z 扫描技术,用脉冲激光作为入射光源,对 $\text{SiO}_2\text{-ZnS}/\text{AgO}_x/\text{SiO}_2\text{-ZnS}$ 薄膜的非线性光学性质进行了研究,并与 Au, Ag 薄膜的实验结果作比较,讨论了其光致非线性变化过程。

2 实验装置及原理

2.1 样品制备及实验装置

实验研究的多层膜样品 $\text{Glass}/\text{ZnS-SiO}_2$ (130 nm)/ AgO_x (15 nm)/ ZnS-SiO_2 (20 nm) 是通过射频溅射制成的。其中 15 nm 的 AgO_x 层是在 Ar 和 O_2 的混合气氛中溅射而成的,Ar 和 O_2 的摩尔比是 1:1。实验中作为对比使用的 Au 薄膜(Glass/Au (20 nm))和 Ag 薄膜($\text{Glass}/\text{ZnS-SiO}_2$ (130 nm)/ Ag (15 nm)/ ZnS-SiO_2 (20 nm))也都使用相同的溅射方法制备。

实验以脉冲半导体激光(TEM_{00} , $\lambda = 532$ nm, 脉冲宽度 0.7 ns, 重复频率 15.79 kHz)作为入射光源,利用中性衰减器改变激光入射功率。照明物镜的数值孔径为 0.55,和收集透镜构成共焦结构。样品在聚焦光点处作一维移动,每次移动的间距为 1 μm ,移动方向与激光入射方向一致,激光先经由膜层再经过载玻片至收光透镜。实验过程只单纯改变入射光功率大小,从 10~100 μW 间隔 10 μW 作相同步骤的扫描。实验中同时测量开孔与闭孔的透过率。

2.2 Z-扫描原理

Z-扫描方法是由 M. Sheik-Bathae 等于 1990 年提出的一种用单光束测量材料的非线性特性的简洁、灵敏的测量方法^[11]。它可以分别测出材料的非线性吸收系数和非线性折射率,并且可以通过扫描

曲线的形状判断出非线性折射率的符号。

对于闭孔测量透射率的 Z-扫描曲线,正的非线性折射率(γ)将形成先谷后峰的曲线,负的非线性折射率将形成先峰后谷的曲线。而且从 Z-扫描曲线的峰谷透射率差 ΔT_{pv} 即可得出三阶非线性折射率 γ ^[11]

$$\gamma = \frac{\Delta T_{pv}}{0.406(1-S)^{0.25} \cdot k \cdot L_{\text{eff}} \cdot I_0} \quad (1)$$

其中, S 为闭孔的透过率, $k = 2\pi/\lambda$, $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha})/\alpha$ 为样品薄膜的有效厚度(α 为材料的线性吸收系数), I_0 为入射光强。

3 AgO_x 薄膜的非线性光学特性讨论

3.1 AgO_x 薄膜的非线性光学特性

图 1 是不同入射功率下闭孔 Z-扫描透过率的实验结果。可以看出 AgO_x 的闭孔透过率曲线为先峰后谷,表明此结构的非线性折射系数为负的表现(自散焦)。为求出非线性折射系数,把闭孔的数据点一一对应除以开孔的数据点得透过率曲线,然后再用理论公式(1)作数值拟合,即可得到非线性折射系数的数值。图 2 为 AgO_x 薄膜在入射光平均功率

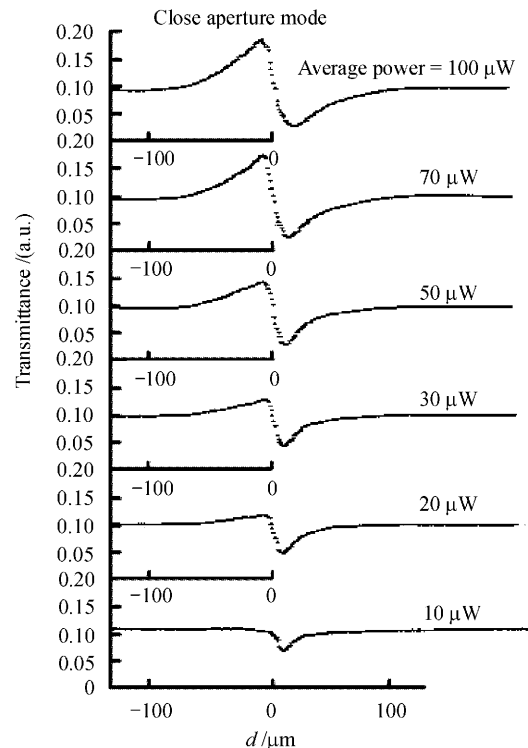


图 1 AgO_x 超分辨近场结构在不同脉冲激光功率作用下的闭孔透过率曲线

Fig. 1 Closed-aperture Z-scan transmittance of the AgO_x -SuperRENS at different laser power

20 μW 的归一化闭孔的透过率曲线、拟合曲线及拟合得到的非线性折射系数。此时, AgO_x 的非线性折射系数是一负数值 $\gamma = -4.94 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{W}$, 这代表 AgO_x 薄膜在焦点处前后会表现出类发散透镜(自散焦)的特性。 AgO_x 薄膜在脉冲激光作用下, 具有负的(自散焦)非线性折射率现象, 这表明该薄膜是非金属性的, 因为金属性质材料(纳米 Ag 颗粒)的非线性折射系数, 一般皆为正值, 通常只有在热积累影响下才会有负数非线性折射率(γ)出现^[12]。

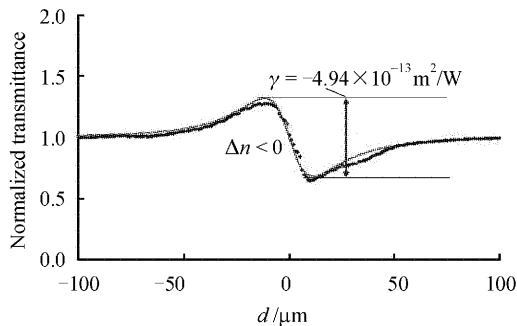


图 2 AgO_x 超分辨近场结构在平均功率为 20 μW 脉冲激光作用下的归一化闭孔透过率曲线及拟合结果

Fig. 2 Normalized closed-aperture Z-scan transmittance of the AgO_x -SuperRENS and the theoretical fitting result at laser power 20 μW

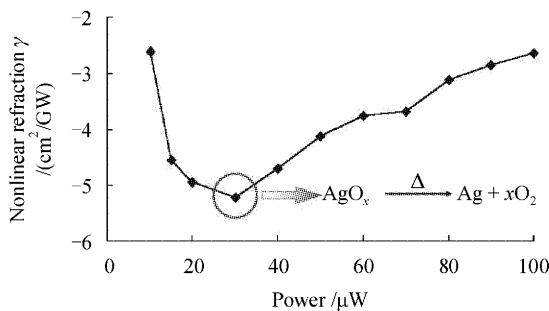
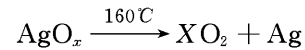


图 3 AgO_x 超分辨近场结构在不同入射功率下的非线性折射系数变化曲线

Fig. 3 Nonlinear refractive indexes of AgO_x -SuperRENS at different laser power

图 3 为 AgO_x 在不同的入射功率下的非线性变化图。由该图可知 AgO_x 在不同入射功率下的非线性系数皆为负数, 但在入射平均功率 30 μW 时有一明显的相变化点, 对此现象, 我们认为在低于平均功率 30 μW 下的薄膜性质, 都还是属于 AgO_x 结构, 而 AgO_x 的非线性折射系数本身就是负值^[12]。随着激光功率的增加, AgO_x 薄膜受热积累效应的影响, 当样品的局部温度超过 160 $^\circ\text{C}$ 时便会分解成 Ag 和 O_2 ^[9,10,13]



所以在 30 μW 前的趋势是向下走, 而当入射功率由 30 μW 渐渐增大, AgO_x 薄膜有足够的能量可以析出 Ag 颗粒, 且数目随着功率增大而越来越多, 所以其金属性质为正的线性折射率也渐渐明显, 因此在入射功率大于 30 μW 时, 其非线性折射率随功率的变化曲线是上升的。但热效应的影响还是存在, 因引起非线性折射率产生的各种效应中, 以热效应的影响最为剧烈, 远大于其他的非线性效应。虽然 Ag 颗粒已被析出, 从图形也可看出趋势有反负为正的, 但 Ag 颗粒的金属特性还是无法抵抗热效应的影响, 其非线性系数皆为负数。从以上实验结果分析, 我们认为 30 μW 为 AgO_x 薄膜析出 Ag 颗粒的相变化点。

3.2 与 Au 膜及 Ag 膜的比较

为进一步了解 AgO_x 的非线性变化过程, 我们在同一实验系统上, 相同的实验条件下, 比较 AgO_x 超分辨近场结构薄膜与 Au 膜, Ag 膜的非线性光学特性。为此将同时研究下列样品: Glass/Au (20 nm); Glass/ZnS-SiO₂ (130 nm)/ AgO_x (15 nm)/ ZnS-SiO₂ (20 nm); Glass/ZnS-SiO₂ (130 nm)/Ag (15 nm)/ZnS-SiO₂ (20 nm)。Ag 膜结构是为了与 AgO_x 作明确的对比, 且 Ag 膜直接暴露于空气中, 很容易产生氧化的现象, 故同样将其做成有保护层的夹心结构, Au, Ag 等贵金属一般具有相同的光学性质, 不易氧化, 所以用 Au 膜作比较。

图 4 为三种样品的非线性折射率在不同入射功率下的变化曲线, 可看出 Au 膜的非线性系数在不同的入射功率作用下的曲线皆为正值, 而随着入射功率的加大, 热积累效应使 Au 膜的非线性折射系数逐渐减弱。相对于 Au 膜来讲, Ag 膜在低功率 10 μW 的非线性折射系数亦为一正值, 但在功率 20

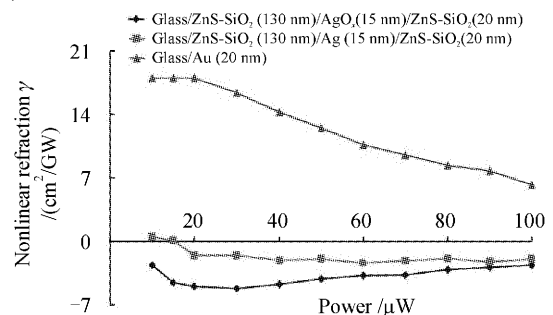


图 4 在不同脉冲激光功率作用下, AgO_x 超分辨近场结构薄膜, Au 膜及 Ag 膜的非线性折射系数变化曲线
Fig. 4 Nonlinear refractive indexes of AgO_x -SuperRENS, Au film and Ag film at different laser power

μW 时,其非线性系数很明显地由正转为负(如图 4),功率加大,则趋于稳定。此现象说明 Ag 膜的非线性折射系数确实为一正数,如同一般金属物质的非线性折射系数一样,但在 $20 \mu\text{W}$ 以上的非线性折射系数却受到热积累效应的作用,产生正负交替,Ag 膜为纯 Ag 结构,并不像 AgO_x 还会有热分解的作用产生,所以在功率 $20 \mu\text{W}$ 以上的非线性系数变化趋于稳定,而 AgO_x 的非线性系数在功率 $30 \mu\text{W}$ 以上之所以会有上升的趋势,则是由于光功率密度的增加使 AgO_x 热分解析出大量具有正的非线性系数的 Ag 颗粒。而只有解析出纳米颗粒 Ag(其介电常数具有较大负的实部和较小虚部),才具有很强的局域场效应和等离子体激元共振效应,这样使得 AgO_x 型超分辨近场结构具有较强的非线性增强效应和超衍射分辨极限的分辨率。

4 结 论

利用共焦 Z-扫描技术研究了 AgO_x 型超分辨近场结构的非线性层($\text{ZnS-SiO}_2(130 \text{ nm})/\text{AgO}_x(15 \text{ nm})/\text{ZnS-SiO}_2(20 \text{ nm})$)的三阶非线性特性,着重研究了非线性折射率的变化情况。对比研究 Au 和 Ag 膜的三阶非线性折射率可知, $30 \mu\text{W}$ 为 AgO_x 薄膜析出 Ag 颗粒的相变化点,只有解析出纳米颗粒 Ag,才具有很强的局域场效应和等离子体激元共振效应,这样使得 AgO_x 型超分辨近场结构具有较强超衍射分辨极限的信噪比。超分辨近场结构在读出时,读出激光功率存在一个最小的读出阈值。这与文献[2]的实验结果是一致的。

参 考 文 献

- 1 J. Tominaga, T. Nakano, N. Atoda. An approach for recording and readout beyond the diffraction limit with an Sb thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(15):2078~2080
- 2 H. Fuji, J. Tominaga, Liqiu Men *et al.*. A near-field recording and readout technology using a metallic probe in an optical disk [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(Part 1, 2B):980~981
- 3 T. Fukaya, J. Tominaga, T. Nakano *et al.*. Optical switching property of a light-induced pinhole in antimony thin film [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(20):3114~3116
- 4 T. Fukaya, D. Buchel, S. Shinbori *et al.*. Micro-optical nonlinearity of a silver oxide layer [J]. *J. Appl. Phys.*, 2001, **89**(11):6139~6144
- 5 D. P. Tsai, W. C. Lin. Probing the near fields of the super-resolution near-field optical structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**(10):1413~1415
- 6 F. H. Ho, W. Y. Lin, H. H. Chang *et al.*. Nonlinear optical absorption in the AgO_x -type super-resolution near-field structure [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**(Part 1, 6A):134~135
- 7 W. C. Liu, C. Y. Wen, K. H. Chen *et al.*. Near-field images of the AgO_x -type super-resolution near-field structure [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(6):685~687
- 8 Yang Guo, Hai Ming, Lin Tang *et al.*. The size effect in the AgO_x -type super-resolution near-field structure [J]. *Opt. Commun.*, 2002, **212**:7~10
- 9 Yang Guo, Hai Ming, Lin Tang *et al.*. Investigation on the mechanism of AgO_x film super resolution near-field structure [J]. *Optik*, 2002, **113**(7):322~324
- 10 Xiong Caoshui, Xiong Yonghong, Zhao Tianpeng *et al.*. An approach for optical switching property and mechanism of AgO_x thin film [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(5):436~438
熊曹水,熊永红,赵天鹏等. AgO_x 薄膜的光开关特性和机理研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(5):436~438
- 11 M. Sheik-Bathae, A. A. Said, T. H. Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam [J]. *IEEE J. Quantum Electron.*, 1990, **26**(4):760~769
- 12 D. H. Osborne, Jr., R. F. Haglund, Jr., F. Gonella *et al.*. Laser-induced sign reversal of the nonlinear reflective index of Ag nanoclusters in soda-time glass [J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **66**:517~521
- 13 J. Tominaga, H. Fuji, A. Sato *et al.*. The characteristic and the potential of super resolution near-field structure [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**(Part 1, 2B):957~961