

# $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 纳米复合材料的非线性光学性质\*

梁志坚 顾玉宗 唐福龙 干福熹

余保龙 毛艳丽 尹国盛

(中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800) (河南大学物理系, 开封 475001)

**摘 要** 利用单光束 Z 扫描技术, 在波长为  $1.064 \mu\text{m}$ 、脉宽为  $38 \text{ ps}$  条件下测定了不同热处理条件下表面包覆纳米  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  掺杂有机改性硅酸盐材料的三阶光学非线性。结果发现室温下自然干燥的样品和在  $\text{N}_2$  气氛下  $150^\circ\text{C}$  加热处理 2 小时后的样品的三阶光学非线性极化系数分别为  $5.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$  和  $3.7 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。后者的三阶光学非线性极化系数比前者几乎大一个数量级。显然, 适当的热处理能增强样品的三阶光学非线性。对此现象进行了分析和讨论。

**关键词** 三阶光学非线性, Z 扫描, 表面包覆  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米粒子, 有机改性硅酸盐。

## 1 引 言

1983 年 Jain 和 Lind 在市售的半导体微晶掺杂玻璃中发现了半导体纳米材料具有大的三阶光学非线性和快速的时间响应。从此半导体纳米材料作为一种新的非线性光学材料引起了人们的极大关注。由于量子尺寸效应的影响, 这种半导体纳米材料的非线性效应较体相材料明显增强<sup>[1]</sup>。采用在半导体粒子表面包覆一层表面活性剂, 可以阻止微粒之间的聚集, 得到粒径小、分布窄和较稳定的纳米材料。另外, 由于表面包覆一层极性强的表面活性剂, 在粒子表面形成的界面偶极场, 可以进一步增强其非线性<sup>[2~5]</sup>。从实际应用的角度看, 将这种表面包覆的半导体纳米粒子分散到一固体基质中制成固体材料具有重要的意义。溶胶-凝胶方法是制备这种材料的一种有效方法<sup>[6]</sup>。由于它的低温过程、高纯度、高均匀性、能有效控制半导体粒子的粒径及浓度等优点, 因而被广泛地采用。

吴晓春、陈文驹等研究了热处理对表面包覆纳米  $\text{InO}_3$  有机溶胶三阶光学非线性的影响, 结果发现热处理将增强表面包覆层与纳米粒子的相互作用, 可以进一步增强其非线性<sup>[7]</sup>。我们也发现热处理对表面包覆纳米  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  掺杂有机改性硅酸盐材料的三阶光学非线性有一定的影响, 本文利用 Z 扫描技术研究了不同热处理条件对这种材料的三阶非线性的影响。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

首先采用胶体化学的方法制备表面包覆十二烷基苯磺酸钠(DBS)的  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米粒子<sup>[3]</sup>。

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59702002)。

收稿日期: 1999-04-28; 收到修改稿日期: 1999-10-18

在搅拌下将 0.01 mol/L、100 mL 的硝酸铋水溶液加入 0.02 mol/L、50 mL 的十二烷基苯磺酸钠(DBS)的甲苯溶液中,搅拌半小时后,慢慢滴入 0.05 mol/L、15 mL 的硫化钠水溶液,继续搅拌半小时后,让其静置分层,分出有机相;然后在余下的液体中加入一定量的甲苯,加热萃取三次,将萃取液与上述有机相合并;然后蒸馏,除去水份及多余的有机溶剂甲苯,如有沉淀,可过滤除去,最后得一适当浓度的表面包覆 DBS 的纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 有机溶胶。

第二步制备表面包覆 DBS 的纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 掺杂有机改性硅酸盐材料<sup>[6]</sup>。γ-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷(KH560)和氨基丙基三乙氧基硅烷(KH550)为起始原料。乙二醇乙醚(EGEE)为溶剂,盐酸(HCl)为催化剂。各组份的摩尔比为 KH560·KH550·EGEE·HCl(0.04N) = 0.9·0.1·2·1.5。上述组份水解 2 小时后,将表面包覆 DBS 的纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 有机溶胶加入上述溶胶,搅拌 2 小时后倒入成型模具中。一份在室温下自然干燥后作为 1# 样品,另一份在室温下自然干燥后,再在 N<sub>2</sub> 气氛下 150℃ 加热 2 小时,作为 2# 样品。1# 样品和 2# 样品中 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子理论含量均为 1.0%(重量)。

## 2.2 Z 扫描测量

Z 扫描技术是测量材料三阶非线性的一种简便而灵敏的方法<sup>[8]</sup>。本文利用 Z 扫描技术测量了 1# 样品和 2# 样品的非线性吸收系数和非线性折射率。实验装置如图 1 所示。光源为调 Q Nd·YAG 激光器,波长( $\lambda$ )为 1.064  $\mu\text{m}$ ,脉宽( $\tau$ )为 38 ps,重复频率为 10 Hz,扩束后入射光斑直径( $2w_1$ )为 6 mm,经焦距( $f$ )为 25 cm 的会聚透镜(L<sub>1</sub>)后进入样品。实验中 1# 样品和 2# 样品的厚度均为 0.26 mm。透镜焦点处束腰半径  $w_0$  为 28.2  $\mu\text{m}$  ( $w_0 = \lambda f / \pi w_1$ )。用一分光镜将样品后信号光分为两束,一束光用探测器 D<sub>2</sub> 接收,用来测定样品的非线性吸收,另一束前面放有小孔 A,用探测器 D<sub>3</sub> 接收,用来测定样品的非线性折射率(同时包含非线性吸收)。小孔 A 的线性透过率  $s$  为 0.13。在样品由 L<sub>1</sub> 的焦点左边( $-z$ )向焦点( $z = 0$ )及焦点右边( $+z$ )移动过程中,由探测器 D<sub>2</sub> 和 D<sub>3</sub> 分别记录下样品在不同位置  $z$  处的透过率,从而获得  $T-z$  曲线,即为 Z 扫描曲线。

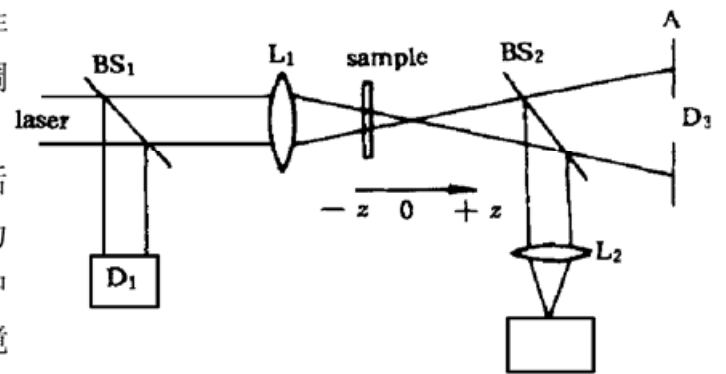


Fig. 1 Experimental setup of Z-scan

## 3 结果和讨论

1# 样品和 2# 样品的吸收光谱如图 2 所示。实线对应 1# 样品,虚线对应 2# 样品。从图中可以看出,2# 样品的吸收带边相对 1# 样品发生红移。根据图 2 和纳米微粒吸收带边与吸收系数的关系式

$$\alpha \hbar \omega = A (\hbar \omega - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

式中  $\alpha$  为线性吸收系数,  $\hbar \omega$  为光子能量,  $E_g$  为表观光学吸收带隙,  $A$  为一常数。以  $(\alpha \hbar \omega)^2$  对  $\hbar \omega$  作图可求得 1# 样品和 2# 样品的表观吸收带隙分别为 2.7 eV 和 2.2 eV。

我们知道,随着粒子半径减小,载流子被限制在一个小尺寸的势阱中,能级发生量子化,有效带隙增大,因而光学吸收带边蓝移,这就是通常所说的量子尺寸效应。另外,随着粒子半径减小,其比表面积增大,微粒的性质将受到表面状态的影响。当在半导体表面修饰某种

介电常数较小的材料(如 DBS)时,在粒子表面形成介电偶极层,产生介电限域效应。介电限域效应使粒子的光吸收带边红移。这时红移和蓝移同时起作用。适当的热处理能增强微粒与表面修饰层的作用,使介电限域效应增强,因而 2# 样品的吸收带边相对 1# 样品发生红移。另外,热处理后纳米粒子的长大也能导致吸收带边发生红移,但在本实验中,采用在半导体粒子表面包覆一层表面活性剂,可以阻止微粒之间的聚集。而且在本实验中热处理温度较低(150°C),因此纳米颗粒长大的可能性不大。因而 2# 样品的吸收带边相对 1# 样品发生红移应归因于介电限域效应增强。

图 3 和图 4 分别表示在波长 1.064  $\mu\text{m}$  条件下 1# 样品的闭孔 Z 扫描曲线和 2# 样品的闭孔、开孔及分离后的 Z 扫描曲线。

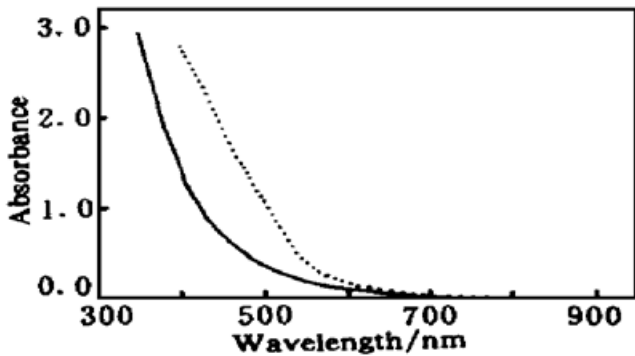


Fig. 2 The absorption spectrum of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles-doped organically modified sol-gels dried at room temperature (real line for sample 1#), and that heated at 150°C for 2 h in a nitrogen atmosphere (dash dot line for sample 2#)

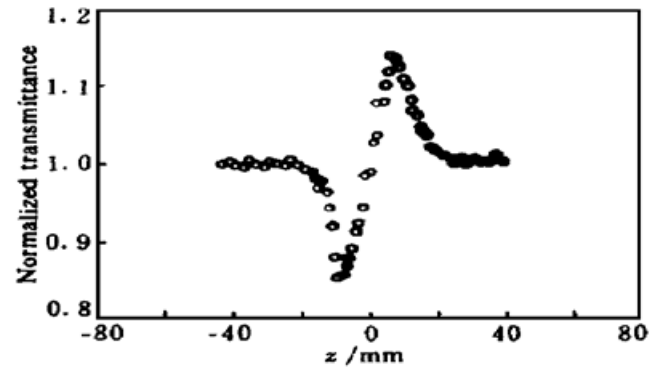


Fig. 3 Closed aperture Z-scan data for  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles doped organically modified sol-gels dried at room temperature

从图 3 可以看出,在闭孔 ( $s = 0.13$ ) 情况下,归一化透率先出现谷后出现峰,表明材料的非线性折射率  $n_2$  为正,是自聚焦介质。另外,曲线的峰谷对称,表明材料不存在非线性吸收。

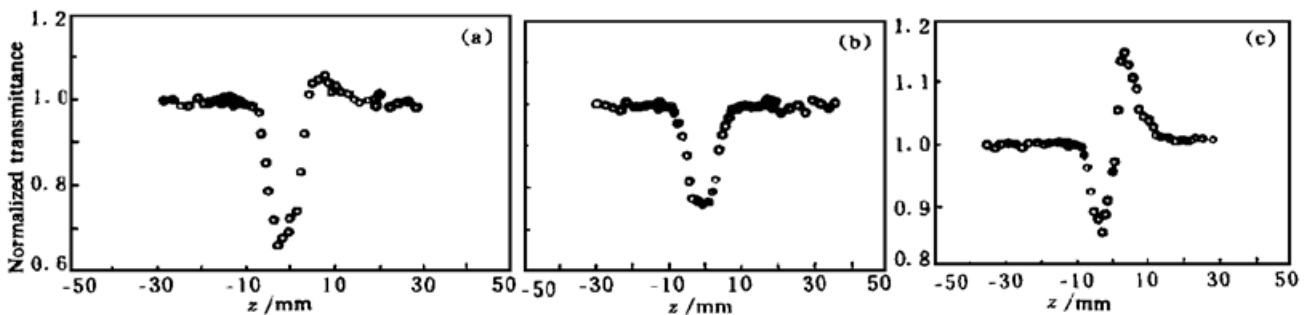


Fig. 4 Closed aperture (a), open aperture (b), and divided (c) Z-scan data for  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles-doped organically modified sol-gels heated at 150°C for 2 h in a nitrogen atmosphere

从图 4(a) 可以看出,在闭孔 ( $s = 0.13$ ) 情况下,归一化透率先出现谷后出现峰,表明材料的非线性折射率  $n_2$  为正,是自聚焦介质。由图可以看出,它与  $\text{CS}_2$  溶液由纯折射率变化的 Z 扫描曲线明显不同,在这里由于双光子吸收的存在从而使曲线的谷被增强。图 4(c) 是由图 4(a) 除以图 4(b) 得到的,表示由纯折射率变化得到的 Z 扫描曲线,该曲线峰谷对称。

样品的非线性折射率  $n_2$  可根据下列(2)~(4)式并结合图 3 和图 4(c) 数据可得:

$$\Delta T_{P-V} = 0.406(1-s)^{0.25} |\Delta\Phi_0|, \quad (\text{当 } |\Delta\Phi_0| \leq \pi) \quad (2)$$

$$\Delta\Phi_0 = kL_{\text{eff}}\gamma I_0, \quad (3)$$

$$n_2(\text{esu}) = (cn_0/40\pi)\gamma(\text{m}^2/\text{W}), \quad (4)$$

式中  $\Delta T_{P-V}$  为  $Z$  扫描归一化透过率的峰谷差值,  $\Delta\Phi_0$  为波面在轴上焦点处 ( $z = 0$ ) 的相位变化,  $k$  为波矢,  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  为样品的有效长度, 其中  $\alpha_0$  和  $L$  分别为样品的线性吸收系数和长度,  $n_2(\text{esu})$  和  $\gamma(\text{m}^2/\text{W})$  为不同量纲下的非线性折射率。从(2)~(4)式, 并结合图 3 和图 4(c) 的数据可求得 1<sup>#</sup> 样品和 2<sup>#</sup> 样品的非线性折射率  $\gamma$  分别为  $8.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  和  $5.3 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{W}$ 。非线性折射率  $\gamma$  与三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的实部的关系为

$$\chi_{\text{R}}^{(3)} = [cn_0^2/(160\pi^2)]\gamma, \quad (5)$$

从上式可求得 1<sup>#</sup> 样品和 2<sup>#</sup> 样品的  $\chi_{\text{R}}^{(3)}$  分别为  $5.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$  和  $3.5 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。

从图 4(b) 可以看出, 在开孔 ( $s = 1$ ) 情况下, 归一化透过率相对焦点 ( $z = 0$ ) 处存在一对称的谷, 表明有非线性吸收存在。在本实验中 2<sup>#</sup> 样品满足产生双光子吸收的条件:  $E_{\text{g}} < 2\hbar\omega < 2E_{\text{g}}$  ( $2.2 \text{ eV} < 2.34 \text{ eV} < 4.4 \text{ eV}$ ), 因此可以认为图 4(b) 中归一化透过率变化是由双光子吸收引起的。对双光子吸收材料, 样品的吸收系数可以表示为

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (6)$$

式中  $\alpha_0$  为线性吸收系数,  $\beta$  为双光子吸收系数。这样, 在通过样品后输出的光强可表示为

$$I_{\text{sample}}(z, r, t) = [I(z, r, t) \exp(-\alpha_0 L)]/[1 + q(z, r, t)], \quad (7)$$

式中  $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t)L_{\text{eff}}$ 。开孔情况下其  $T-z$  曲线的理论关系为

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (\text{当 } |q_0| < 1), \quad (8)$$

式中  $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}}/(1 + z^2/z_0^2)$ , 其中  $I_0$  为束腰处光功率密度,  $z_0 = kw_0^2/2$  为高斯光束衍射常数, 其中  $w_0$  为光束腰半径。用(8)式拟合图 4(b) 的实验数据, 可求得 2<sup>#</sup> 样品的双光子吸收系数  $\beta$  为  $2.1 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 。双光子吸收系数  $\beta$  与三阶非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  的虚部的关系为

$$\chi_{\text{I}}^{(3)} = [\lambda cn_0^2/(640\pi^3)]\beta, \quad (9)$$

式中  $\lambda$  为波长,  $c$  为光在真空中的传播速度,  $n_0$  为材料的线性折射率。从(9)式可获得 2<sup>#</sup> 样品的  $\chi_{\text{I}}^{(3)}$  为  $1.2 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。非线性极化系数  $\chi^{(3)}$  与其实部  $\chi_{\text{R}}^{(3)}$  和  $\chi_{\text{I}}^{(3)}$  虚部的关系为

$$\chi^{(3)} = \sqrt{(\chi_{\text{R}}^{(3)})^2 + (\chi_{\text{I}}^{(3)})^2}, \quad (10)$$

利用上式即可求得 1<sup>#</sup> 样品和 2<sup>#</sup> 样品  $\chi^{(3)}$  的分别为  $5.8 \times 10^{-13} \text{ esu}$  和  $3.7 \times 10^{-12} \text{ esu}$ 。

从上述实验结果可以看出, 2<sup>#</sup> 样品的  $\chi^{(3)}$  比 1<sup>#</sup> 样品的  $\chi^{(3)}$  几乎大一个数量级。我们曾经对不同热处理的有机改性硅酸盐基质(不含表面包覆纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 进行过  $Z$  扫描测量, 在本实验条件下均未测出任何信号, 因此认为两种样品的三阶非线性光学效应主要是表面包覆的 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 纳米粒子的贡献。两种样品  $\chi^{(3)}$  的差异应归因于表面包覆 DBS 的纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。热处理后样品的  $\chi^{(3)}$  增大, 应归因于 DBS 与纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的作用增强。因 DBS 直接包覆于纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 表面, DBS 的磺酸根 ( $-\text{SO}_3^-$ ) 与  $\text{Bi}^{3+}$  有很强作用, 而有机改性硅酸盐基质是通过 DBS 间接与纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 作用, 因此作用力要弱。所以两种样品  $\chi^{(3)}$  的差异主要应归因于热处理后 DBS 与纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 作用的增强。在制备过程中,  $\text{Bi}^{3+}$  是过量的, 保证纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 带正电荷, 这样纳米 Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 与表面包覆层阴离子表面活性剂 DBS 之间有较强的电荷相互作用, 在微粒表面形成一强的偶极层, 它将加速激发电荷的快速分离, 从而使微粒内部电场增强<sup>[2-5]</sup>。适当的热处理进一步增强了微粒与表面包覆层的相互作用, 因而使微粒内部电场进一步增强, 从而提高了

其非线性响应<sup>[7]</sup>。

**结 论** 利用单光束 Z 扫描技术, 在波长为 1.064  $\mu\text{m}$ 、脉宽为 38 ps 条件下测定了不同热处理条件下表面包覆纳米  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  掺杂有机改性硅酸盐材料的三阶光学非线性。室温下自然干燥的样品和在  $\text{N}_2$  气氛下 150 $^\circ\text{C}$  加热处理 2 小时后的样品的三阶光学非线性极化系数分别为  $5.8 \times 10^{-13}$  esu 和  $3.7 \times 10^{-12}$  esu。后者的三阶光学非线性极化系数比前者的几乎大一个数量级。显然, 适当的热处理能增强样品的三阶光学非线性。因为适当的热处理增强了微粒与表面包覆层的相互作用, 因而使微粒内部电场增强, 从而提高了其非线性响应。

### 参 考 文 献

- [1] Shinojima H, Yumoto J, Uesugi N. Size dependence of optical nonlinearity of CdSSe microcrystallites doped in glass. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(3) : 298~ 300
- [2] Ai X C, Fei H S, Yang Y Q *et al.*. Polar enhancement of the nonlinear optical properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  microcrystallites. *J. Lumin.*, 1994, **60&61** : 364~ 367
- [3] Yu Baolong, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Optical nonlinearity of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nanoparticles studied by Z-scan technique. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(9) : 4532~ 4537
- [4] Wu Xiaochun, Wang Rongyao, Zou Bingsuo *et al.*. The effects of different interfacial environments on the optical nonlinearity of nanometer-sized CdO organosol. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(15) : 2097~ 2099
- [5] 费浩生, 韩 力, 艾希成等. 偶极增强的金属氧化物超微粒的三阶非线性光学特性. 科学通报, 1992, **37**(13) : 1177~ 1179
- [6] Makenzie J D, Ulrich D R. Sol-gel optics, present states and future trends. *Proc. SPIE*, 1990, **1328** : 2~ 13
- [7] 吴晓春, 汤国庆, 邹炳锁等. 热处理对表面包覆纳米  $\text{In}_2\text{O}_3$  有机溶胶光学性质的影响. 科学通报, 1996, **41**(1) : 14~ 18
- [8] Shirk-Bahae S, Said A A, Wei T H *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **QE-26**(4) : 760~ 769

## Optical Nonlinearity of $\text{Bi}_2\text{S}_3$ Nanocomposite

Liang Zhijian      Gu Yuzong      Tang Fulong      Gan Fuxi

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

Yu Baolong      Mao Yanli      Yin Guosheng

(Department of Physics, Henan University, Kaifeng 475001)

(Received 28 April 1999; revised 18 October 1999)

**Abstract** The third-order optical nonlinear susceptibilities  $\chi^{(3)}$  of coated  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticles doped organically modified sol-gels under different thermal treatment conditions have been measured using the Z-scan technique with 38 ps pulse excitation at 1.064  $\mu\text{m}$ . The  $\chi^{(3)}$  for the sample dried at room temperature is  $5.8 \times 10^{-13}$  esu, and for the sample heated at 150 $^\circ\text{C}$  for 2 h in a nitrogen atmosphere is  $3.7 \times 10^{-12}$  esu. It is clear that the  $\chi^{(3)}$  of the latter is larger than that of the former. Mechanism for the effects is discussed.

**Key words** third-order optical nonlinearity, Z-scan, coated  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nanoparticle, organically modified sol-gels.