

文章编号: 0253-2239(2006)08-1265-4

# Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜的脉冲激光沉积制备及其非线性光学效应\*

王伟田<sup>1</sup> 孙玉明<sup>1</sup> 戴振宏<sup>1,2</sup> 关东仪<sup>3</sup>

1 烟台大学光电信息科学技术学院, 烟台 264005  
2 清华大学物理系, 北京 100084  
3 中科院物理所光物理国家重点实验室, 北京 100086

**摘要:** 利用脉冲激光沉积技术制备了掺杂金纳米颗粒的钛酸钡复合薄膜 Au-BaTiO<sub>3</sub>, 用高分辨透射电镜和 X 射线光电子能谱对薄膜进行了表征。从透射电镜照片可以看出, 制备的样品中金颗粒大小约为 2~3 nm, 呈球形, 均匀分布在载体介质中。X 射线光电子能谱给出了 Ba3d、Ti2p 和 Au4f 电子芯能级结合能, 结果表明载体介质是以 BaTiO<sub>3</sub> 的形式存在, 而 Au 以金属的状态掺杂其中。330~800 nm 范围的线性吸收谱表明样品中 Au 颗粒的共振吸收峰在 500 nm 附近。用单光束纵向扫描方法测量了样品的三阶非线性光学效应, 使用的光源为调 Q 的 YAG 激光器, 波长为 532 nm, 脉宽为 10 ns, 得到的非线性折射率和非线性吸收系数分别为  $-2.42 \times 10^{-6}$  esu 和  $2.22 \times 10^{-6}$  m/W, 表明了 Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜有较大的非线性光学响应。

**关键词:** 薄膜光学; 光学非线性; 脉冲激光沉积; Z 扫描

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

## Third-Order Optical Nonlinearity and Preparation of Au-BaTiO<sub>3</sub> Composite Films by Pulsed Laser Deposition

Wang Weitian<sup>1</sup> Sun Yuming<sup>1</sup> Dai Zhenhong<sup>1,2</sup> Guan Dongyi<sup>3</sup>

1 Institute of Opto-Electronic Information Science and Technology, Yantai University, Yantai 264005  
2 Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084  
3 State Key Laboratory of Optical Physics, Institute of Physics, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

**Abstract:** Composite films with nanoscale Au particles uniformly embedded in BaTiO<sub>3</sub> matrices (Au-BaTiO<sub>3</sub>) were prepared by using pulsed laser deposition (PLD) technique. High-resolution transmission electron microscope (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the films. It could be seen from the TEM micrographs that the film exhibited a very homogeneous distribution of spherical Au particles. The diameter of the Au particles was estimated to be 2~3 nm. The X-ray photoelectron core-level spectra of Ba3d, Ti2p and Au4f lines were presented and suggested the films were composed of metal Au embedded BaTiO<sub>3</sub> matrix. The optical absorption of the films was measured in the wavelength range of 330~800 nm, and the absorption peak due to the surface plasmon resonance of Au particles was found around 500 nm. The third-order optical nonlinearity of the composite films was investigated by the Z-scan method using a Q-switched Nd:YAG laser with a wavelength of 532 nm and a pulse width of 10 ns. The nonlinear refractive index  $n_2$  and the nonlinear absorption coefficient  $\beta$  were determined to be  $-2.42 \times 10^{-6}$  esu and  $2.22 \times 10^{-6}$  m/W, which showed that the Au-BaTiO<sub>3</sub> thin films had a large nonlinear optical susceptibility.

**Key words:** thin film optics; optical nonlinearity; pulsed laser deposition; Z-scan

## 1 引 言

金属纳米复合薄膜是由纳米大小的金属颗粒镶

嵌在介质载体中形成的一种复合材料。由于微细金属颗粒的表面等离子体共振和局域场增强效应, 使得

\* 国家自然科学基金(10404022)资助课题。

作者简介: 王伟田(1972~), 男, 山东蓬莱人, 烟台大学副教授, 主要从事金属纳米团簇复合薄膜的制备、微结构分析、三阶非线性效应及其增强机制的研究。E-mail: wtwang@ytu.edu.cn

收稿日期: 2005-08-12; 收到修改稿日期: 2006-01-10

这种薄膜表现出奇异的线性和非线性光学效应<sup>[1~5]</sup>,从而成为一种颇有吸引力的光学功能材料。研究表明,选择适当的掺杂金属和介质载体可以得到具有较大三阶非线性极化率的复合薄膜。近来,有文献<sup>[6,7]</sup>报道了以 SiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体介质的金属纳米复合薄膜,并且给出了其三阶非线性光学响应。

金属纳米复合薄膜非线性光学性质不仅取决于掺杂物质,而且与载体介质的性质有关<sup>[8]</sup>。研究表明, SiO<sub>2</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体介质的非线性光学性质很弱,几乎可以忽略。钛酸钡(BaTiO<sub>3</sub>)是一种优良的铁电、介电材料,而且 BaTiO<sub>3</sub> 晶体具有较好的非线性光学性质<sup>[9]</sup>。目前,对于以 BaTiO<sub>3</sub> 为载体镶嵌金属颗粒的复合薄膜的光学性质的研究尚少有报道。

本文用脉冲激光沉积(Pulsed laser deposition, PLD)技术,制备了掺杂 Au 颗粒的 BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜 Au-BaTiO<sub>3</sub>,并研究了复合薄膜在 330~800 nm 范围的光吸收特征。用单光束纵向扫描方法(Z 扫描)<sup>[10]</sup>测量了样品的非线性折射率和非线性吸收系数,并对结果进行了分析讨论。

## 2 样品的制备及表征

脉冲激光沉积技术是采用高功率的准分子激光器产生的脉冲激光束照射靶材,烧蚀剥离出分子或分子团,并沉积在衬底基片上形成薄膜。在样品制备中,激光光源采用的是 XeCl 准分子激光器(Lambda Physik)产生的波长为 308 nm 的脉冲激光,脉冲宽度为 17 ns,脉冲重复频率为 4 Hz。激光束经石英透镜聚焦至靶材表面,能量密度为 2 J/cm<sup>2</sup>。靶材是 BaTiO<sub>3</sub> 的陶瓷靶,表面贴有金属块 Au。在制备过程中,由于靶的转动而分别沉积 BaTiO<sub>3</sub> 和金属,使金属颗粒埋藏在 BaTiO<sub>3</sub> 载体中形成复合薄膜。基片选用双面抛光的 MgO(100),厚度是 0.5 mm,基片温度保持在室温。靶材与基片的距离是 35 mm。薄膜的生长速率由薄膜厚度监控仪测得,制备的复合薄膜的样品厚度约为 120 nm。

金属颗粒的大小形貌在 Philips CM200-FEG 透射电镜(TEM)上分析给出。X 射线光电子能谱(XPS)确定了金属颗粒的化学状态,采用的分析设备是 VGESCALab-5 X 射线光电子能谱仪。样品在 330~800 nm 范围的线性光吸收特征由 SpectraPro-500i spectrophotometer 上测得。

样品的三阶非线性光学性质的测量是在标准的单光束纵向 Z 扫描实验系统上进行的。光源为调 Q 的 YAG 激光器,波长为  $\lambda$  为 532 nm,脉宽为  $\tau$  为

10 ns,工作频率为 1 Hz,透镜的焦距为 120 mm,束腰半径  $\omega_0$  为 30  $\mu$ m。为了消除激光能量波动等外界因素对测量结果的影响,采用双通道的能量计分别测量透射光和参考光,并计算其比值作为每一点的测量结果。小孔的线性透过率  $S$  为 0.2。在测量样品之前,用 CS<sub>2</sub> 对 Z 扫描系统进行校正。

## 3 结果与讨论

图 1 是制备样品的电镜平面图。其中黑色的点就是 Au 的纳米颗粒,均匀分布于 BaTiO<sub>3</sub> 介质载体中。这一结果说明,在脉冲激光沉积制膜过程中,采用复合靶并用转靶系统,可以使金属纳米颗粒镶嵌在介质载体中,而形成金属纳米颗粒复合薄膜。从高分辨电镜照片[图 1(b)]也可以清楚地看到金颗粒的结晶性,颗粒间彼此分离,颗粒的大小约为 2~3 nm。

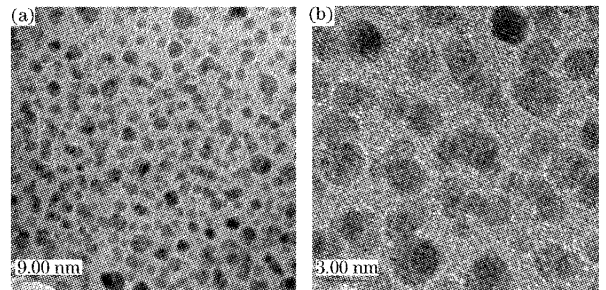


图 1 (a) Au-BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的电镜照片, (b) 高分辨电镜照片显示了金颗粒的结晶性

Fig. 1 TEM images of Au-BaTiO<sub>3</sub> film, (b) high-resolution TEM image, showing the crystal lattice fringes of Au particles

用 X 射线光电子能谱分析了 Ba3d、Ti2p 和 Au4f 电子的 X 光电子芯能级谱,如图 2 所示。测量中 X 射线光电子能谱的辐射源为 MgK $\alpha$  ( $h\nu = 1253.6$  eV),并采用 C1s(284.6 eV)校准。X 射线发出的光电子强度由相应元素的 X 射线光电子能谱特征峰表征。将 Ba3d<sub>5/2</sub> 和 Ba3d<sub>3/2</sub> 的结果与标准的 X 射线光电子能谱数据对照,表明 Ba 是以 BaO 的形式存在,为 +2 价。同样的,得到薄膜中 Ti 以 TiO<sub>2</sub> 的形式存在,为 +4 价,而 Au4f<sub>7/2</sub> 和 Au4f<sub>5/2</sub> 的结合能分别位于 84.00 eV 和 87.67 eV,表明了 Au 在薄膜中呈金属状态,并没有与其它元素发生反应而生成 Au 的化合物,这正是我们期望的结果。

通过对薄膜样品的 X 射线光电子能谱数据的处理,得到薄膜中 Ba 和 Ti 的原子比约为 1:0.995,说明了 BaTiO<sub>3</sub> 载体介质的成功制备;同时得到样品薄膜中 Au 的粒子数分数  $\{x(\text{Au})/[x(\text{Au}) +$

$x(\text{Ba}) + x(\text{Ti})$ ] 约为 7.2%。

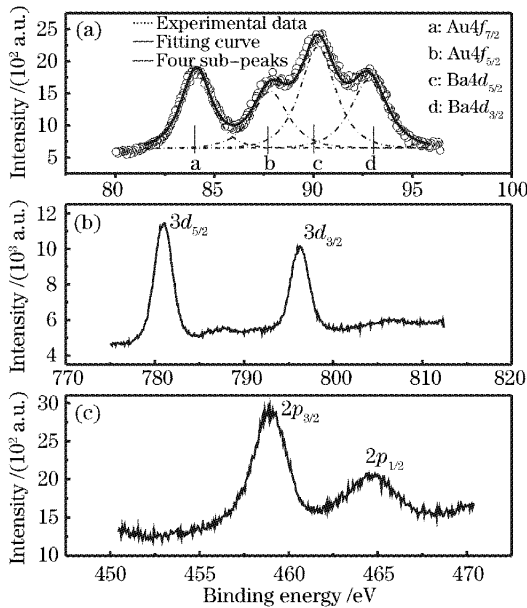


图 2 Au-BaTiO<sub>3</sub> 薄膜中 Au4f(a), Ba3d(b), Ti2p(c)的 X 射线光电子能谱

Fig. 2 Au4f(a), Ba3d(b), Ti2p(c) XPS spectrum of Au-BaTiO<sub>3</sub> film

图 3 给出了样品在 330~800 nm 的吸收谱。其中曲线 a 是在同样条件下制备的没有掺杂的 BaTiO<sub>3</sub> 的吸收特征,可以看出 BaTiO<sub>3</sub> 薄膜在可见光范围有很好的透明性。当有 Au 的纳米颗粒掺杂在 BaTiO<sub>3</sub> 中,其吸收谱在 500 nm 附近有一个明显的吸收峰。对于金属纳米复合薄膜的这种线性光吸收特性,研究者们已进行了大量的研究<sup>[11]</sup>,其吸收峰的出现主要来自于金属颗粒的表面等离子体振荡效应,并可由以下公式给出:

$$\alpha = \frac{18\pi n_d^3}{\lambda} \frac{p\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2n_d^2)^2 + \epsilon_2^2}, \quad (1)$$

这里  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  为金属颗粒介电常量  $\epsilon$  的实部和虚部,

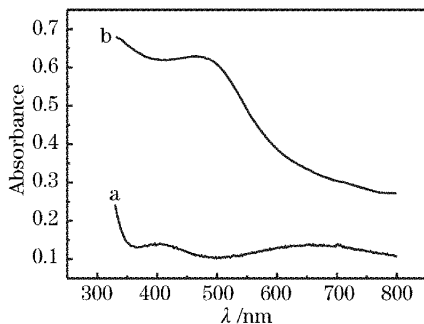


图 3 a: BaTiO<sub>3</sub>, b: Au-BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的吸收谱

Fig. 3 Absorption spectra of a: BaTiO<sub>3</sub>, b: Au-BaTiO<sub>3</sub> composite films

$n_d$  是载体介质的折射率。从(1)式可知,当满足  $\epsilon_1 + 2n_d^2 = 0$  的条件时,即出现金属自由电子的表面等离子体共振现象,此时  $\alpha$  达到最大,导致吸收峰的出现。以前的工作<sup>[12]</sup>曾详细讨论了金属纳米团簇复合薄膜的吸收峰,通过化学物理手册可以得到金属的介电常量  $\epsilon_1$ ,根据 BaTiO<sub>3</sub> 载体介质的折射率  $n_d = 2.3$ ,可以确定 Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜的吸收峰大约出现在 500~600 nm 范围,随着金属颗粒的大小不同,该吸收峰位置会稍有变化。

图 4 给出了 Z 扫描的测量结果,其中实线为理论曲线。闭孔的测量结果有先峰后谷的特征,表明样品有负的非线性折射率,而开孔结果在焦点处有最小值,表明样品在我们的测量条件下有正的非线性吸收系数。用同样的方法对基片 MgO 测量表明,其非线性性质很弱,几乎可以忽略,因此可以认为图 4 的结果表明了样品的非线性光学性质。

非线性折射率  $n_2$  和非线性吸收系数  $\beta$  的计算参见文献<sup>[10,13]</sup>。非线性折射率  $n_2$  (esu), 和三阶非线性极化率的实部  $\text{Re}\chi^{(3)}$  (esu)由以下公式给出:

$$n_2 = \frac{2.941 \times 10^6 \lambda \tau n_0 \omega_0^2 \Delta T_{p-v}}{(1-s)^{1/4} L_{\text{eff}} E}, \quad (2)$$

$$\text{Re}\chi^{(2)} = \frac{n_0 n_2}{3\pi}, \quad (3)$$

其中  $\Delta T_{p-v}$  为归一化透过率的峰谷差值,  $E_0$  为焦点

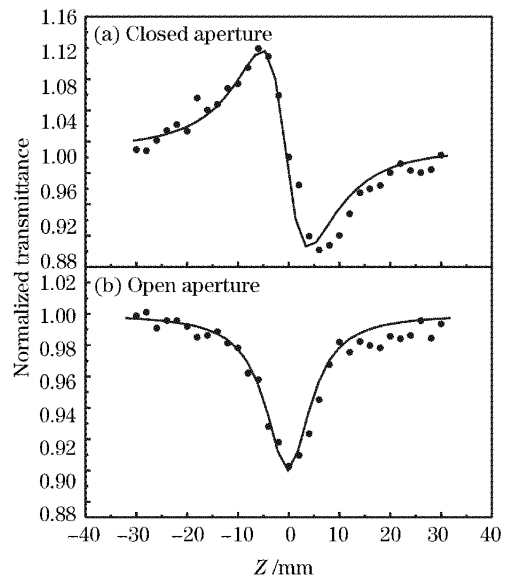


图 4 Au-BaTiO<sub>3</sub> 薄膜的 Z 扫描测量结果。

(a) 闭孔数据, (b) 开孔数据

Fig. 4 Normalized transmittance by Z-scan method with (a) closed-aperture and (b) open-aperture of Au-BaTiO<sub>3</sub> film

处的激光能量,  $\lambda, \tau, \omega_0$  是 Z 扫描测量中所有光源的激光参数。  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$  为样品的有效厚度, 计算中可以近似为样品的厚度。  $n_0$  为样品的线性折射率。通过计算可得样品的  $n_2$  和  $\text{Re}\chi^{(3)}$  分别为  $-2.42 \times 10^{-6}$  esu 和  $-5.89 \times 10^{-7}$  esu。样品的非线性吸收系数  $\beta(\text{m/W})$  由以下公式给出:

$$T(z, s = 1) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2\sqrt{2}(1 + z^2/z_0^2)}, \quad (4)$$

其中  $z_0 = 5.3$  mm 是激光光束的散射长度,  $I_0 = 1.06 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup> 为焦点处的激光强度。通过计算可以得到  $\beta = 2.22 \times 10^{-6}$  m/W。由  $\text{Im}\chi^{(3)} = \frac{c^2 n_0^2}{120\pi^2 \omega} \beta$ , 可得到三阶非线性极化率的虚部为  $\text{Im}\chi^{(3)} = 1.25 \times 10^{-7}$  esu。对样品的不同部分进行测量, 在同样的测量条件下得到同样的结果, 这也说明制备的样品的均匀性和测量结果的可靠性。

可以注意到样品的  $\text{Im}\chi^{(3)}$  测量结果与文献中报道的 Au-SiO<sub>2</sub><sup>[6]</sup> 的测量结果符号不同。在非线形测量中, Au-SiO<sub>2</sub> 有饱和和吸收的性质, 即非线性吸收系数为负值。而在我们的测量条件下, Au-BaTiO<sub>3</sub> 有正的非线性吸收系数。可以看出, 不同的载体介质可以使复合薄膜表现出不同的非线性光学性质。

对于金属复合薄膜, 其三阶非线性极化率可由下式给出<sup>[8]</sup>:

$$\chi^{(3)} = f q_i^2 |q_i|^2 \chi_i^{(3)} + \chi_h^{(3)}. \quad (5)$$

其中下标 i 和 h 分别表示掺杂金属颗粒和载体介质,  $f$  是掺杂金属的体积比,  $q_i$  代表金属附近的局域场因子。对于 SiO<sub>2</sub> 或者 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 介质, 其三阶非线性光学性质很小, 其  $\chi_h^{(3)}$  可以忽略。而 BaTiO<sub>3</sub> 介质有较大的非线性光学响应, 其正的非线性吸收系数已被研究报道<sup>[9]</sup>, 载体 BaTiO<sub>3</sub> 的  $\text{Im}\chi_h^{(3)}$  可以使 Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜表现出正的非线性吸收系数, 从而不同于 Au-SiO<sub>2</sub>。与文献报道的一些常见的非线性光学材料<sup>[6,14,15]</sup> 相比, Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜在我们的测量条件下有较大的三阶非线性极化率, 是一种性能优良的非线性光学材料。

## 4 结 论

用脉冲激光沉积的方法制备了 Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜, 并用 Z 扫描的方法测量了其非线性光学性质。研究结果表明, Au-BaTiO<sub>3</sub> 复合薄膜有较大的三阶非线性光学响应, 是一种有一定研究价值和潜力的光学材料, 有望在光计算、光开关等非线性光学领域得到应用。

## 参 考 文 献

- 1 Weitian Wang, Guang Yang, Zhenhao Chen *et al.*. Iron nanoparticles in amorphous BaTiO<sub>3</sub> thin films with large third-order optical nonlinearity[J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(12): 7242~7245
- 2 D. Prot, D. B. Stout, J. Lafait *et al.*. Local electric field enhancements and large third-order optical nonlinearity in nanocomposite materials[J]. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 2002, **4**(5): s99~s102
- 3 Shi Shouhua, Sun Zhaoqi, Sun Daming. Microstructure and absorption spectra of Ag-MgF<sub>2</sub> nanocrystalline cement film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(5): 622~626 (in Chinese)  
史守华, 孙兆奇, 孙大明. Ag-MgF<sub>2</sub> 复合纳米金属陶瓷薄膜的微观结构及吸收光谱特性研究[J]. *光学学报*, 2002, **22**(5): 622~626
- 4 Li Yan, Sun Xiaowei, Wang Jian *et al.*. Comparison between the optical properties of Ni/AAO and Co/AAO nano-array composite [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(1): 77~82 (in Chinese)  
李 燕, 孙小伟, 王 建等. Ni, Co/AAO 纳米有序阵列复合结构光吸收特性的比较研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(1): 77~82
- 5 Ni Xingyuan, Lu Junxia, Wei Jiandong *et al.*. Composite nanochromotropic film[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(4): 433~436 (in Chinese)  
倪星元, 吕俊霞, 魏建东等. 复合纳米光学变色薄膜[J]. *光学学报*, 2004, **24**(4): 433~436
- 6 S. Debrus, J. Lafait, M. May *et al.*. Z-scan determination of the third-order optical nonlinearity of gold: silica nanocomposites [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(8): 4469~4475
- 7 J. M. Ballesteros, J. Solis, R. Serna *et al.*. Nanocrystal size dependence of the third-order nonlinear optical response of Cu: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(19): 2791~2793
- 8 David D. Smith, George Fischer, Robert W. Boyd *et al.*. Cancellation of photoinduced absorption in metal nanoparticle composites through a counterintuitive consequence of local field effects[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(7): 1625~1631
- 9 W. F. Zhang, Y. B. Huang, M. S. Zhang *et al.*. Nonlinear optical absorption in undoped and cerium-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films using Z-scan technique[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(8): 1003~1005
- 10 Mansoor Sheik-Bahae, Ali A. Said, Tai-Huei Wei *et al.*. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **26**(4): 760~768
- 11 R. H. Magruder III, R. A. Zuhr. Formation and optical characterization of nanometer dimension colloids in silica formed by sequentially implanting In and Ag[J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**(7): 3546~3548
- 12 Wang Weitian, Yang Guang, Guan Dongyi *et al.*. Optical absorption of Au/BaTiO<sub>3</sub>, Fe/BaTiO<sub>3</sub> nanocomposite films prepared by PLD[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(3): 932~935 (in Chinese)  
王伟田, 杨 光, 关东仪等. 金属纳米团簇复合薄膜 Au/BaTiO<sub>3</sub> 与 Fe/BaTiO<sub>3</sub> 的 PLD 制备及其光吸收特征[J]. *物理学报*, 2004, **53**(3): 932~935
- 13 Wensheng Shi, Zhenghao Chen, Ningning Liu *et al.*. Nonlinear optical properties of self-organized complex oxide Ce: BaTiO<sub>3</sub> quantum dots grown by pulsed laser deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**(11): 1547~1549
- 14 Masanori Ando, Kohei Kadono, Masatake Haruta *et al.*. Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides[J]. *Nature*, 1995, **374**(6523): 625~627
- 15 J. M. Ballesteros, R. Serna, J. Solis *et al.*. Pulsed laser deposition of Cu: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal thin films with high third-order optical susceptibility [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(17): 2445~2447