

Sb 量子点掺杂钠硼硅玻璃的三阶光学非线性

马 新¹ 向卫东¹ 钟家松² 张成龙¹ 裴 浪¹ 梁晓娟¹

(¹ 温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州 325035
² 杭州电子科技大学材料与环境工程学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 采用溶胶-凝胶法以正硅酸乙酯、硼酸、金属钠为前驱体合成了含 Sb 量子点的钠硼硅玻璃。紫外-可见(UV-vis)吸收光谱分析表明量子点玻璃的表面等离子体共振吸收峰在 566 nm 附近;利用飞秒激光钛宝石 Z-扫描(Z-scan)技术在 800 nm 波长处对玻璃样品的非线性光学性质进行研究,得到了该玻璃的非线性折射率 γ ,非线性吸收系数 β 和三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}$ 分别为 $8.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $1.80 \times 10^{-10} \text{ m/W}$ 、 $4.75 \times 10^{-11} \text{ esu}$;X-射线粉末衍射(XRD)分析表明具有斜方六面体晶相结构的 Sb 量子点成功的掺入到玻璃基体中;通过透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)对量子点的尺寸大小和颗粒分布进行了表征,结果显示 Sb 量子点在玻璃中呈规则的球形,并且颗粒尺寸在 19~25 nm 之间。

关键词 非线性光学;玻璃;Sb 量子点;三阶非线性;钠硼硅

中图分类号 O437 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.1016001

Third-Order Nonlinearity of Sb Quantum Dots Doped Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glass

Ma Xin¹ Xiang Weidong¹ Zhong Jiasong² Zhang Chenglong¹
Pei Lang¹ Liang Xiaojuan¹

(¹ College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou, Zhejiang 325035, China)
(² College of Material and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University,
Hangzhou, Zhejiang 310018, China)

Abstract Antimony (Sb) quantum dots doped in sodium borosilicate glass are synthesized through sol-gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS), boracic acid, and metallic sodium as precursors. Ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectrometer shows that the surface plasma resonance absorption peak of the quantum dots glass is about 566 nm. Nonlinear optical properties of Sb quantum dots doped glass are investigated by using Z-scan technique at the wavelength of 800 nm with femtosecond Ti:sapphire laser radiation. The values of nonlinear refraction index γ , nonlinear absorption coefficient β and the third-order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(3)}$ of the glass are estimated to be $8.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$, $1.80 \times 10^{-10} \text{ m/W}$, $4.75 \times 10^{-11} \text{ esu}$, respectively. X-ray powder diffraction (XRD) analyses reveal that Sb quantum dots with rhombic hexahedron phase are successfully doped in glass substrate. The size and distribution of the quantum dots are measured by transmission electron microscopy (TEM) as well as high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), the results show that spherical shape have formed uniformly in the glass, and the size of these quantum dots rang from 19 to 25 nm.

Key words nonlinear optics; glass; antimony quantum dots; third-order nonlinearity; sodium borosilicate

OCIS codes 160.4236; 160.4670; 190.4400

收稿日期: 2013-12-12; **收到修改稿日期**: 2014-04-24

基金项目: 国家自然科学基金(51172165, 51272059)、浙江省科技创新团队(2009R50010)、浙江省自然科学基金(LQ14E020006)

作者简介: 马 新(1988—),男,硕士研究生,主要从事光学材料方面的研究。E-mail: maxinxuexi@163.com

导师简介: 向卫东(1962—),男,博士,教授,主要从事光电子材料、纳米材料、LED及太阳能电池材料的研究。

E-mail: xiangweidong001@126.com(通信联系人)

1 引言

近年来,含有金属纳米颗粒(NPs)的玻璃材料由于独特的光学性能引起了人们极大的关注和兴趣。金属纳米颗粒嵌入固体透明介电层中,由于其电子态密度、量子效应以及介电限域^[1],表现出独特的光、电、磁、化学和热性能^[2]。因此,具有优异光学性能的新纳米结构材料(金属-介电纳米复合材料)的制备和表征推动了现代纳米技术和纳米光子学的研究^[3-8]。玻璃由于其透明度高、机械强度高、易加工、能防止空气氧化金属纳米颗粒等特点而被广泛用作金属纳米颗粒的优良封装材料^[9]。纳米金属玻璃复合材料(MNCGs)引起了研究者们极大关注,不仅因为某可应用于光致变色材料^[10]、彩色玻璃循环工业^[11]、三维彩色工艺品^[12],还因为其在非线性光子材料^[13-14]上的潜在应用,如光学数据记录磁盘和存储设备^[11-12]、光波导^[11-12]和光开关^[5,11-13]。在这些应用中,纳米粒子的大小、形状、数量密度和分布决定了纳米复合材料的性能。自1985年,Ricard等^[15]基于Maxwell-Garnett理论提出玻璃掺杂金属纳米颗粒后其三阶非线性极化率将会得到极大的提高以来,金属纳米颗粒复合材料的非线性光学性质受到人们越来越多的关注。大量的研究表明:在玻璃基体中掺杂金属纳米颗粒尤其是金银铜等贵金属纳米颗粒,能大幅度增强玻璃的三阶非线性光学性能,三阶非线性光学极化率最大达到 10^{-6} esu^[16],响应时间达到皮秒级^[17],其原因归结于金属纳米颗粒的表面等离子体共振^[18]、量子尺寸效应^[19]。

全光开关器件要求材料具有低的线性和非线性吸收损耗、大的非线性折射和亚皮秒级的响应时间。除此之外,人们提出利用品质因子来衡量材料能否用于全光开关, $T = 2\alpha_2\lambda/n_2$,其中 λ 为波长, α_2 为双光子吸收(TPA)系数, n_2 为非线性折射率。 $T < 1$,且具有亚皮秒级的非线性响应的透明玻璃是光开关应用的优良候选材料^[20]。

锑是第五周期V A族元素,用途广泛,多用作其他合金的组元,以增加其硬度和强度,可用于各式塑料及防火材料、涤纶树脂(PET)生产中的缩聚催化剂,高纯锑还可用于制造远红外装置、金属间化合物半导体(如ZnSb、GaSb、InSb等),以及作为掺杂剂。锑掺杂于SnO₂薄膜来降低其电阻^[21],增大其电导率^[22],掺杂于CdTe^[23]薄膜,能增大其折射率。锑掺入玻璃中能参与玻璃网络的形成,随着锑含量的增加玻璃的三阶非线性极化率增大,最大值能达到

纯SiO₂玻璃的30倍^[24]。Susa等^[25]用溶胶凝胶法制备了掺锑石英玻璃,锑的加入使得折射率增大,并且当掺入的Sb的质量分数低于5%时成线性增加,超过这个浓度时由于Sb的挥发而下降。Zuhr等^[26]采用离子注入技术制备了Sb纳米颗粒掺杂石英玻璃并用Z-扫描(Z-scan)技术研究了其非线性性质,Sb纳米颗粒的掺杂能加快玻璃的非线性响应。Pan等^[27]用离子注入技术制备了锑纳米颗粒掺杂石英玻璃,用Z-scan技术测得其非线性折射率 n_2 大,数量级为 10^{-10} cm²/W,并把这归因于注入层中纳米金属颗粒的存在。目前研究者从不同方面研究了锑NPs掺杂玻璃的非线性光学性质,但是并没有将锑NPs增大玻璃非线性的影响机制进行分析,也很少涉及到Sb掺杂玻璃的应用。本文采用溶胶-凝胶法制备了Sb NPs掺杂Na₂O-B₂O₃-SiO₂玻璃,利用Z-Scan技术测得了样品的三阶非线性参数,以探索其在全光开关的应用。

2 实验部分

实验所用试剂均为分析纯。玻璃制备的方法是通过溶胶凝胶和烧结气氛控制的方法。基玻璃组成为5%Na₂O-25%B₂O₃-70%SiO₂(质量分数),Sb的质量分数为1.5%。制备的过程如下:将正硅酸乙酯(TEOS)以1:1体积比溶解于无水乙醇中,并滴入几滴稀硝酸(pH=2)促使其充分水解,将H₃BO₃溶解于乙二醇甲醚中,金属Na溶于无水乙醇中,然后均置于磁力加热搅拌器上搅拌。一段时间之后将硼酸和乙醇钠溶液依次加入到TEOS溶液中,形成钠硼硅溶胶,继续搅拌1 h。称取0.28 g SbCl₃溶解于乙醇中之后加入钠硼硅溶胶中,再搅拌0.5 h,得到含Sb³⁺的钠硼硅溶胶。静置形成湿凝胶,一周之后放入真空干燥箱中于80℃~120℃下密封干燥30 d得到干凝胶。干胶于管式气氛炉中氧化热处理至450℃,升温速率为0.1℃/min,之后用H₂还原处理10 h以形成Sb纳米晶。快速升温至600℃并保温5 h,进行玻璃的密实化处理^[28]。将获得的玻璃进行切割、研磨、抛光处理如图1所示。热重-差热(TG-DTA)测试是将获得的干凝胶和玻璃片磨成粉得到样品进行分析;透射电子显微镜(TEM)测试是把玻璃片在玛瑙研钵中磨成细小的粉末超声分散在无水乙醇中,然后将含有样品的乙醇溶液滴在碳网上,在室温下干燥后最终得到TEM样品;其余测试均是直接采用图1中抛光好的玻璃片进行测试。

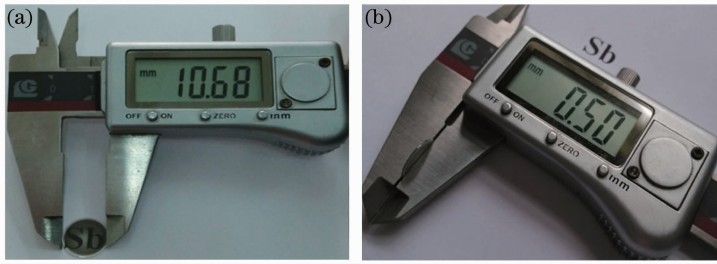


图 1 玻璃样品的实物图。(a)玻璃的直径;(b)玻璃片的厚度

Fig.1 Photos of as-obtained glass doped with Sb quantum dots. (a) Diameter of the glass; (b) thickness of the glass

TG-DTA 分析采用美国 Perkin Elmer 公司生产的 SDT Q600 V8.0 Build95 TG/DTA 分析仪,在空气气氛下,以 10 °C/min 升温到 800 °C 进行测定。光学性质的测试采用 Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-VIS-NIR,美国 Perkin-Elmer 公司)测试样品的线性吸收性质。采用 Z-Scan 技术在 800 nm 波长下测量了样品的三阶光学非线性参数,激发光为美国 Coherent 公司的 Mira 900-D 型 Ti:sapphire 飞秒激光器,脉冲宽度为 200 fs,重复频率为 76 MHz,功率稳定性 $\leq \pm 3\%$ 。所有光学测量均在室温下进行。Sb 纳米晶的晶相结构分析采用 D8-Advance 型 X-射线粉末衍射仪(XRD,德国 Bruker 公司,工作电压:40 kV,工作电流:40 mA, Cu K α 靶, $\lambda=0.15418$ nm,步速:0.2 sec/step,扫描范围:15°~70°)。采用 Tecnai F20 型透射电子显微镜(TEM,美国 FEI 公司,加速电压:200 kV)对样品中 Sb 纳米晶的形貌、尺寸分布和晶相结构进行分析。价态分析采用 AXIS ULTRA DLD 型 X 射

线光电能谱仪(XPS,日本岛津公司,以 Al K α X-射线作激发源,靶电压:15 kV,靶电流:30 mA)。

3 结果与讨论

3.1 TG-DTA 分析

图 2(a)是含 Sb 的钠硼硅干凝胶的 TG-DTA 曲线,从 TG 曲线可以看到,从室温至 450 °C 之间的温度段内,样品失重较为明显,重量损失大约为 15%,而在 500 °C 以后,样品基本没有重量损失。进一步结合 DTA 曲线可以看到,在此温度段内有一个宽化的放热峰。此外在 DTA 曲线中,可以观察到 540 °C~560 °C 之间存在一个吸热峰,该温度范围应该包含着该玻璃的转变温度 T_g 。图 2(b)为干凝胶经过 600 °C 烧结后样品的 TG-DTA 曲线,由 TG 曲线可知,样品的重量几乎没有损失,并且其 DTA 曲线没有观察到吸热峰。

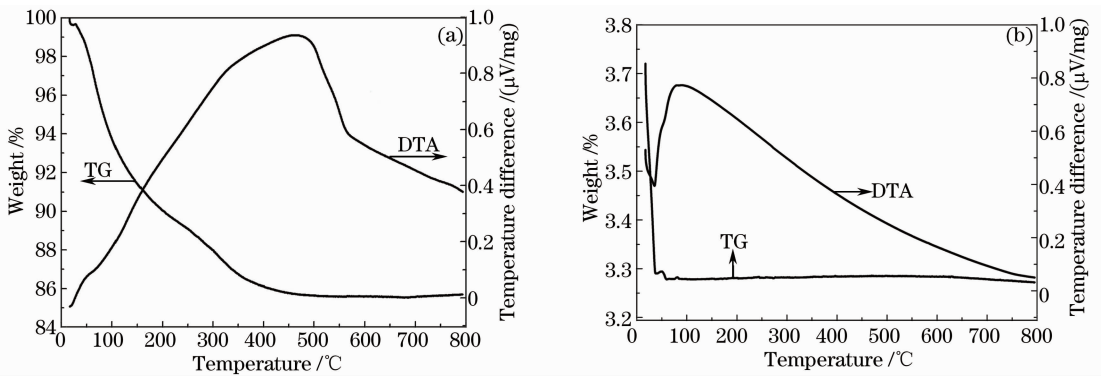


图 2 (a)干凝胶的差热-失重曲线;(b)玻璃样品的差热-失重曲线

Fig.2 (a) TG-DTA curve of the dry gel sample; (b) TG-DTA curve of the glass sample

3.2 紫外-可见(UV-vis)吸收光谱分析

将制得的玻璃样品进行吸收光谱分析,测试波长范围为 400~1500 nm,如图 3 所示,从图上可以看出:在 566 nm 处有一吸收峰,是由于金属 Sb 纳米颗粒的表面等离子体共振引起,这有助于增强样品的非线性光学特性。到 1200 nm 处时,吸收降到

最低值,之后基本保持不变。此外,图中 800 nm(Z-scan 的测试波长)处的吸收很弱,说明可以进行很好的三阶非线性光学测试。

3.3 三阶非线性光学性能

图 4(a)为玻璃样品的闭孔($S < 1$)Z-扫描曲线,透射率曲线呈现先谷后峰的现象,这说明该玻璃样

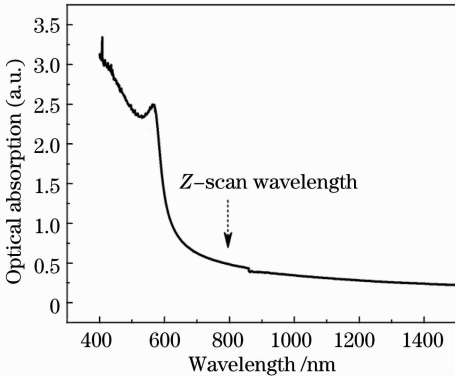


图 3 样品的吸收光谱图(箭头处为 Z-scan 的测试波长)
Fig. 3 Linear absorption spectrum of the glass (arrow indicates the wavelength used during the Z-scan experiment)

品的非线性折射率符号为正($\gamma > 0$),有自聚焦效应,另外,峰谷不对称,说明样品不仅存在非线性折射效应还存在非线性吸收效应。据此,用开孔($S=1$)Z-扫描技术对样品的非线性吸收系数进行测试,结果如图 4(b)所示。在近焦点处透射率明显增强,说明样品的吸收类型为饱和吸收,对于可见光和颗粒直径 $d \leq \lambda$ (λ 为光波的真空波长),只要考虑电偶极子

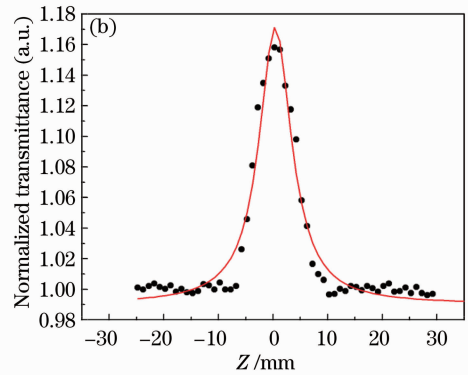
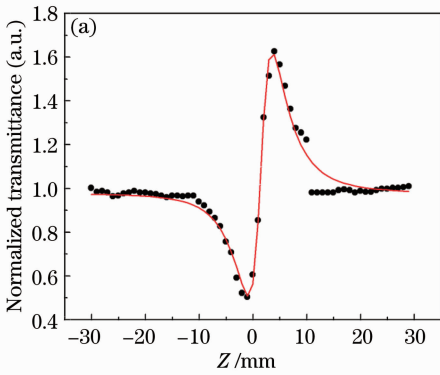


图 4 玻璃样品的 Z 扫描分析。(a)闭孔 Z-扫描曲线;(b)开孔 Z-扫描曲线

Fig. 4 Z-scan analyses of the glass sample. (a) Closed-aperture Z-scan curve; (b) open-aperture Z-scan curve

根据非线性折射率 γ 和非线性吸收系数 β , 可以分别计算得到样品的三阶非线性极化率系数 $\chi^{(3)}$ 的实部和虚部,进而计算出三阶非线性极化率系数 $\chi^{(3)}$, 如下式:

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

$$\text{Im}[\chi^{(3)}] = \lambda \epsilon_0 c^2 n_0^2 \beta / 4\pi^2, \quad (5)$$

$$\chi^{(3)} = \{ \{ \text{Re}[\chi^{(3)}] \}^2 + \{ \text{Im}[\chi^{(3)}] \}^2 \}^{1/2}, \quad (6)$$

式中 ϵ_0 为真空中的介电常数, c 为光速, λ 为激光波长, n_0 为样品的线性折射率系数。通过以上公式计

对再辐射光场的作用。因为金属价电子在球里自由移动,粒子在电场中形成能增强局域场的强偶极子,从而使电介质极化^[29]。开孔数据除以闭孔数据得到非线性折射率^[30-31]。将实验测得的曲线用下列公式进行拟合^[30-32],以计算非线性折射率 γ 和非线性吸收系数 β 。

$$T = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \cdot \Delta\phi - \frac{4(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \cdot \Delta\psi, \quad (1)$$

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

$$\Delta\psi = \beta I_0 L_{\text{eff}} / 2, \quad (3)$$

式中 $x = z/z_0$, z_0 代表激光光束焦点($z = 0$)处的瑞利长度,与激光光束束腰半径 ω_0 相关, $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$, k 为波矢, $k = 2\pi/\lambda$, $\Delta\phi$ 和 $\Delta\psi$ 分别为三阶非线性折射和三阶非线性吸收所引起的相位移。 I_0 为焦点处光强,与所用激光功率 P 相关, L_{eff} 为测试样品的有效长度, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$, L 为样品厚度, $L = 0.5 \text{ mm}$, α 为样品线性吸收系数, $\alpha = 2.303A/L$, A 为样品在 800 nm 处的吸收值为 0.48499。通过(2)式和(3)式计算得到非线性折射率 $\gamma = 8.59 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 和非线性吸收系数 $\beta = 1.80 \times 10^{-10} \text{ m}/\text{W}$ 。

算出样品的三阶非线性极化率系数 $\chi^{(3)} = 4.75 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。表 1 为计算得到的玻璃样品所具有的各项三阶非线性光学性能参数。

采用 Miller 定律方程^[33]对钠硼硅基玻璃的 $\chi^{(3)}$ 值进行估算,得到其值为 $7.81 \times 10^{-15} \text{ esu}$,而所制得的样品玻璃三阶非线性极化率要比纯钠硼硅基玻璃大 4 个数量级,如此之大的影响究竟是不是表明该玻璃样品中成功的掺入了 Sb 纳米晶,于是,对该玻璃样品进行了微结构的表征。

表 1 玻璃样品在 800 nm 处的三阶非线性光学参数

Table 1 Third-order nonlinear optical parameters of the glass at 800 nm

Parameters	$\gamma / (\text{m}^2/\text{W})$	$\text{Re}[\chi^{(3)}] / \text{esu}$	$\beta / (\text{m}/\text{W})$	$\text{Im}[\chi^{(3)}] / \text{esu}$	$\chi^{(3)} / \text{esu}$
Glass sample	8.59×10^{-17}	2.61×10^{-11}	1.80×10^{-10}	3.48×10^{-12}	4.75×10^{-11}

3.4 XRD 分析

图 5 为玻璃样品的 XRD 谱图。据 Uchida^[34] 等报道金属纳米晶掺杂于玻璃中的 XRD 衍射峰一般是非常弱的,甚至检测不到。从图上可以看出,在 2θ 为 22° 左右有一个非晶态的大包峰,是由基玻璃衍射所引起的。几个尖锐的小峰分别对应 Sb 的晶面(JCPDS no. 35-0732)上的(012)、(104)、(110)、(202)、(024)、(116)、(122)晶面的特征衍射峰,这表明 Sb 以晶态形式存在于玻璃样品中,并且为斜方六面体结构,空间群为 $R-3m, Z=6$ ^[35]。尖锐的衍射峰说明所掺杂的 Sb 纳米颗粒结晶性很好。采用

Scherrer 公式^[36]对纳米晶的平均尺寸进行了估算,计算公式如下:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (7)$$

式中 d 为沿晶面垂直方向的晶粒大小, λ 是 X 射线衍射波长(0.154056 nm), β 为各主要衍射峰的半峰全宽, θ 为 Bragg 衍射角, K 为衍射峰形 Scherrer 常数,文中取 $K=0.9$ 。计算得出钠硼硅玻璃中 Sb 纳米晶的平均粒径大概为 22.9 nm,与下面同一样品的 TEM 分析结果吻合较好。通过 XRD 分析初步证实了该玻璃样品中已经掺入了 Sb 量子点。

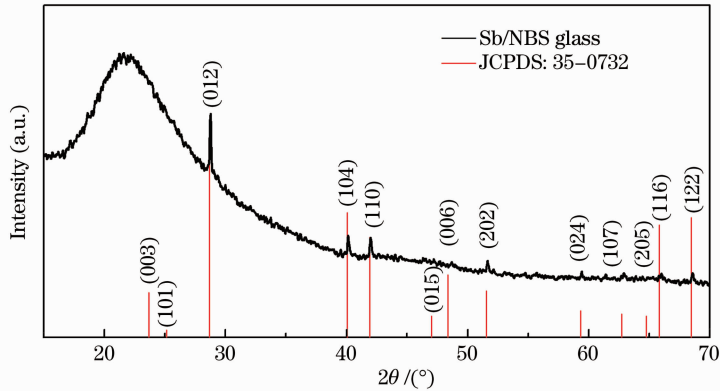


图 5 玻璃样品的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of Sb NPs doped sodium borosilicate glass sample

3.5 TEM 分析

为了更好的说明 Sb 量子点成功的掺入了钠硼硅玻璃体系中,对该玻璃样品进行了 TEM 分析。从图 6 (a)亮场下的 TEM 可以看到有一些黑点分散在样品中,这些黑点即为纳米颗粒,由于掺杂浓度低,黑点比较少,同时可以看出尺寸分布多集中在 19~25 nm 之间,如图 6(b)所示,平均尺寸为 22.06 nm,与上面的 XRD 结果基本相吻合。为确定这些颗粒是否为 Sb 颗粒,做了高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED),分别如图 6(c)、(d)所示。结合 XRD 结果,测量了高分辨图的指纹间距 $d=0.3106$ nm,对应 Sb 斜方晶系(012)晶面(JCPDS card no. 35-0732)。同时选区电子衍射特征图上可以看到一些亮斑组成的衍射环,表明该晶体为多晶的。运用晶体对电子衍射的布拉格定律,求得各衍射环对应的晶面间距 d ,与标准卡片中的 d 值对照之后,发现与 JCPDS card no. 35-0732 上的(012)、

(104)、(202)、(024)、(122)晶面的 d 值相对应,进一步验证了 XRD 结果。这表明成功的制得了 Sb 量子点玻璃。

3.6 XPS 分析

此外,用 XPS 检测了样品的元素组成,如图 7 所示,组成样品玻璃的 Na、B、Si、O、Sb 元素均在图上显示出来了。但是,化合态的 O 1s 对应的结合能为 530~532 eV,与 Sb 3d_{5/2} 的峰位相重叠,这与 Liu 等^[37]报道的 Sb 掺杂 BaSnO₃ 薄膜类似。为了分析 Sb 的价态同时辨别出 O 1s,对重峰进行窄区扫描,分峰拟合后的结果如图 8 所示。因 Sb 3d_{5/2} 与 O 1s 重合,所以 Sb 的价态一般由 Sb 3d_{3/2} 结合能来确定。图 8 中 537.2 eV 结合能处的峰对应 Sb 3d_{3/2} 轨道,对应 Sb 的价态为零价,从 XPS 分析也很好证明了 Sb⁰ 存在于所制备的玻璃样品中。这也从另一个方向佐证了成功制备出了 Sb 的量子点玻璃。

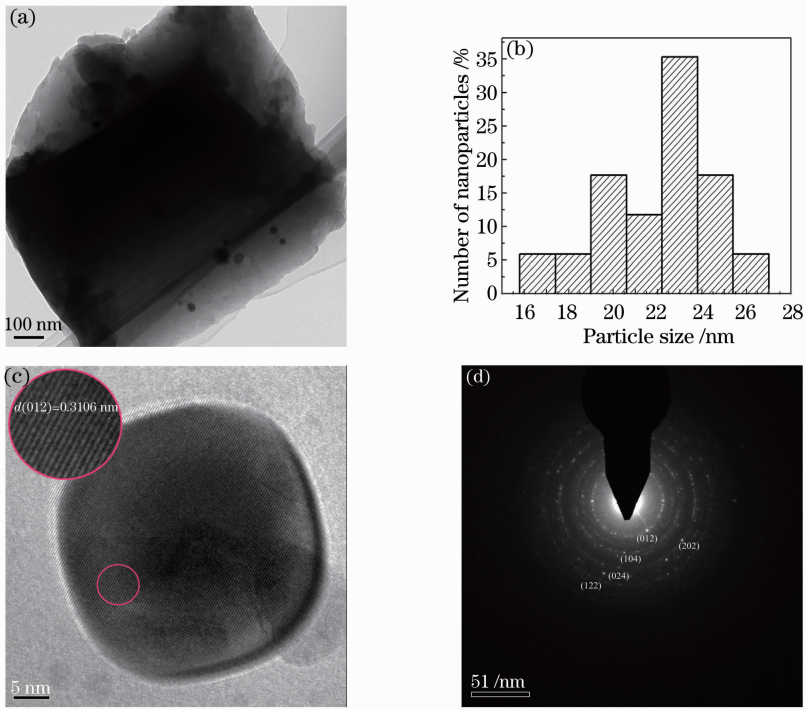


图 6 样品的 TEM 图像。(a)亮场下的 TEM 图；(b)尺寸分布图；(c) HRTEM 图；(d) SAED 图
Fig. 6 TEM images of glass sample. (a) TEM image in lighter background; (b) size distribution image; (c) HRTEM image; (d) SAED image

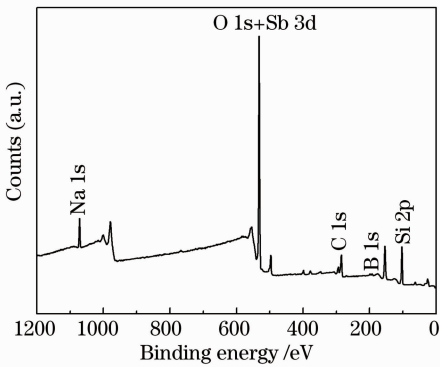


图 7 玻璃样品的 XPS 全谱
Fig. 7 XPS full spectrum of glass sample

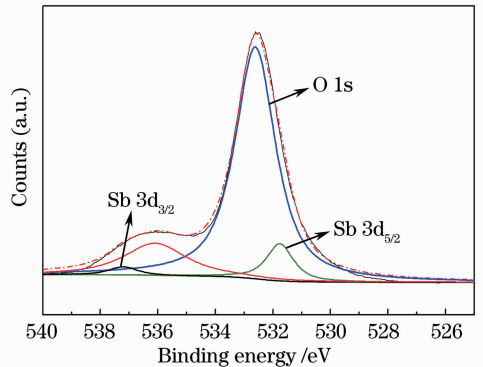


图 8 Sb 3d 和 O 1s 的 XPS 窄区扫描图
Fig. 8 Narrow spectrum of Sb 3d and O 1s peak

4 结 论

利用溶胶-凝胶法成功制备出了 Sb 纳米晶掺杂钠硼硅玻璃。XRD、TEM、XPS 分析表明：斜方六面晶相结构的 Sb 纳米晶以球状颗粒形式分散于玻璃中，平均颗粒尺寸约为 22.9 nm。吸收光谱表明，该样品在 566 nm 处有一等离子共振吸收峰，采用飞秒 Z-scan 技术于 800 nm 处的研究了 Sb 掺杂于钠硼硅玻璃的三阶非线性光学性能，非线性吸收类型为饱和吸收，具有自聚焦效应，非线性极化率为 4.75×10^{-11} esu。

参 考 文 献

- 1 G Speranza, L Minati, A Chiasera, *et al.*. Quantum confinement and matrix effects in silver-exchanged soda lime glasses [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(11): 4445–4450.
- 2 P N Prasad. *Nanophotonics* [M]. Wiley: New Jersey, 2004. 129–151.
- 3 Y Ma, J Lin, S Qin, *et al.*. Preparation of Ag nanocrystals embedded silicate glass by field-assisted diffusion and its properties of optical absorption [J]. *Solid State Sci*, 2010, 12 (8): 1413–1418.
- 4 J S Parramon, V Janicki, P Dubček, *et al.*. Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution [J]. *Opt Mater*, 2010, 32(4): 510–514.
- 5 H G S Pereyra, J A Alatorre, L R Fernández, *et al.*. High stability of the crystalline configuration of Au nanoparticles

- embedded in silica under ion and electron irradiation [J]. *J Nanopart Res*, 2010, 12(5): 1787–1795.
- 6 Ding Wenge, Lu Yunxia, Sun Xue, *et al.*. Temperature-dependent photoluminescence of silicon-nanostructure thin film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(8): 0831002.
丁文革, 卢云霞, 孙雪, 等. 纳米硅结构薄膜光致发光的温度依赖特性[J]. *光学学报*, 2012, 32(8): 0831002.
- 7 Xu Yunli, Li Chaolong, Jiang Hao, *et al.*. Nanoporous antireflective coating fabricated by organic-inorganic hybrid nanoparticles [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(1): 0131003.
许云丽, 李朝龙, 姜浩, 等. 有机/无机杂化纳米粒子制备多孔增透膜[J]. *光学学报*, 2012, 32(1): 0131003.
- 8 Xu Lei, Xia Haiping, Hu Minjie. Nano-copper sulfide for absorbing near infrared light [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(1): 0116001.
徐磊, 夏海平, 胡敏杰. 纳米硫化铜近红外吸收材料[J]. *光学学报*, 2013, 33(1): 0116001.
- 9 Yang Bin, Zhang Yuepin, Xu Bo, *et al.*. Preparation and optical properties of Ce-doped high lutetium-Gadolinium oxide glasses [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(2): 0216001.
杨斌, 张约品, 徐波, 等. 铈掺杂高钪镱氧化物玻璃制备和光谱性能[J]. *光学学报*, 2013, 33(2): 0216001.
- 10 S Chen, T Akai, K Kadono, *et al.*. A silver-containing halogen-free inorganic photochromic glass [J]. *Chem Commun*, 2001, (20): 2090–2091.
- 11 S Chen, T Akai, K Kadono, *et al.*. Reversible control of silver nanoparticle generation and dissolution in soda-lime silicate glass through X-ray irradiation and heat treatment [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(22): 3687–3689.
- 12 H Zeng, J Qiu, Z Ye, *et al.*. Irradiation assisted fabrication of gold nanoparticles-doped glasses [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 267(1-2): 156–160.
- 13 F Gonella, P Mazzoldi. Metal nanocluster composite glasses [J]. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, 2000, 4: 81–158.
- 14 Chen Haiyan, Chen Cong, Chen Lilin. Research of nonlinear single-mode fiber fabry-perot cavity ring-down [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(s1): s106004.
陈海燕, 陈聪, 陈礼林. 非线性单模光纤法布里-珀罗腔衰荡研究[J]. *光学学报*, 2012, 32(s1): s106004.
- 15 D Ricard, P Roussignol, C Flytzanis. Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids [J]. *Opt Lett*, 1985, 10(10): 511–513.
- 16 A I Rysanyansky, B Palant, S Debrus, *et al.*. Nonlinear optical properties of copper nanoparticles synthesized in indium tin oxide matrix by ion implantation [J]. *J Opt Soc Am B*, 2006, 23(7): 1348–1353.
- 17 J Olivares, J R Isidro, R D Coso, *et al.*. Large enhancement of the third-order optical susceptibility in Cu-silica composites produced by low-energy high-current ion implantation [J]. *J Appl Phys*, 2001, 90(2): 1064–1066.
- 18 B Karthikeyan, J Thomas, R Kesavamoorthy. Optical limiting with off-resonant excitations in Ag nanocomposite glasses: a Z-scan study [J]. *Non-Cryst Solids*, 2007, 353(13): 1346–1349.
- 19 L R P Kassab, R Miedzinski, I V Kityk, *et al.*. Electron beam induced second-harmonic generation in Er³⁺ doped PbO-GeO₂ glasses containing silver nanoparticles [J]. *Mater Sci; Mater Electron*, 2009, 20(1): 87–91.
- 20 M Yamane, Y Asahara. *Glasses for Photonics* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- 21 D L Zhang, Z B Deng, J B Zhang, *et al.*. Microstructure and electrical properties of antimony-doped tin oxide thin film deposited by sol-gel process [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(2): 353–357.
- 22 J Montero, C Guillén, J Herrero. Discharge power dependence of structural, optical and electrical properties of DC sputtered antimony doped tin oxide (ATO) films [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(8): 2113–2119.
- 23 A A J A Douri, F Y A Shakily, M F A Alias, *et al.*. Optical properties of Al- and Sb-doped CdTe thin films [J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2010, 2010: 947684.
- 24 K Terashima, T Hashimoto, T Uchino, *et al.*. Structure and nonlinear optical properties of Sb₂O₃-B₂O₃ binary glasses [J]. *Nippon Seramikusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, 1996, 104(11): 1008–1014.
- 25 K Susa, S Satoh, I Matsuyama. Optical properties of sol-gel derived Sb-doped silica glass [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 221(2): 125–134.
- 26 R A Zuhr, R H Magruder, T S Anderson. Optical properties of multi-component antimony-silver nanoclusters formed in silica by sequential ion implantation [C]. *MRS Proceedings*, 1995, 396: 391.
- 27 Z Pan, S H Morgan, D O Henderson, *et al.*. Linear and nonlinear optical response of bismuth and antimony implanted fused silica: annealing effects [J]. *Optical Materials*, 1995, 4(6): 675–684.
- 28 Weidong Xiang, Haijun Zhao, Jiasong Zhong, *et al.*. The preparation and the third-order optical nonlinearities of sodium borosilicate glass doped with CuInS₂ quantum dots [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(5): 1588–1594.
- 29 S L Qu, Y W Zhang, H J Li, *et al.*. Nanosecond nonlinear absorption in Au and Ag nanoparticles precipitated glasses induced by a femtosecond laser [J]. *Optical Materials*, 2006, 28(3): 259–265.
- 30 M S Bahae, 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.
- 31 M S Bahae, D J Hagan, E W V Stryland. Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption [J]. *Phys Rev Lett*, 1990, 65(1): 96–99.
- 32 T Kanagasakaran, P Mythili, P Srinivasan, *et al.*. Studies on the growth, optical, thermal, and mechanical properties of pure and o-nitroaniline doped benzil crystal [J]. *Cryst Growth Des*, 2008, 8(7): 2335–2339.
- 33 N Sugimoto, H Kanbara, S Fujiwara, *et al.*. Third-order optical nonlinearities and their ultrafast response in Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses [J]. *J Opt Soc Am B*, 1999, 16(11): 1904–1908.
- 34 K Uchida, S Kaneko, S Omi, *et al.*. Optical nonlinearities of a high concentration of small metal particles dispersed in glass: copper and silver particles [J]. *J Opt Soc Am B*, 1994, 11(7): 1236–1243.
- 35 M T Cuberes, B Stegemann, B Kaiser, *et al.*. Ultrasonic force microscopy on strained antimony nanoparticles [J]. *Ultramicroscopy*, 2007, 107(10): 1053–1060.
- 36 H P Klug, L E Alexander. *X-Ray Diffraction Procedures* [M]. New York: Wiley, 1962, 491.
- 37 Q Z Liu, J M Dai, Z L Liu, *et al.*. Electrical and optical properties of Sb-doped BaSnO₃ epitaxial films grown by pulsed laser deposition [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43(45): 455401.