

## 铜纳米晶-有序多孔氧化铝复合膜光学性能的研究

刘 艳<sup>1</sup>, 杨修春<sup>1</sup>, 周 慧<sup>2</sup>, 侯军伟<sup>1</sup>, 韩珊珊<sup>1</sup>, 钱士雄<sup>2</sup>

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 复旦大学 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

**摘 要:** 采用常压直流电沉积技术在有序多孔氧化铝(OPAA)模板内沉积 Cu 纳米晶, 制备出光学透明的铜纳米晶/OPAA 复合膜. 利用 FESEM、TEM、紫外可见分光光度计、Z-scan 技术、泵浦探测技术对该复合材料的形貌、结构、线性光吸收、三阶非线性极化率和光响应时间进行了分析. 结果表明, Cu 纳米颗粒具有面心立方结构, 直径在 40~50 nm 之间, 分布在 OPAA 模板的分叉孔道区. 填充于有序多孔氧化铝模板中的 Cu 纳米晶在 584 nm 处出现等离子体共振吸收峰. 当探测光波长远离铜纳米晶的等离子体共振吸收峰时, Cu 纳米晶/多孔氧化铝复合膜出现光致吸收特性, 而当探测光波长接近铜纳米晶的等离子体共振吸收峰时, 出现光致漂白现象. 该复合膜非共振三阶非线性极化率为  $0.73 \times 10^{-9} \text{esu}$ , 光响应时间为 1.3 ps.

**关 键 词:** 有序多孔氧化铝; 铜纳米晶; 三阶光学非线性

中图分类号: TB333

文献标识码: A

## Optical Properties of Cu Nanocrystalline-OPAA Composite Film

LIU Yan<sup>1</sup>, YANG Xiu-Chun<sup>1</sup>, ZHOU Hui<sup>2</sup>, HOU Jun-Wei<sup>1</sup>, HAN Shan-Shan<sup>1</sup>, QIAN Shi-Xiong<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Optically transparent Cu nanocrystalline/OPAA composite film was successfully prepared by electrodepositioning Cu into ordered porous anodic alumina (OPAA) template using constant voltage direct current technique. The morphology, structure, linear optical absorption, third-order optical nonlinearity and ultrafast dynamics of the Cu/OPAA composite were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscope (TEM), UV-Vis spectrophotometer, Z-scan technique and femtosecond pump-probe experiment. The results show that Cu nanoparticles have diameters of 40~50 nm with face center cubic structure and disperse in the branched pores of the OPAA template, which induce a surface plasmon resonance (SPR) absorption at 584 nm. When the probe optical wavelength is far away from the SPR wavelength, Cu nanocrystalline/OPAA composite film possesses a character of light-induced absorption. When the probe optical wavelength is near the SPR wavelength, it possesses a photo-bleaching character. The composite film has a non-resonant third-order nonlinear susceptibility of  $0.73 \times 10^{-9} \text{esu}$  and a response time of 1.3 ps.

**Key words:** ordered porous anodic alumina; Cu nanocrystalline; third-order optical nonlinearity

收稿日期: 2010-11-15; 收到修改稿日期: 2011-01-06

基金项目: 上海市科委基础研究重点项目(08JC419000)

Basic Research Project of Shanghai Science and Technology Commission(08JC419000)

作者简介: 刘 艳(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: liuyanlwsmile@163.com

通讯作者: 杨修春, 教授. E-mail: yangxc@tongji.edu.cn

当金属颗粒尺寸减小到纳米尺度时, 由于表面效应、小尺寸效应、量子限制效应和介电限域效应, 使其具有与体材料不同的光学特性<sup>[1-2]</sup>. 研究发现, 将金属纳米颗粒掺入介电材料中, 复合材料具有可调控的线性光学吸收、较大的三阶非线性极化率和超快的光响应时间等优点<sup>[3-6]</sup>. 这类材料在表面增强光谱分析、传感器、非线性光波导、光开关、光计算和光存储等方面具有应用价值<sup>[7-10]</sup>. Yang 等<sup>[11-12]</sup>将金属 Ag 纳米颗粒掺入硅酸盐玻璃中, 在飞秒激光激发下, 三阶非线性极化率高达  $10^{-9}$  esu, 快弛豫过程达到 0.2 ps. You 等<sup>[13]</sup>制备了 Ag: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米薄膜, 当 Ag 掺杂浓度较低时, 能量弛豫过程只存在快弛豫过程, 响应时间为皮秒级, 是理想的超快光响应材料.

近年来, 以有序多孔氧化铝(ordered porous anodic alumina, OPAA)为模板, 制备金属纳米阵列结构成为广泛应用的合成方法<sup>[14-18]</sup>. 但是对复合体系光学性能的研究尤其是三阶非线性性能的研究较少. Zong 等<sup>[19]</sup>利用纳秒激光研究了 Ag 纳米棒/OPAA 复合膜的三阶非线性极化率, 但热效应引起的三阶非线性效应占有较大比例. 飞秒激光脉冲宽度很小, 排除了热效应引起的三阶非线性效应, 有利于研究纳米颗粒的电子弛豫过程和电子跃迁对金属纳米颗粒三阶非线性光学性能的影响<sup>[11, 20]</sup>. 本工作以自制的有序多孔氧化铝为模板, 通过直流电沉积法在 OPAA 孔道内填充 Cu 纳米晶, 研究了该复合体系在飞秒激光下的三阶非线性极化率和能量弛豫过程.

## 1 实验部分

### 1.1 有序多孔氧化铝模板的制备

采用二次阳极氧化法制备有序多孔氧化铝模板<sup>[17-18]</sup>. 对高纯铝片(99.999%)依次进行退火, 超声清洗, 去除自然氧化膜和电抛光处理后, 得到光亮洁净的铝片. 将处理好的铝片在 0.3mol/L 的草酸溶液中进行第一次氧化, 氧化电位为 40V, 温度恒定在 5℃, 氧化时间为 4h. 然后, 将铝片放入 60℃的磷酸与铬酸的混合溶液中浸泡 8h, 以除去第一次氧化过程中形成的氧化膜. 接着进行第二次氧化, 氧化时间为 3h, 其他条件与第一次氧化相同. 二次氧化的后期采用阶梯降压法, 以减薄氧化铝阻挡层厚度, 使其可以进行直流电沉积, 其工艺如下: 将氧化电压以 2V/min 的速度从 40V 降到 30V, 再以 1V/min 的速度从 30V 降到 5V, 并在 5V 保持 10min.

从电解槽中取出模板, 在 35℃, 5wt%磷酸溶液扩孔 30min, 用去离子水清洗干净, 即得到所需的氧化铝模板.

### 1.2 Cu/OPAA 复合膜的制备

直流电沉积在 LK98B II 微机电化学分析系统上进行. 以自制的带有铝基体的多孔氧化铝模板为工作电极, 饱和甘汞电极和铂电极为参比电极和对电极. 采用 -6.0 V 的直流电压在 CuSO<sub>4</sub> (0.2mol/L) 和 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0.05mol/L) 的混合液中沉积 200s. 电化学沉积完成后, 用 CuCl<sub>2</sub> 溶液将样品背面的铝基去除, 再用去离子水清洗, 干燥, 得到 Cu/OPAA 复合膜.

### 1.3 样品的表征

采用 Quanta 200 FEG 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析 OPAA 模板的形貌. H-800 透射电镜(TEM)用于分析 Cu 纳米晶的形貌、组成和结构. 采用 Hitachi 3310 紫外-可见分光光度计研究 OPAA 模板和 Cu/OPAA 复合膜的线性光学吸收. 采用 Z-scan 技术研究复合膜的三阶非线性极化率, 其实验装置见参考文献[11-12]. 采用双色泵浦-探测实验技术(Pump-probe)研究样品的超快能量弛豫过程, 其实验装置见参考文献[11-12].

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 OPAA 模板的表征

图 1 为 OPAA 模板的扫描电镜照片. 从图 1(a)中可以看出氧化铝模板的孔洞分布均匀有序, 孔径大小一致, 孔的直径约为 60~70nm, 孔密度约为  $1.0 \times 10^{10}/\text{cm}^2$ . 孔单胞为六角状结构, 孔洞呈圆形. 图 1(b)为 OPAA 模板的横截面形貌, 可以观察到孔道取向高度一致, 互不连通、彼此平行且垂直于膜表面. 在接近表面(铝基体一侧)200nm 左右厚度的区域, 孔道开始分枝生长, 孔径变小, 有序度变差, 但始终垂直于膜表面<sup>[18]</sup>. 在电沉积过程中, 铜离子

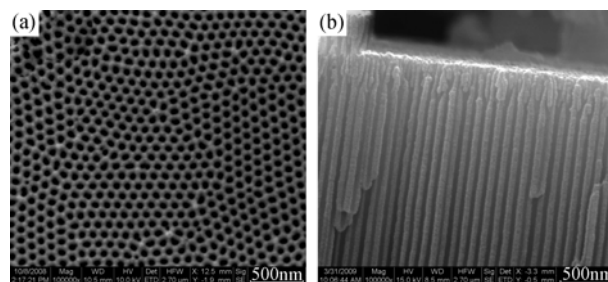


图 1 OPAA 模板的 FESEM 照片  
Fig. 1 FESEM images of OPAA template  
(a) Top-view; (b) Cross-section image

在分叉孔的底部优先沉积, 然后沿着孔道生长. 通过控制电沉积时间, 可以得到纳米颗粒、纳米棒或纳米线的有序阵列结构. 为了得到透明的 Cu/OPAA 复合膜, 实验采用的沉积时间较短.

## 2.2 Cu 纳米晶的 TEM 表征

将部分 Cu/OPAA 复合膜放入 5wt% NaOH 溶液中, 在室温下充分腐蚀, 然后用去离子水稀释并超声分散, 再通过离心分离, 移去上面的清液. 最后用酒精稀释离心沉淀物, 超声分散后, 用滴管吸取悬浮液滴在 Cu 网上. 图 2 为 Cu 纳米晶的 TEM 照片及选区电子衍射(SAED)谱, 从图中可以看出, Cu 纳米颗粒表面光滑, 直径约为 40~50nm, 小于 OPAA 模板有序区域的纳米孔道直径(60~70nm). 因此, 纳米颗粒的生长区域为分叉孔道区. SAED 分析显示, Cu 纳米颗粒为面心立方结构.

## 2.3 Cu/OPAA 复合膜的线性光吸收

图 3 为 OPAA 模板和 Cu/OPAA 复合膜的线性光吸收光谱. 由图 3 可知, OPAA 模板在可见光区吸收很小, 且只有一个吸收边. Cu/OPAA 复合膜在 584 nm 处有一个吸收峰, 为 Cu 纳米颗粒的表面等

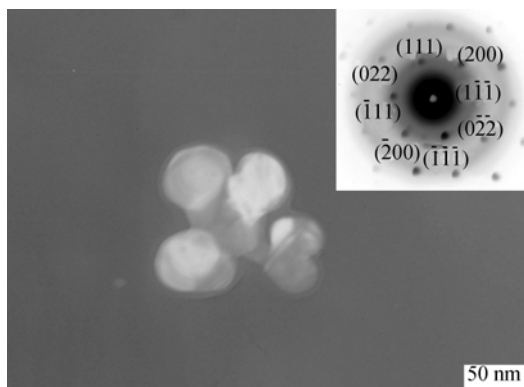


图 2 Cu 纳米晶的 TEM 照片和 SAED 分析

Fig. 2 TEM image and SAED pattern of Cu nanocrystalline

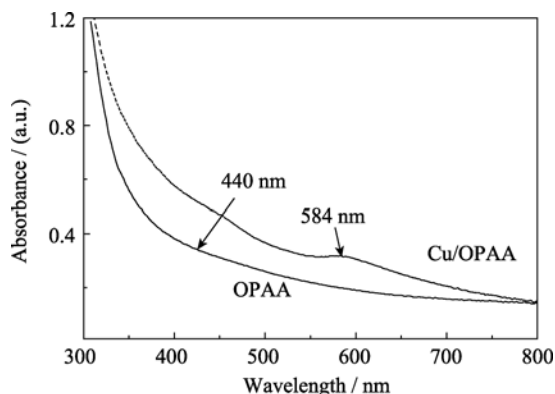


图 3 OPAA 模板和 Cu/OPAA 复合膜的光吸收谱

Fig. 3 Optical absorption spectra of OPAA template and Cu/OPAA film

离子共振吸收<sup>[21-22]</sup>. 在 440 nm 处有一个弱的吸收峰, 与 Cu<sub>2</sub>O 的吸收峰位置吻合<sup>[23]</sup>. 这是由于 Cu 纳米晶的表面能较高, 在放置过程中表面部分被氧化生成 Cu<sub>2</sub>O 的缘故<sup>[17]</sup>.

## 2.4 Cu/OPAA 复合膜的三阶非线性光学性能

图 4 是 Cu/OPAA 复合膜的 Z-scan 闭口信号及其拟合曲线. 激光源为锁模钛蓝宝石激光器 (Spectra-Physics, Spitfire), 其输出的波长为 800 nm, 重复频率为 1 kHz, 脉冲宽度为 140 fs, 聚焦前光斑直径为 5 mm, 聚焦透镜焦距为 14 cm, 单脉冲能量为 0.26 μJ. 三阶非线性极化率  $\chi^{(3)} = \text{Re} \chi^{(3)} + i \text{Im} \chi^{(3)}$ , 其中实部为三阶非线性折射率, 由 Z-scan 闭口信号得出; 虚部为三阶非线性吸收率, 由 Z-scan 开口信号得出<sup>[11, 24]</sup>.

由图 4 可以看出, 测量的曲线先谷后峰, 三阶非线性极化率的实部符号为正, 样品表现出自聚焦特性, 即样品在激光光路中起会聚作用<sup>[11]</sup>. 利用公式(1)<sup>[25]</sup>对实验数据进行拟合,

$$T = 1 - \frac{4\phi_0(z/z_0)}{[(z/z_0)^2 + 9][(z/z_0)^2 + 1]} \quad (1)$$

其中,  $T$  为归一化透过率,  $z$  为样品离激光焦点的距离,  $z_0$  为激光束的衍射长度.  $\phi_0 = 12k\pi^2 L_{\text{eff}} \chi_{\text{real}}^{(3)} / (n_0^2 c)$ , 其中  $L_{\text{eff}}$ 、 $n_0$  分别为样品的有效厚度和线性折射率. 计算可得样品三阶非线性折射率为  $0.73 \times 10^{-9}$  esu. Cu/OPAA 复合膜的 Z-scan 开口信号非常小, 可以忽略不计. 因此 Cu/OPAA 复合膜的三阶非线性极化率  $|\chi^{(3)}| \approx \text{Re} \chi^{(3)} = 0.73 \times 10^{-9}$  esu. 施剑林课题组<sup>[26-27]</sup>将金属 Au、Ag 纳米颗粒填充到介孔硅中, 所得复合材料的三阶非线性极化率分别为  $5.62 \times 10^{-11}$  和  $0.94 \times 10^{-10}$  esu.

图 5 为 Cu/OPAA 复合膜的泵浦探测实验的归一

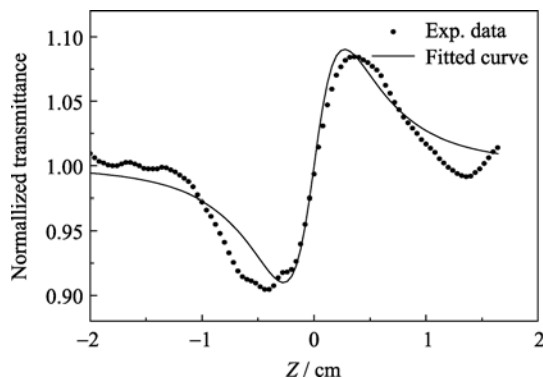


图 4 Cu/OPAA 复合膜的 Z-scan 闭口信号

Fig. 4 Normalized transmittance of close-aperture Z-scan of Cu/OPAA film

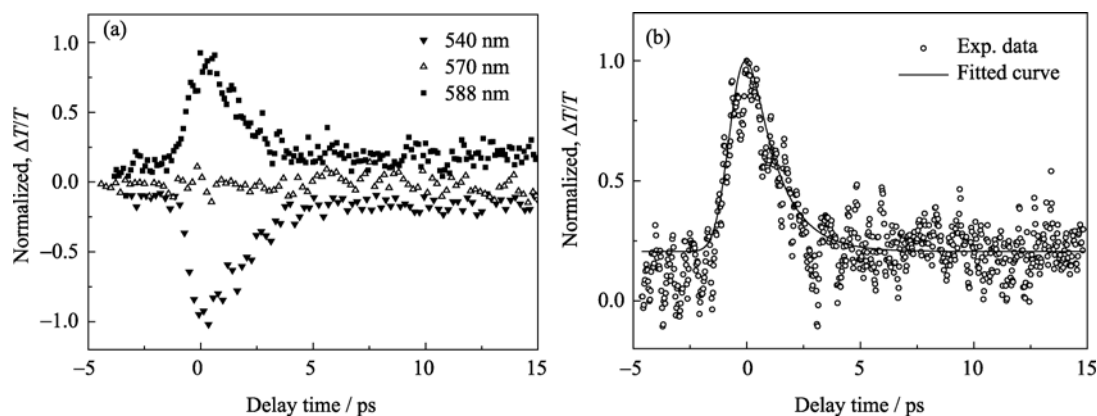


图 5 Cu/OPAA 复合膜泵浦探测归一化数据

Fig. 5 Normalized pump-probe signals  $\Delta T/T$  for Cu/OPAA film measured at different wavelength (a) 540, 570 and 588nm; (b) 580nm

化数据及拟合结果. 实验中的泵浦光为 Spitfire 输出的 800nm 飞秒激光, 探测光为 800nm 飞秒激光聚焦打到流动水池后产生的白光超连续谱中由单色仪选出的某一波长的光. 由图 5(a)可见, 样品在探测光位于铜纳米晶的等离子共振峰(曲线 588nm)附近时出现光致漂白, 而在远离等离子共振峰(曲线 540nm)进行探测时, 出现光致吸收特性. 这是由于铜受 800nm 泵浦光激发后, 电子布居发生改变, 使得复合膜的 SPR 红移和展宽所造成的<sup>[12]</sup>.

由图 5(b)可知, 样品在 580 nm 探测光下表现出光致漂白行为, 且归一化透过率变化曲线在弛豫过程前后的基线持平, 故可以采用单指数衰减函数拟合实验数据, 计算公式<sup>[28]</sup>为:

$$T = T_1 \exp(t/t_1) + C \quad (2)$$

其中,  $T_1$  为弛豫过程的强度,  $t_1$  为弛豫过程的特征时间,  $C$  为常数.

拟合曲线与实验数据匹配良好, 得到的弛豫时间为 1.3ps. 当激光脉冲通过金属纳米晶-介电复合材料时, 金属纳米晶吸收激光能量, 导致电子跃迁(带间和带内跃迁), 激发电子形成非平衡的热电子分布, 热电子在数十个至数百个飞秒的时间内通过电子-电子之间的相互碰撞在电子体系内部达到新的热平衡; 然后处于热平衡温度的电子和晶格通过电子-声子相互作用在数个皮秒内达到热平衡; 最后在几十至几百个皮秒的时间内, 通过声子-声子相互作用使得金属纳米颗粒吸收的能量传导至周围介质, 与周围介质达到热平衡<sup>[29]</sup>. 因此, 实验得到的 1.3ps 的光响应时间对应着电子-声子相互作用.

### 3 结论

以自制的有序多孔氧化铝为模板, 采用常压直流电沉积法制备了 Cu 纳米晶/OPAA 复合透明膜. Cu 纳米颗粒具有面心立方结构, 直径在 40~50 nm 之间, 分布在 OPAA 模板的分叉孔道区. 填充于有序多孔氧化铝模板中的 Cu 纳米晶在 584 nm 处出现等离子体共振吸收峰. 当探测光波长远离铜纳米晶的等离子体共振吸收峰时, Cu 纳米晶/多孔氧化铝复合膜出现光致吸收特性, 而当探测光波长接近铜纳米晶的等离子体共振吸收峰时, 出现光致漂白现象. 该复合膜非共振三阶非线性极化率为  $0.73 \times 10^{-9} \text{ esu}$ , 光响应时间为 1.3ps, 是一种重要的全光开关材料.

### 参考文献:

- [1] Kreibig U, Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer, 1995: 26-75.
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001: 79-84.
- [3] Link S, El-Sayed M A. Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(40): 8410-8426.
- [4] Thomas S, Nair S K, Jamal E, et al. Size-dependent surface plasmon resonance in silver silica nanocomposites. *Nanotechnology*, 2008, **19**(7): 075710-1-7.
- [5] Voisin C, Fatti N D, Christofilos D, et al. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *J. Phys.*

- Chem. B*, 2001, **105(12)**: 2264–2280.
- [6] Jiang Y, Wang H Y, Xie L P, *et al.* Study of electron-phonon coupling dynamics in Au nanorods by transient depolarization measurements. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(7)**: 2913–2917.
- [7] Kondo T, Nishio K, Masuda H. Surface-enhanced Raman scattering in multilayered Au nanoparticles in anodic porous alumina matrix. *Appl. Phys. Exp.*, 2009, **2**: 032001–032003.
- [8] Ji N, Ruan W D, Wang C X, *et al.* Fabrication of silver decorated anodic aluminum oxide substrate and its optical properties on surface-enhanced Raman scattering and thin film interference. *Langmuir*, 2009, **25(19)**: 11869–11873.
- [9] Jain P K, Huang X H, El-Sayed I H, *et al.* Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts Chem. Res.*, 2008, **41(12)**: 1578–1586.
- [10] Schrof W, Rozouvan S, Keuren E V, *et al.* Nonlinear optical properties of polyelectrolyte thin film containing gold nanoparticles investigated by wavelength dispersive femtosecond degenerate four wave mixing (DFWM). *Adv. Mater.*, 1998, **10(4)**: 338–341.
- [11] Yang X C, Li Z H, Li W J, *et al.* Optical nonlinearity and ultrafast dynamics of ion exchanged silver nanoparticles embedded in soda-lime silicate glass. *Chin. Sci. Bull.*, 2008, **53(5)**: 695–699.
- [12] Yang X C, Dong Z W, Liu H X, *et al.* Effects of thermal treatment on the third-order optical nonlinearity and ultrafast dynamics of Ag NPs embedded in silicate glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **475(4/5/6)**: 256–259.
- [13] You G J, Zhou P, Zhang C F, *et al.* Ultrafast studies on the energy relaxation dynamics and the concentration dependence in Ag: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films. *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **413(1/2/3)**: 162–167.
- [14] Choi J, Sauer G, Nielsch K, *et al.* Hexagonally arranged monodisperse silver nanowires with adjustable diameter and high aspect ratio. *Chem. Mater.*, 2003, **15(3)**: 776–779.
- [15] Zong R L, Zhou J, Li B, *et al.* Optical properties of transparent copper nanorod and nanowire arrays embedded in anodic alumina oxide. *J. Chem. Phys.*, 2005, **123(9)**: 094710–1–5.
- [16] 徐敏敏, 王 梅, 姚建林, 等. 模板法合成金属-分子-金属异质结及表面增强拉曼光谱研究. *光谱学与光谱分析*, 2009, **129(15)**: 1289–1291.
- [17] 邹 骁, 李晓宁, 杨修春, 等. Cu/AAO 复合材料的制备及表征. *功能材料*, 2010, **41(2)**: 321–323.
- [18] Yang X C, Zou X, Liu Y, *et al.* Preparation and characteristics of large-area and high-filling Ag nanowire arrays in OPAA template. *Mater. Lett.*, 2010, **64(13)**: 1451–1454.
- [19] Zong R L, Zhou J, Li Q, *et al.* Linear and nonlinear optical properties of Ag nanorods/AAM composite films. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398(1/2/3)**: 224–227.
- [20] Ballesteros J M, Solis J, Serna R, *et al.* Nanocrystal size dependence of the third-order nonlinear optical response of Cu: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74(19)**: 2791–2793.
- [21] Liu X, Cai W P, Bi H J. Optical absorption of copper nanoparticles dispersed within pores of monolithic mesoporous silica. *J. Mater. Res.*, 2002, **17(5)**: 1125–1128.
- [22] 杨修春, 刘会欣, 李玲玲, 等. 影响贵金属纳米颗粒表面等离子体共振因素评述. *功能材料*, 2010, **41(2)**: 341–345.
- [23] Murase N, Yazawa T. Partially reduced cuprous oxide nanoparticles formed in porous glass reaction fields. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84(10)**: 2269–2273.
- [24] Cui F M, Hua Z L, He Q J, *et al.* Preparation and third-order optical nonlinearity of gold nanoparticles incorporated mesoporous TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2009, **26(1)**: 107–112.
- [25] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quant. Electron.*, 1990, **26(4)**: 760–769.
- [26] Gu J L, Shi J L, You G J, *et al.* Incorporation of highly dispersed gold nanoparticles into the pore channels of mesoporous silica thin films and their ultrafast nonlinear optical response. *Adv. Mater.*, 2005, **17(5)**: 557–560.
- [27] Gu J L, Li Y S, Li W, *et al.* Ultrafast nonlinear optical response of Ag nanoparticles embedded in mesoporous thin films. *Res. Chem. Intermed.*, 2009, **35(6/7)**: 807–816.
- [28] 黄仕华, 陆 防. ZnSe 纳米晶材料的超快吸收谱. *半导体学报*, 2006, **27(4)**: 717–720.
- [29] Rashidi-Huyeh M, Palpant B. Thermal response of nanocomposite materials under pulsed laser excitation. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96(8)**: 4475–4482.