

## 含 Ag 量子点钠硼硅玻璃的三阶非线性光学性质

赵秀丽<sup>1</sup>, 梁晓娟<sup>1</sup>, 罗洪艳<sup>1</sup>, 陈兆平<sup>1</sup>, 向卫东<sup>1,2</sup>

(1. 温州大学 化学与材料工程学院, 温州 325035; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘 要:** 以正硅酸乙酯、硼酸、金属钠为前驱体采用溶胶-凝胶法合成含 Ag 量子点的钠硼硅玻璃。X 射线粉末衍射 (XRD) 分析 Ag 量子点具有立方相。通过透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 测定量子点的尺寸和分布, 结果显示在玻璃中量子点呈规则的球形, 并且尺寸在 5~13 nm 之间。紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱仪得到 Ag 量子点的表面等离子体共振吸收峰大约在 406 nm 附近; 利用飞秒 Z-scan 技术在 800 nm 波长处用飞秒钛宝石激光辐照对 Ag 量子点玻璃的非线性光学性质进行研究, 该玻璃的非线性折射率  $\gamma$ 、非线性吸收系数  $\beta$  和三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  分别为  $-1.72 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $9.96 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 、 $1.01 \times 10^{-11} \text{ esu}$ 。

**关 键 词:** Ag 量子点; 吸收; Z-scan; 钠硼硅玻璃

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Third-order Nonlinear Optical Properties of Silver Quantum Dots Doped in Sodium Borosilicate Glass

ZHAO Xiu-Li<sup>1</sup>, LIANG Xiao-Juan<sup>1</sup>, LUO Hong-Yan<sup>1</sup>, CHEN Zhao-Ping<sup>1</sup>, XIANG Wei-Dong<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** Silver quantum dots doped in sodium borosilicate glass were synthesized through Sol-Gel method using tetraethyl orthosilicate (TEOS), boracic acid, metallic sodium as precursors. X-ray powder diffraction (XRD) analyses revealed that silver quantum dots were cubic crystalline phase; size and distribution of the quantum dots were measured by transmission electron microscope (TEM) as well as high-resolution transmission electron microscope (HRTEM). The results showed that spherical shape formed uniformly in the glass, and the size of these quantum dots ranged from 5 nm to 13 nm. Ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectrometer obtained surface plasma resonance (SPR) absorption peaks as that of the Ag quantum dots at about 406 nm. Nonlinear optical properties of silver quantum dots doped glass were investigated by using Z-scan technique at the wavelength of 800 nm with femtosecond Ti: sapphire laser radiation. The values of nonlinear refraction index  $\gamma$ , nonlinear absorption coefficient  $\beta$  and the third-order nonlinear optical susceptibility  $\chi^{(3)}$  of the glass were estimated to be  $-1.72 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ ,  $9.96 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ ,  $1.01 \times 10^{-11} \text{ esu}$ , respectively.

**Key words:** silver quantum dots; absorption; Z-scan; sodium borosilicate glass

近年来, 含有金属纳米颗粒的玻璃材料以其独特的光学性能及其在非线性光学领域的潜在应用引

起了人们极大的关注和兴趣, 尤其是贵金属 (如 Au、Ag) 纳米颗粒在可见光区域内具有独特的表面

收稿日期: 2012-12-24; 收到修改稿日期: 2013-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(51272059); 浙江省科技创新团队项目(2009R50010)

National Natural Science Foundation of China (51272059); Zhejiang Province Key Scientific and Technological Innovations Team of China (2009R50010)

作者简介: 赵秀丽(1987-), 女, 硕士研究生. E-mail: xiulizhao@126.com

通讯作者: 梁晓娟, 研究员. E-mail: lxj6126@126.com; 向卫东, 教授. E-mail: xiangweidong001@126.com

等离子体共振 (SPR) 性质<sup>[1-2]</sup>, 在器件多功能化和集成化的光学领域内体现出非常重要的作用<sup>[3]</sup>, 并且在光学器件如全光开关<sup>[4]</sup>、光波导<sup>[5]</sup>、光存储<sup>[6]</sup>、光限幅等方面具有很好的应用价值。因此, 对玻璃中掺杂贵金属纳米颗粒的制备、非线性光学性质等方面的研究非常重要。贵金属纳米颗粒可以通过不同的方式引入到玻璃基体中, 常用的方法有高温熔融法<sup>[2, 7]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[8-10]</sup>、离子注入法<sup>[1]</sup>、离子交换法<sup>[11-12]</sup>、飞秒激光辐照法<sup>[13]</sup>和电场辅助法<sup>[14]</sup>等。

贵金属纳米粒子复合玻璃由于其中纳米粒子强的表面等离子体共振效应使得这种材料具有独特的线性和非线性光学性质, 例如高的非线性光学克尔极化率<sup>[15]</sup>和超快非线性响应等。作为贵金属重要的组成元素, Ag 一直是人们关注和研究的热点元素, 它是 IB(铜族)元素, 具有 4 个立方体对角线, 属于立方晶系。由于掺杂 Ag 纳米颗粒的玻璃在 SPR 附近受强光作用能产生很大的光学非线性, 具有快的光响应速度等特性, 在光通信、光信息处理、光计算的器件方面具有重要的应用。Qu 等<sup>[2]</sup>采用熔融法在钠钙硅玻璃中引入了 Ag 纳米颗粒, 并且在 532 nm 波长处测得的三阶非线性吸收具有反饱和吸收特征, 其三阶非线性极化率虚部  $\text{Im}\chi^{(3)} = 5.9 \times 10^{-8}$  esu, 而引起这一现象主要是由于玻璃中 Ag 纳米颗粒的带隙间跃迁。Yang 等<sup>[11]</sup>着重探讨了热处理过程对 Ag 纳米颗粒掺杂玻璃三阶非线性光学性能的影响, 发现随着热处理温度的升高, 表面等离子共振吸收峰增强, 三阶非线性极化率从  $1.1 \times 10^{-11}$  esu 增大到  $1.48 \times 10^{-9}$  esu。Wang 等<sup>[16]</sup>通过离子注入法在  $\text{SiO}_2$  玻璃中有效形成了 Ag 颗粒, 利用 Z-扫描在 532 和 1064 nm 激发波长下的三阶非线性极化率分别为  $4.0 \times 10^{-8}$  和  $9.0 \times 10^{-8}$  esu。Joseph 等<sup>[17]</sup>在  $\text{SiO}_2$  玻璃中离子注入数量级为千电子伏特和兆电子伏特的  $\text{Ag}^+$ , 探讨了注入 Ag 离子浓度与 SPR 吸收峰、非线性吸收的关系。虽然已经有很多关于 Ag 纳米颗粒掺杂玻璃的研究报道, 但是采用溶胶-凝胶法制备 Ag 纳米颗粒掺杂玻璃的报道却很少。王大巍等<sup>[8]</sup>采用溶胶-凝胶技术得到含 Ag 纳米颗粒的  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BiO}_2$  玻璃, 并对其红外吸收、光学吸收、透射以及能谱进行了分析, 但未对 Ag 纳米颗粒在玻璃中的三阶非线性光学性质, SPR 吸收及其 XRD 谱图中 Ag 的衍射峰进行研究。本工作利用溶胶-凝胶法结合气氛烧结方式在  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃中掺入 Ag 纳米颗粒, 直接利用所制备出的玻璃片对其微结构和吸收光谱进行了表征, 同时借助飞秒激光 Z-scan 技术对该玻璃的三阶非线性光学性质进行分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

正硅酸乙酯 [ $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS, 分析纯]、金属钠(化学纯)、硼酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 分析纯)、乙二醇甲醚 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 分析纯)、无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 分析纯)、硝酸银 [ $\text{AgNO}_3$ , 分析纯]、硝酸 ( $\text{HNO}_3$ , 分析纯)、蒸馏水。

### 1.2 实验过程

将 TEOS 溶解在无水乙醇中, 滴入蒸馏水和适当 pH 的稀硝酸进行水解, 形成稳定的  $\text{SiO}_2$  前驱体溶液。把硼酸和金属钠分别溶解在乙二醇甲醚和无水乙醇中, 然后将溶解的硼酸和乙醇钠溶液依次加入已充分水解的  $\text{SiO}_2$  前驱体中, 形成透明、均一、稳定的钠硼硅溶胶。然后把溶解在无水乙醇中的  $\text{AgNO}_3$  溶液加入钠硼硅溶胶中, 形成透明、均一、稳定的含 Ag 溶胶, 倒入塑料盒中静置 2 d, 形成湿凝胶。在  $120^\circ\text{C}$  条件下干燥 15 d, 形成无开裂、完整的含 Ag 钠硼硅干胶。将获得的干胶从室温以  $10^\circ\text{C}/\text{h}$  的速率升温至  $300^\circ\text{C}$ , 并在此温度下开始通  $\text{O}_2$  气氛氧化, 然后以相同的速率分别加热至  $420^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$ 、 $470^\circ\text{C}$ , 换  $\text{H}_2$  气氛还原并保温 10 h, 然后升温至  $600^\circ\text{C}$  保温 5 h 进行密实化, 再降至室温得到不同温度下制得的含 Ag 量子点钠硼硅玻璃。将所得到的玻璃切割、抛光后进行 XRD、TEM、UV-Vis 和三阶非线性光学性质的测试。

### 1.3 样品表征

将所得的玻璃用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 德国 Bruker 公司, 铜靶,  $\lambda = 0.15408$  nm, 加速电压 40 kV, 扫描速率:  $0.02^\circ/\text{s}$ , 扫描范围:  $10^\circ \sim 90^\circ$ ) 分析玻璃样品中所掺杂 Ag 量子点的晶相结构; 利用 Tecnai F20 型透射电子显微镜 (TEM, 美国 FEI 公司, 加速电压 200 kV) 对玻璃样品中所掺杂 Ag 纳米颗粒的形貌、尺寸分布、晶型结构进行分析; 利用 UV-2450 型紫外-可见吸收光谱仪对玻璃样品的光吸收情况进行分析; 利用 Coherent Mira900-D 型飞秒激光 Z-扫描技术 (Ti: sapphire 激光器, 测试波长: 800 nm, 重复频率: 76 MHz, 脉冲宽度: 200 fs) 对玻璃样品的三阶光学非线性性质进行了分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线粉末衍射 (XRD) 分析

图 1 为不同温度热处理得到的玻璃样品的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, (111)、(200)、(220)、(311)

和(222) 衍射晶面均与标准卡片 JCPDS 65-2871 相一致, 没有其他杂质峰出现, 表明玻璃中所形成的纳米颗粒为立方相的 Ag。图 1(a~c)分别对应热处理温度为 420℃、450℃和 470℃, 掺杂浓度为 1.5wt%

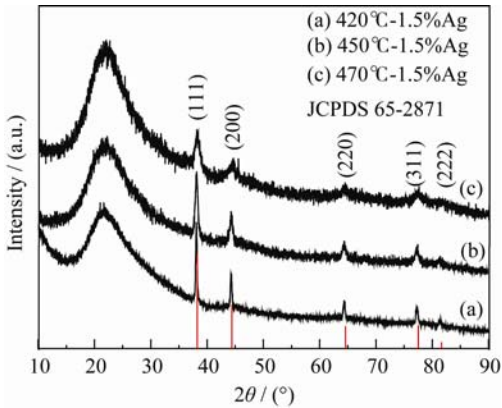


图 1 Ag 玻璃样品的 XRD 图谱和标准卡片  
Fig. 1 XRD patterns of the Ag glass sample and JCPDS card

的 Ag 量子点钠硼硅玻璃的 XRD 图谱, 从图谱中可以看出, 随着处理温度的升高, 衍射峰越宽, 衍射强度降低。在  $2\theta=23^\circ$  左右所对应的大包峰为玻璃基体峰。各晶面的晶面间距满足立方晶体公式:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \tag{1}$$

其中,  $d$  是晶面间距,  $a=0.40857\text{ nm}$ ,  $(hkl)$ 为晶面指数。根据公式计算得出的各晶面间距如表 1。

2.2 透射电子显微镜(TEM)分析

利用透射电子显微镜(TEM)来观察 Ag 量子点的颗粒分布、尺寸和微观结构。图 2 为 Ag 量子点钠硼硅玻璃的 TEM 照片。从图 2(a)可以看到大量黑

表 1 Ag 量子点的结构参数					
Table 1 Structure parameter of Ag quantum dots					
(hkl)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$d_{hkl}/\text{nm}$	0.235	0.204	0.144	0.123	0.117

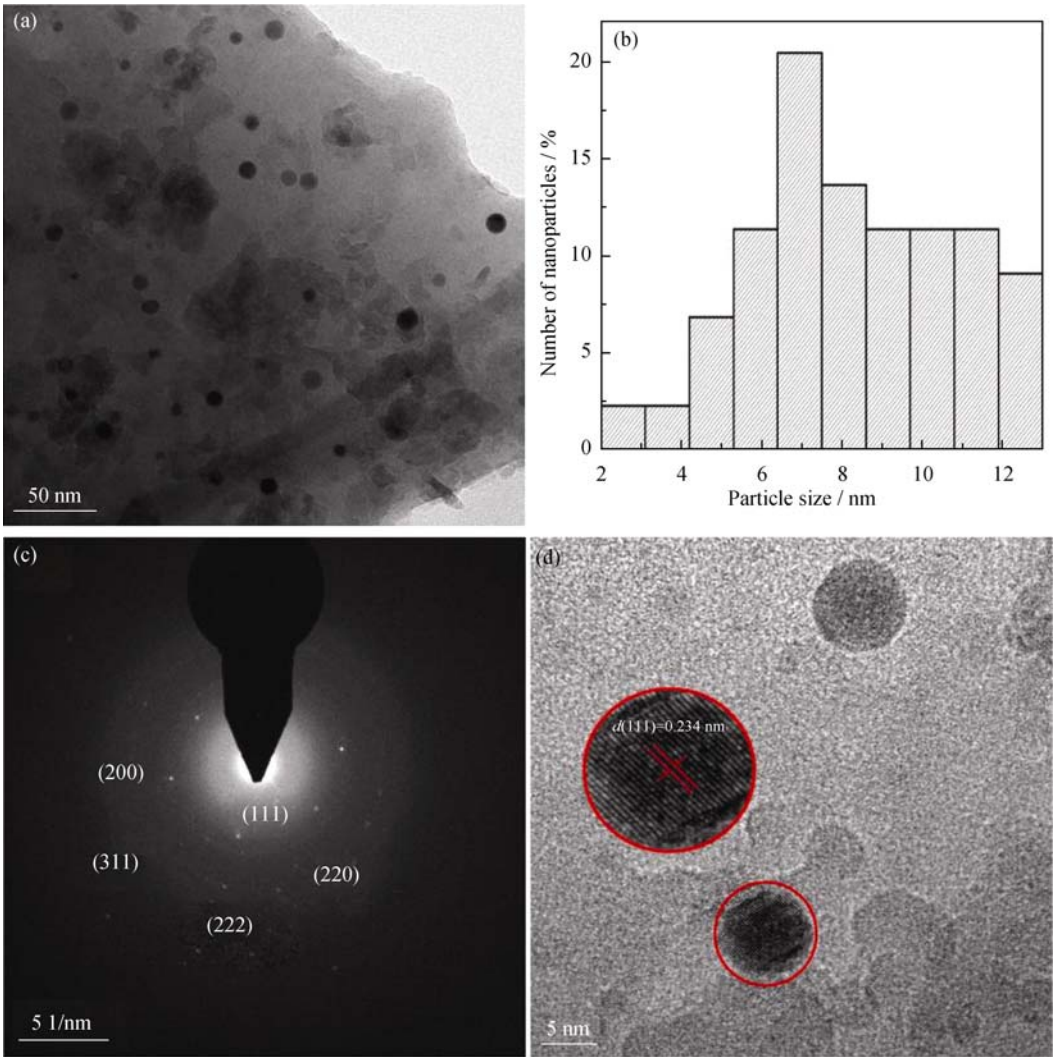


图 2 Ag 玻璃样品的(a)TEM 照片、(b)尺寸分布图、(c)SAED 分析和(d)HRTEM 照片  
Fig.2 (a) TEM image; (b) Size distribution image; (c) SAED Pattern; (d) HRTEM image of the Ag glass sample

色的纳米颗粒镶嵌在玻璃基体中, 这些纳米颗粒具有规则的圆球形几何形状, 颗粒尺寸分布在 5~13 nm 之间(图 2(b)), 并且这些纳米颗粒展现出了很好的分散性, 并没有团聚现象的发生。利用选区电子衍射(SAED)和高分辨透射电镜(HRTEM)对镶嵌在玻璃基体中的 Ag 纳米颗粒的晶相结构进行了表征。图 2(c)和 2(d)分别为 Ag 量子点钠硼硅玻璃的 SAED 和 HRTEM 照片。从图 2(c)可以看出, 衍射环由衍射斑点组成, 衍射环对应 Ag 量子点的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)衍射晶面。为了更加清晰地观察到图 2(d)中所显示的指纹间距, 对圆框区域按等比例进行了局部放大, 放大后所测量的指纹间  $d=0.234$  nm, 对应于立方晶相 Ag 的(111)晶面, 与表 1 基本一致。

同时, 利用 X 射线背散射能谱(EDX)对镶嵌在钠硼硅玻璃中纳米颗粒的元素组成进行了表征。图 3 为所制备玻璃样品的 EDX 图谱。从图谱中可以看到, 除了 Ag 元素外, 钠硼硅基玻璃组成的 Na、O 和 Si 元素都出现在图谱中, Cu 元素则是测试过程中承载样品的铜网所引起。根据 XRD、TEM 和 EDX 分析可以得知, 在钠硼硅基玻璃中形成了具有规则几何形状的 Ag 量子点。

### 2.3 吸收光谱分析

Ag 量子点最具代表性的特征就是表面等离子共振(SPR)效应, 当外界入射光波的频率与金属颗粒自由传导电子的固有频率相等时, 会发生 SPR 效应, 产生强烈的吸收峰。纳米颗粒尺寸、分布、气氛、热处理温度等条件的不同都有可能对表面等离子共振吸收产生影响<sup>[18]</sup>。

Mie 理论和 M-G 理论模拟的吸收谱峰位在 390~430 nm 之间<sup>[19]</sup>, 图 4 是 1.5wt% 的含 Ag 量子点钠硼硅玻璃的吸收光谱谱图, 对于球形 Ag 纳米颗粒大约在 400 nm 处出现表面等离子共振吸收峰<sup>[20]</sup>。图 4(A)是在不同气氛下对玻璃样品进行处理的吸收

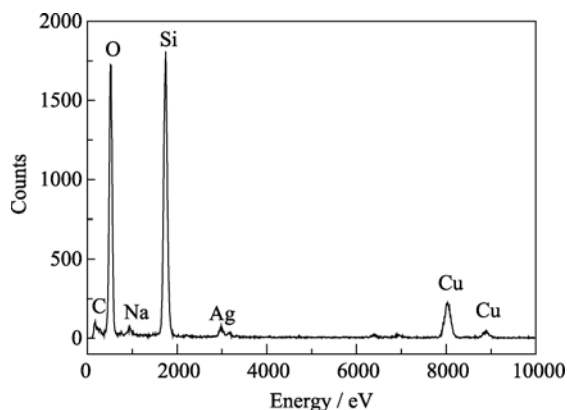


图 3 Ag 玻璃样品的 EDX 图谱

Fig. 3 EDX spectrum of the Ag glass sample

图谱, 图 4A-a 为未经过任何处理的 Ag 钠硼硅干胶, 此时 Ag 主要以离子和分子团簇形式存在, 因此没有出现表面等离子共振吸收峰, 当分别用  $O_2$ 、 $H_2$  气氛并在  $450^\circ C$  处理后, 样品的吸收谱图如图 4A-b, A-c, 用  $H_2$  进行还原热处理可以使 Ag 的氧化物很容易还原为金属 Ag, 出现共振吸收峰。图 4(B)中 a、b、c 分别在  $420^\circ C$ 、 $450^\circ C$ 、 $470^\circ C$  热处理后样品的吸收图谱, 随着处理温度的升高, 相近颗粒合并使银纳米颗粒的体积分数增大, 导致吸收峰增强<sup>[13]</sup>。由于

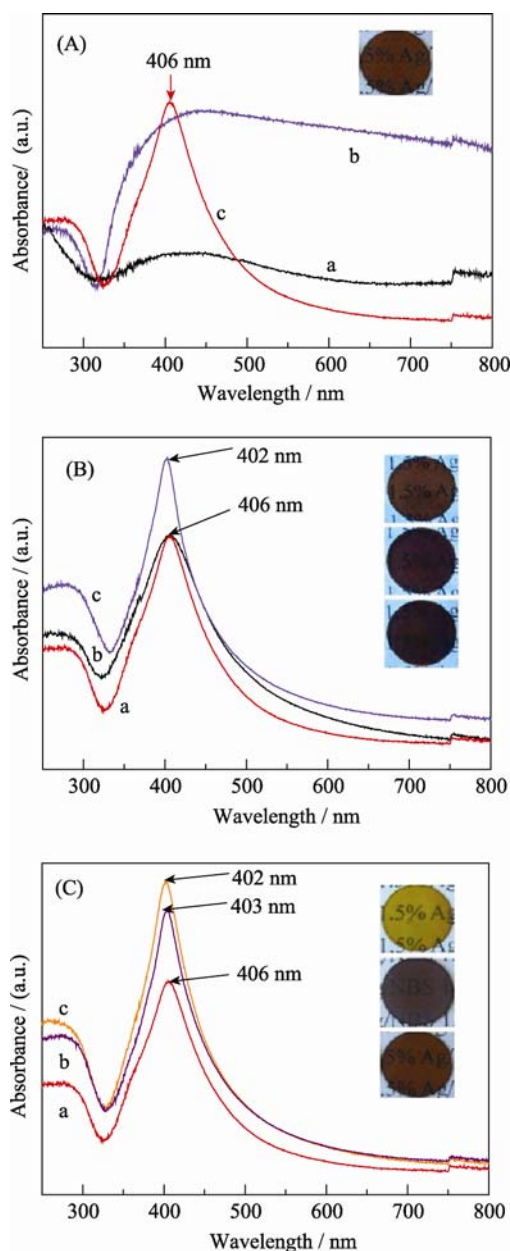


图 4 1.5wt%Ag 量子点玻璃样品的吸收光谱图

Fig. 4 Absorption spectra of the Ag quantum dots glass sample  
A-Effects of different atmosphere on absorption spectra of samples. A) the dry gel of Ag sodium borosilicate; B) heat treatment at  $450^\circ C$  in  $O_2$  atmosphere; C) heat treatment at  $450^\circ C$  in  $H_2$  atmosphere; B-Effects of heat temperature on absorption spectra of samples. a)  $420^\circ C$ ; b)  $450^\circ C$ ; c)  $470^\circ C$ ; C-Absorption spectra of samples. a) red; b) brown; c) yellow

热处理温差较小, 吸收峰增强不太明显。图 4(C)是在 450℃处理的不同颜色的 Ag 量子点玻璃的吸收谱图, 随着颜色的加深, 由黄色变为红色, 对光的吸收增强, 吸收峰红移<sup>[2]</sup>。

## 2.4 三阶非线性光学性质

采用飞秒 Z-扫描技术对在 450℃、H<sub>2</sub> 气氛下热处理制得的 1.5wt%Ag 量子点钠硼硅玻璃进行三阶非线性光学性能分析, 测试波长为 800 nm。图 5 为该玻璃样品的闭孔(S<1)和开孔(S=1)的 Z-扫描归一化透过率拟合曲线。图 5(a)为闭孔(S<1)Z-扫描拟合曲线, 从图谱中可以看到, 曲线的波峰在前波谷在后, 表明该玻璃样品的三阶非线性折射率符号为负, 此外, 曲线中的波峰与波谷并不对称, 是一种波峰高而波谷浅的情况, 说明该玻璃样品同时存在三阶非线性折射效应和吸收效应。利用开孔(S=1)Z-扫描技术对该玻璃样品的三阶非线性吸收效应进行测试, 所得结果如图 5(b)所示, 曲线具有关于 Z=0 的对称峰, 表明该玻璃样品具有饱和吸收曲线特征。

对该玻璃样品的三阶非线性光学性质的各项参数进行计算, 非线性折射率  $\gamma$ 、非线性吸收系数  $\beta$  可通过下列方程计算得到:

$$\gamma = \frac{\Delta\phi}{kI_0L_{\text{eff}}} \quad (2)$$

$$\beta = \frac{2\Delta\psi}{I_0L_{\text{eff}}} \quad (3)$$

其中,  $\Delta\phi$  和  $\Delta\psi$  分别代表与非线性折射率  $\gamma$  和非线性吸收系数  $\beta$  相关的相位移参数;  $k=2\pi/\lambda$ ,  $k$  是入射激光的波长数;  $\lambda$  是测量波长;  $I_0$  是在焦点处激光光束的强度( $Z=0$ );  $L_{\text{eff}}=(1-e^{-\alpha L})/\alpha$  是样品的有效厚度;  $L$  是样品厚度;  $\alpha$  为线性吸收系数。

根据上述方程得到三阶非线性折射率  $\gamma$  和三阶非线性吸收系数  $\beta$ , 进而求得该玻璃样品的三

阶非线性极化率的实部  $\text{Re}\chi^{(3)}$  和虚部  $\text{Im}\chi^{(3)}$ 。

$$\text{Re}\chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{\epsilon_0 c^2 n^2}{\pi} \gamma \quad (4)$$

$$\text{Im}\chi^{(3)}(\text{esu}) = \frac{\lambda \epsilon_0 c^2 n^2}{4\pi} \beta \quad (5)$$

式中,  $\epsilon_0$  为自由空间介电常数,  $c$  为光速,  $\lambda$  为激光波长,  $n_0$  为该玻璃的线性折射率系数, 该玻璃的线性折射率系数为 1.4703。

最终, 该玻璃样品的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  与  $\text{Re}\chi^{(3)}$ 、 $\text{Im}\chi^{(3)}$  的关系可以表示为:

$$|\chi^{(3)}|(\text{esu}) = \left\{ \left( \text{Re}\chi^{(3)} \right)^2 + \left( \text{Im}\chi^{(3)} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

根据上述对材料三阶非线性光学性能各项参数的测试和计算理论推导, 计算得到了含 Ag 量子点钠硼硅玻璃样品所具有的各项三阶非线性光学性能参数见表 2。

通过表 2 中所显示的计算结果, 掺杂 Ag 量子点的钠硼硅玻璃的三阶非线性极化率  $\chi^{(3)}$  的数量级为  $\sim 10^{-11}$  esu, 而未掺杂量子点的钠硼硅基质玻璃的  $\chi^{(3)}$  的数量级为  $\sim 10^{-15}$  esu, 大了 4 个数量级。由此可见, Ag 量子点的引入对钠硼硅玻璃的三阶非线性光学性质产生了很明显的促进作用。而且, 该玻璃的三阶非线性吸收效应比较明显, 导致这一现象的主要原因是 Ag 量子点的电子作用。当样品被激光照射时, 一部分能量被 Ag 纳米粒子吸收, 部分被吸收的能量使导带电子发生带内跃迁, 即由填充态到未占据态。其余被吸收的能量会产生带间跃迁, 即由空间局域的 d 带到类似自由电子占据的导带<sup>[22]</sup>。通常情况下, 带隙跃迁与颗粒尺寸密切相关。对于尺寸小于 10 nm 的金属纳米颗粒, 由于自由电子的限域将导致电偶极跃迁的发生。而实验中所得到的 Ag 纳米颗粒的平均尺寸为 8.22 nm, 小于 10 nm, 因此, 带隙跃迁将对非线性吸收产生一定的影响<sup>[2]</sup>。此外, 为了诱导带隙间

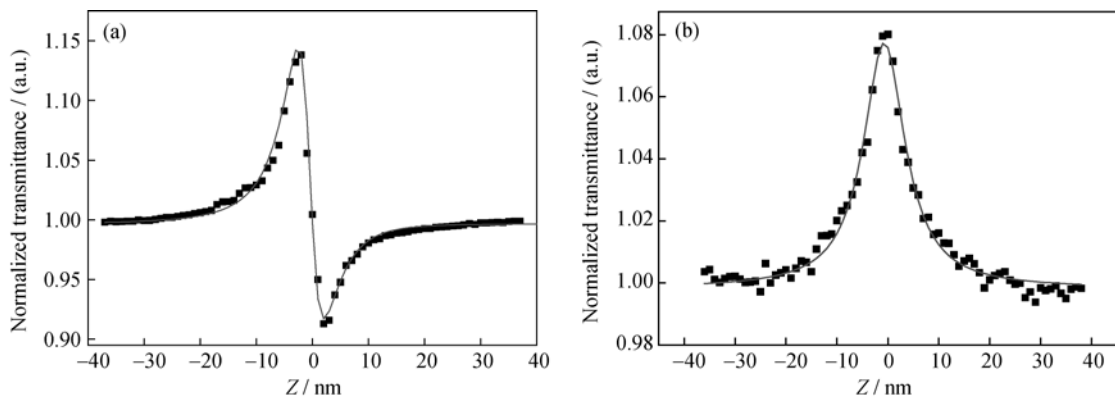


图 5 (a)闭孔 Z-扫描曲线; (b)开孔 Z-扫描曲线

Fig. 5 Z-scan curve of (a) close aperture and (b) open aperture (circle dot is experimental data and solid line is theoretical curve)



表 2 玻璃样品在 800 nm 处的三阶非线性光学参数  
Table 2 Third-order nonlinear optical parameters of the glass sample at 800 nm

Parameters	$\gamma/(\text{m}^2 \cdot \text{W}^{-1})$	$\text{Re}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\beta/(\text{m} \cdot \text{W}^{-1})$	$\text{Im}\chi^{(3)}/\text{esu}$	$\chi^{(3)}/\text{esu}$
Glass sample	$-1.72 \times 10^{-17}$	$-9.50 \times 10^{-12}$	$9.96 \times 10^{-11}$	$3.51 \times 10^{-12}$	$1.01 \times 10^{-11}$
Contrast sample <sup>[1]</sup>	—	$(3.310 \pm 0.497) \times 10^{-13}$	—	$(1.081 \pm 0.162) \times 10^{-14}$	$(3.312 \pm 0.497) \times 10^{-13}$
Contrast sample <sup>[21]</sup>	—	—	—	—	$1.8 \times 10^{-11}$

跃迁, 光子能量必须要大于带隙能。在 Z 扫描实验中, 激发波长是 800 nm, 对应的光子能量约为 1.55 eV, 此能量远小于 Ag 的带间跃迁阈值能量 4.0 eV<sup>[2]</sup>。因此, 由于带隙间跃迁所引起的非线性吸收将可忽略。根据以上分析, 玻璃中 Ag 纳米颗粒的带内跃迁是产生非线性吸收效应的主要原因。此外, 钠硼硅基质玻璃的透明和导热性也将有助于提高三阶非线性光学性质<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

利用溶胶-凝胶法结合气氛热处理成功制得了掺杂 Ag 量子点的钠硼硅玻璃, 生成球形、尺寸为 5~13 nm 的 Ag 纳米颗粒。由于金属的表面等离子共振效应, 大约在 406 nm 处出现 Ag 的表面等离子共振吸收峰, 并且热处理温度不同, 表面等离子共振吸收峰的强度不同, 所制得的 Ag 量子点钠硼硅玻璃的颜色不同, 由黄色变为红色时吸收峰红移。在 800 nm 波长下利用飞秒 Z 扫描技术对该玻璃样品进行三阶非线性光学性质测试, 发现该 Ag 量子点钠硼硅玻璃的  $\gamma$ 、 $\beta$ 、 $\chi^{(3)}$  分别为  $-1.72 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{W}$ 、 $9.96 \times 10^{-11} \text{ m/W}$ 、 $1.01 \times 10^{-11} \text{ esu}$ , 这表现出很好的三阶非线性光学性能, 对其在非线光学材料领域的应用将会产生很好的影响。

### 参考文献:

- [1] Liu Q M, He X, Zhou X, *et al.* Third-order nonlinearity in Ag-nanoparticles embedded 56GeS<sub>2</sub>-24Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-20KBr chalcogenide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357(11/12/13)**: 2320–2323.
- [2] Qu S L, Zhang Y W, Li H J, *et al.* Nanosecond nonlinear absorption in Au and Ag nanoparticles precipitated glasses induced by a femtosecond laser. *Opt. Mater.*, 2006, **28(3)**: 259–265.
- [3] Zeng H D, Qiu J R, Gan F X. Preparation and optical properties of functional nanoparticles doped glasses. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2003, **31(10)**: 974–979.
- [4] Xu X J, Li L D, Yu G, *et al.* Nanophotoswitches with a high on/off ratio based on a structure of indium tin oxide/organic insulator/metal. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92(4)**: 043302–1–3.
- [5] Auxier J M, Honkanen S, Morrell M M, *et al.* Small mode-size waveguides in quantum-dot-doped glasses by Ag-film ion exchange. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99(12)**: 126101–1–3.
- [6] Zijlstra P, Chon J W M, Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature*, 2009, **459**: 410–413.
- [7] Chen F F, Dai S X, Xu T F, *et al.* Surface-plasmon enhanced ultrafast third-order optical nonlinearities in ellipsoidal gold nanoparticles embedded bismuthate glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 2011, **514(1/2/3)**: 79–82.
- [8] Wang D W, Ren H X, Guo S J, *et al.* Fabrication of Ag-doped Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiO<sub>2</sub> glass by Sol-Gel method. *J. Univ. Sci. Technol. B*, 2003, **25(3)**: 245–247.
- [9] Kiran P P, De G, Rao D N. Nonlinear optical properties copper and silver nanoclusters in SiO<sub>2</sub> Sol-Gel films. *IEE Proc.-Circuits Devices Syst.*, 2003, **150(6)**: 559–562.
- [10] Yang X Y, Xiang W D, Liu H T, *et al.* Microstructures and the third-order optical nonlinearities of semimetal Bi nanocrystals in the sodium borosilicate glass. *Mater. Lett.*, 2011, **65(12)**: 1959–1962.
- [11] 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 nanoparticles embedded in silicate glasses. *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **475(4/5/6)**: 256–259.
- [12] Yang X C, Du T L, Li Z H, *et al.* Influence of annealing conditions on nanoparticle silver formation *in situ* in silicate glass. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2006, **34(12)**: 1481–1484.
- [13] Teng Y, Zhou J J, Luo F F, *et al.* Controllable space selective precipitation of copper nanoparticles in borosilicate glasses using ultrafast laser irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 2011, **357(11/12/13)**: 2380–2383.
- [14] Lin J, Huang W H, Luo L Q. Nucleation and crystallization mechanism of TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-AgCl glass under auxiliary electric field. *J. Inorg. Mater.*, 2005, **20(3)**: 557–562.
- [15] Karthikeyan B, Thomas J, Kesavamoorthy R. Optical limiting with off-resonant excitations in Ag nanocomposite glasses: a Z-scan study. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353(13/14/15)**: 1346–1349.
- [16] Wang Y H, Peng S J, Lu J D, *et al.* Nonlinear optical properties of Ag nanocluster composite fabricated by 200 keV negative ion implantation. *Vacuum*, 2009, **83(2)**: 412–415.
- [17] Joseph B, Suchand S C S, Sekhar B R, *et al.* Nonlinear optical properties of MeV and keV ion beam synthesized Ag nanoclusters. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2007, **265(2)**: 631–636.
- [18] Borsella E, De M G, Caccavale F. Silver cluster formation in ion-exchanged waveguides: processing technique and phenomenological model. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, **253(1)**: 261–267.
- [19] Jiang C Z, Song L, Ren F, *et al.* Theoretical simulation and experimental research of the optical absorption spectra of Ag, Cu ion implantation in silica glass. *J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed.)*, 2004, **50(1)**: 43–46.
- [20] Shi J Z, Jin Y L, Li Y L, *et al.* SERS study of triangular silver nanoplates prepared by photoinduced conversion method. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39(8)**: 1510–1514.
- [21] 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.
- [22] Qu S L, Zhao C J, Gao Y C, *et al.* Nonlinear absorptions in Au-nanoparticles-precipitated glass induced by a femtosecond laser. *Acta Phys. Sinica*, 2005, **54(1)**: 139–143.
- [23] Yang X Y, Xiang W D, Zhao H J, *et al.* Nonlinear saturable absorption of the sodium borosilicate glass containing Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanocrystals using Z-scan technique. *J. Alloys Compd.*, 2011, **509(26)**: 7283–7289.