

Нелинейная рефракция и нелинейное поглощение водного коллоидного раствора халькогенида As_2S_3

Р.А.Ганев*, А.И.Рясянский**, Т.Усманов*

Исследованы нелинейно-оптические характеристики водного коллоидного раствора As_2S_3 методом Z-сканирования на длине волны излучения наносекундного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 25$ нс). Измеренные нелинейный показатель преломления и нелинейная восприимчивость третьего порядка составили соответственно -2.8×10^{-11} и -4.7×10^{-12} ед. СГСЭ. Рассчитанный коэффициент нелинейного поглощения раствора халькогенида был равен 1 см/ГВт.

Ключевые слова: лазерная абляция, халькогенид As_2S_3 , нелинейно-оптические характеристики.

1. Введение

В настоящее время одной из актуальных проблем лазерной физики и нелинейной оптики является расширение круга нелинейных сред с целью их последующего использования для различных практических приложений. К наиболее перспективным прикладным задачам в последнее время можно отнести создание оптических переключателей, модуляторов, а также оптических ограничителей лазерного излучения. Среди перспективных потенциальных нелинейных сред определенным интерес вызывают коллоидные структуры [1–3]. Так, коллоидные растворы получили широкое распространение из-за быстрого отклика и больших коэффициентов нелинейности. Ранее мы исследовали нелинейно-оптические характеристики различных агрегатных состояний коллоидных растворов металлических частиц (Ag, Au, Pt, Cu) и была показана возможность использования последних в качестве оптических ограничителей лазерного излучения как наносекундной, так и пикосекундной длительности [4].

Среди наиболее распространенных методов приготовления водных коллоидных растворов следует отметить химический метод, основанный на растворении вещества в кислоте для получения солей с последующим растворением их в воде, а также метод распыления вещества в диэлектрической среде. Однако существует ряд проблем, связанных с данными методами. Первый метод требует последующего очищения для устранения ионов кислотного остатка, а также кислот и солей, не вступивших в реакцию или не растворившихся в воде. Второй метод оказывает влияние на окисление наночастиц, что также сказывается на результатах эксперимента. Поэтому в последнее время уделяется внимание поиску и оптимизации методов получения коллоидных наноструктур. Одним из таких методов является лазерная абляция.

Метод лазерной абляции довольно эффективен для приготовления ряда нелинейно-оптических материалов,

будь то нанопленки или коллоидные растворы наночастиц. Данный метод является высокоэффективным и для приготовления чистых неоксидированных частиц металлов в различных органических матрицах. В работах [5–7] было показано, что приготовленные методом лазерной абляции водные коллоидные растворы металлических, а также углеродных наночастиц проявляют большую стабильность и не требуют добавления стабилизаторов. Такой метод приготовления коллоидных растворов металлов является дешевым и доступным по сравнению, например, с методом распыления металла в дуговом разряде. В работе [8] были изучены оптические спектры коллоидного серебра, приготовленного методом абляции при использовании излучения Nd:YAG-лазера и его гармоник ($\lambda = 1064, 532$ и 355 нм), как при сфокусированном, так и несфокусированном излучении. Авторами [8] был отмечен рост эффективности образования коллоидного раствора с ростом длины волны падающего излучения для сфокусированного излучения, тогда как для несфокусированного излучения наблюдалась обратная картина.

Другая нелинейно-оптическая среда – полупроводниковые структуры – также интересна с точки зрения ее потенциального применения для вышеперечисленных задач. Многочисленные исследования [9–11] продемонстрировали как сильные, так и слабые стороны практического применения высоких нелинейностей полупроводников в лазерной физике. Дальнейшие шаги в этом направлении видятся в сочетании положительных свойств разных сред и в изучении их различных модификаций. Так, усиление локального поля наночастиц в коллоидных взвешах [12, 13] и значительные нелинейно-оптические восприимчивости полупроводниковых халькогенидных структур [14, 15] позволяют рассчитывать на обнаружение новых интересных особенностей комбинации подобных сред.

В настоящей работе метод лазерной абляции впервые применялся для приготовления водного раствора полупроводника As_2S_3 . Представлены результаты исследования нелинейного показателя преломления, коэффициента нелинейного поглощения и нелинейной восприимчивости третьего порядка такой среды методом Z-сканирования.

*НПО «Академприбор», АН Республики Узбекистан, 700143 Ташкент, Академгородок

**Самаркандский государственный университет им. А.Навои, Узбекистан, 703004 Самарканд

2. Экспериментальная установка

В экспериментах использовался Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1064$ нм) с модуляцией добротности. Длительность импульсов, следующих с частотой 10 Гц, составляла 25 нс. Для приготовления коллоидного раствора полупроводника применялся метод, описанный в [8]. Образец (халькогенидное стекло As_2S_3) помещался в кварцевую кювету с дистиллированной водой (толщина кюветы 5 см). Лазерное излучение ($E = 50$ мДж) фокусировалось линзой ($f = 25$ см) на поверхность As_2S_3 , помещавшегося вблизи задней стенки кюветы с целью предотвращения пробоя на передней стенке. Облучение образца производилось в течение 15 мин. В результате лазерной абляции наноструктуры халькогенида As_2S_3 попадали в водную среду, образуя коллоидный раствор.

После приготовления раствор имел максимум поглощения на $\lambda \approx 500 - 510$ нм, в то время как максимум поглощения исходного образца соответствовал $\lambda \approx 525$ нм. Данное обстоятельство (смещение пика поглощения в коротковолновую область) также было отмечено в работе [16], где исследовались пленки PbS, после приготовления которых наблюдался сдвиг в спектре поглощения в коротковолновую область. Однородность раствора оставалась неизменной в течение месяца, после чего произошло выпадение осадка в виде кристалликов, имеющих цвет, аналогичный цвету первоначального образца. Старение раствора, по-видимому, было связано со спонтанной кластеризацией наночастиц полупроводника. Более длительные сроки сохранения раствора могут быть достигнуты путем добавления в раствор органических стабилизаторов на основе желатина или поливинилпирролона.

Для исследования нелинейно-оптических характеристик раствора использовался метод Z-сканирования [17]. Детальное описание схемы измерений нелинейно-оптических характеристик различных сред этим методом приводится в [4]. Как и в случае приготовления раствора, использовался наносекундный Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 25$ нс) с частотой следования импульсов 10 Гц. Интенсивность излучения в точке фокусировки соответствовала 3 ГВт/см², что было ниже порога оптического пробоя в водном растворе халькогенида.

Лазерное излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см. Кюветы толщиной 1 мм с коллоидным раствором халькогенида перемещались с помощью столика вдоль оптической оси z , проходя через область фокусировки. Энергия излучения отдельных лазерных импульсов измерялась калиброванным фотодиодом ФД-24К и регистрировалась цифровым вольтметром В4-17. Для изменения энергии лазерного излучения использовались калиброванные нейтральные фильтры.

На расстоянии 150 см от зоны фокусировки устанавливалась диафрагма диаметром 1 мм (так называемая схема с ограничивающей диафрагмой), пропускавшая $\sim 3\%$ лазерного излучения. За диафрагмой помещался фотодиод ФД-24К, сигнал с которого направлялся в цифровой вольтметр В4-17. Для устранения влияния нестабильности выходных энергетических характеристик лазера на результаты измерения сигнал, регистрируемый этим фотодиодом, нормировался на сигнал, регистрируемый опорным фотодиодом. Схема с ограничивающей диафрагмой позволяла определять как знак, так и величину нелинейного показателя преломления n_2 коллоид-

ных растворов As_2S_3 , а также их нелинейные восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$.

Для определения коэффициента нелинейного поглощения β диафрагма убиралась и измерялась зависимость пропускания коллоидного раствора от положения кюветы относительно точки фокусировки излучения (схема с открытой диафрагмой). Для получения зависимости пропускания исследуемых образцов от интенсивности лазерного пучка детектор, измеряющий прошедшее через кювету излучение, имел достаточно большие размеры и располагался на таком расстоянии от кюветы, которое позволяло зарегистрировать все излучение, прошедшее через нее. Таким образом, уменьшение пропускания кюветы с раствором, измеренное в схеме с открытой диафрагмой, было обусловлено нелинейным поглощением в кювете.

3. Результаты и обсуждение

На рис.1 приведена зависимость нормированного пропускания T от положения кюветы толщиной 1 мм с коллоидным раствором As_2S_3 . Данная зависимость характеризует самодефокусировку лазерного излучения в среде с отрицательным показателем преломления n_2 . Полученные на основе известных соотношений теории Z-сканирования [18] значения n_2 и $\chi^{(3)}$ составили соответственно -2.8×10^{-11} и -4.7×10^{-12} ед. СГСЭ.

Физическими причинами, определяющими процесс самодефокусировки, могут быть нелинейности, обусловленные высокочастотным эффектом Керра либо появлением тепловой линзы. Начнем с рассмотрения вклада первого эффекта. В рамках трехуровневой модели соотношение для нелинейной восприимчивости, позволяющее определить знак керровской нелинейности в условиях, далеких от резонанса [19], имеет вид

$$\chi_K^{(3)}(\omega) \approx \sum_{n,m,j} \frac{Nd_{jn}^2 d_{nm}^2}{(\omega_{hj} - \omega)^2 (\omega_{mj} - 2\omega)^2 + \Gamma_{mj}^2}, \quad (1)$$

где N – концентрация частиц; d_{jn} – дипольный момент перехода на частоте ω_{nj} ; Γ_{mj} – однородная полуширина перехода. Отметим, что в окрестности двухфотонного резонанса Γ_{mj} может существенно отличаться от естественной полуширины.

С учетом удаленности длины волны излучения от резонансной (505 нм) знак нелинейности будет определяться знаком отстройки от двухфотонного резонанса наночастиц As_2S_3 . В нашем случае знак будет положи-

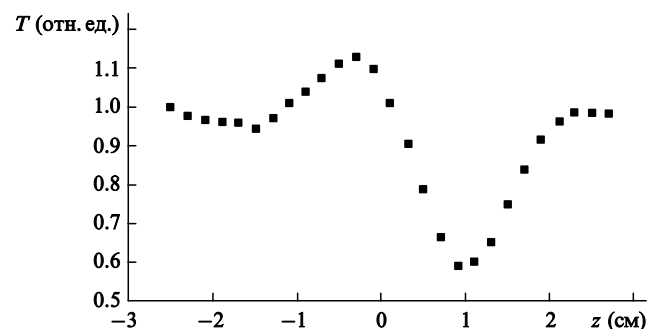


Рис.1. Зависимость нормированного пропускания T кюветы толщиной 1 мм с коллоидным раствором As_2S_3 в схеме с ограничивающей диафрагмой от положения кюветы z .

тельным, т. е. должен иметь место процесс самофокусировки, в то время как в эксперименте наблюдалась самодефокусировка.

Другим возможным механизмом нелинейности является тепловой эффект, основанный на передаче тепла от полупроводниковых частиц в окружающий диэлектрик (в данном случае воду). Как известно, тепловой эффект в среде возникает в результате распространения упругой волны, и время, за которое устанавливается стационарное распределение плотности, по порядку величины определяется отношением радиуса поперечного сечения пучка r к скорости звука в диэлектрике v_s : $\tau = r/v_s$. Учитывая наши экспериментальные условия ($r = 50$ мкм, $\lambda = 1064$ нм, $v_s \sim 1500$ м/с), получаем $\tau \sim 33$ нс, т. е. в течение длительности импульса (25 нс) образующаяся тепловая линза должна влиять на распространение излучения.

Следует отметить, что для образования тепловой линзы необходимо также наличие достаточного поглощения в среде. Рассчитанный коэффициент линейного поглощения α составил 1.05 см^{-1} . Как известно, при распространении высокоинтенсивного лазерного излучения возможно проявление эффектов, связанных с нелинейным поглощением (двухфотонное, обратное насыщенное поглощение и т. д.). Это обстоятельство подтверждается асимметричностью зависимостью $T(z)$ в схеме с ограничивающей диафрагмой (рис.1). Для подтверждения наличия нелинейного поглощения нами были проведены эксперименты по исследованию данного процесса. На рис.2 приведена зависимость нормированного пропускания от положения кюветы в схеме с открытой диафрагмой. Видно, что эта зависимость характерна для нелинейного поглощения.

Нелинейный коэффициент поглощения β определялся из соотношений [18]

$$\beta = \frac{q_0}{I_0 L_{\text{eff}}} \quad (2)$$

и

$$T_0 = q_0^{-1} \ln(1 + q_0), \quad (3)$$

где T_0 – минимальное нормированное пропускание в схеме с открытой диафрагмой; q_0 – безразмерный параметр, определяемый характеристиками фокусируемого излучения; I_0 – интенсивность излучения в фокальной плоскости; L_{eff} – эффективная длина нелинейной среды,

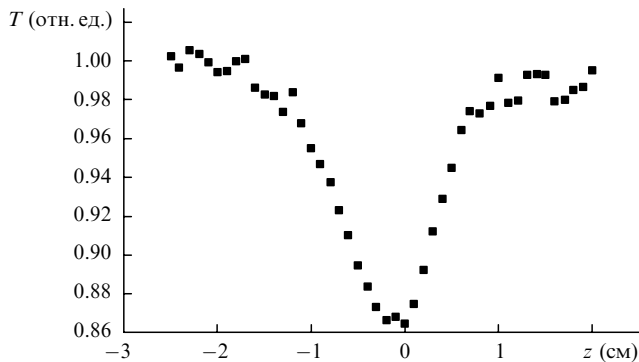


Рис.2. Зависимость нормированного пропускания T кюветы толщиной 1 мм с коллоидным раствором As_2S_3 в схеме с открытой диафрагмой от положения кюветы z .

определяемая соотношением $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$; L – длина среды.

Рассчитанный на основе соотношений (2) и (3) коэффициент нелинейного поглощения β составил 1 см/ГВт . При интенсивности 3 ГВт/см^2 нелинейное поглощение вносит значительный вклад в избыточное поглощение вещества, что соответственно ведет к преобладанию теплового эффекта при самовоздействии лазерного излучения.

Следовательно, образование тепловой линзы в нашем случае было связано с совместным влиянием как линейного, так и нелинейного поглощения. К аналогичным выводам пришли авторы работы [20], где результатом образования тепловой линзы в органических растворителях (толуол, этанол и т. д.) являлось также суммарное влияние как линейного, так и нелинейного поглощения. Отсутствие данных о сечениях двухфотонного перехода и временах жизни переходов, описывающих в пятиуровневой модели обратное насыщенное поглощение в растворе наночастиц As_2S_3 , не позволяет нам сделать вывод о влиянии того или иного механизма, вносящего вклад в нелинейное поглощение. В дальнейшем предполагается проведение дополнительных экспериментов для выяснения данного вопроса.

Важным параметром, описывающим самовоздействие лазерного излучения (самофокусировку либо самодефокусировку) в поле тепловой линзы в растворах является параметр $M = (1/C\rho)(dn/dt)$, который для воды равен $-1.04 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{кал}$. Здесь C – теплоемкость воды, ρ – плотность растворителя, n – показатель преломления коллоидного раствора, t – температура. Параметр M является критическим для определения вариаций показателя преломления Δn и характеризует связь между Δn и поглощенной энергией ΔE в единице объема среды: $\Delta n = M\Delta E$. В работе [21] приводится численный анализ последнего соотношения для водного раствора наночастиц серебра в поле наносекундного излучения. Авторами [21] было показано, что тепловые эффекты ведут в этом случае к самодефокусировке в подобных водных растворах. Таким образом, в нашем случае преобладающим механизмом, вызывающим изменение показателя преломления, является наведенная тепловая линза, приводящая к самодефокусировке излучения наносекундной длительности.

Поскольку вариации выходного сигнала в схеме с ограничивающей диафрагмой обусловлены изменениями доли излучения, проходящего через апертуру с коэффициентом пропускания $\sim 3\%$, лишь 1/6 часть фокального пятна может играть существенную роль в процессе самодефокусировки. Таким образом, уже спустя 6 нс после начала прохождения импульсного излучения через среду процессы самодефокусировки начинают играть заметную роль. Подобные оценки самодефокусировки нашли свое подтверждение в экспериментах с коллоидными металлами [4].

Отметим, что нелинейности структур, исследованных в настоящей работе, могут быть существенно увеличены. Для этого, по нашему мнению, необходимо более детально исследовать процесс кластеризации, т. е. образование фрактальных агрегатов, размеры которых можно контролировать путем введения веществ со стабилизирующими свойствами. Исследование кластеризации также необходимо для контроля за объемным содержанием наночастиц в растворе. Как известно, этот

параметр определяет величину нелинейной восприимчивости третьего порядка. Если для коллоидов металлов данную проблему можно считать решенной, то для полупроводниковых растворов многое еще предстоит исследовать. Обратим внимание на то, что для полупроводниковых наночастиц в пленках увеличение нелинейностей с ростом объемной доли вещества было показано теоретически в [22], однако для растворов этот вопрос остается открытым.

4. Заключение

Таким образом, в результате исследований водного коллоидного раствора халькогенида As_2S_3 , приготовленного методом лазерной абляции, были измерены нелинейный показатель преломления ($n_2 = -2.8 \times 10^{-11}$ ед. СГСЭ), нелинейная восприимчивость третьего порядка ($\chi^{(3)} = -4.7 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ), а также коэффициент нелинейного поглощения ($\beta = 1$ см/ГВт). Показано, что основным процессом, ответственным за самовоздействие лазерного излучения, является тепловой процесс, обусловленный совместным влиянием как линейного, так и нелинейного поглощения и приводящий к самодефокусировке наносекундного излучения в водных растворах As_2S_3 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке фонда Украинского научно-технического центра (проект № UZB-29).

1. Hache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U. *Appl. Phys. A*, **47**, 347 (1988).
2. Yang L., Becker K., Smith F.M., Marguder R.H., Haglund R.F., Dorsinville R., Alfano R.R., Zuhr R.A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 457 (1994).
3. Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C. *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1995).
4. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kamalov S.R., Kodirov M.K., Usmanov T. *J. Phys. D*, **34**, 1602 (2001).
5. Fojtik A., Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **97**, 252 (1993).
6. Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457 (1993).
7. Heddersen J., Ghumanov G., Cotton T.M. *Appl. Spectr.*, **47**, 1959 (1993).
8. Tsuti T., Iryo K., Ohta H., Nashimura Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L981 (2000).
9. Dabbicco M., Catalano I.M. *Opt. Commun.*, **178**, 117 (2000).
10. Tseng K.Y., Wong K.S., Wong G.K.L. *Opt. Lett.*, **21**, 180 (1996).
11. Bindra K.S., Chari R., Shukla V., Singh A., Ida S., Oak S.M. *J. Opt. A*, **1**, 73 (1999).
12. Uchida K., Kaneko S., Omi S., Hata C., Tanji H., Asahara Y., Ikushima A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 1236 (1994).
13. Hache F., Ricard D., Flytzanis C. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 1647 (1986).
14. Smektala F., Quemard C., Leneindre L., Lucas J., Barthelemy A., De Angelis C. *J. Non-Cryst. Solids*, **239**, 139 (1998).
15. Kanbara H., Fujiwara S., Tanaka K., Nasu N., Hirao K. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 925 (1997).
16. Yang L., Li G.H., Zhang L.D. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1537 (2000).
17. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Opt. Lett.*, **14**, 955 (1989).
18. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
19. Reintjes J.F. *Nonlinear-optical parametrical processes in liquids and gases* (New York: Acad. Press, 1984).
20. Castillo J., Kozich V.P., Markano A. *Opt. Lett.*, **19**, 171 (1994).
21. Mehendale S.C., Mishra S.R., Bindra K.S., Laghate M., Dhami T.S., Rustagi K.S. *Opt. Commun.*, **133**, 273 (1997).
22. Hanamura E. *Phys. Rev. B*, **37**, 1273 (1988).