

Нелинейное поглощение силикатных стекол, допированных наночастицами меди, в видимом диапазоне спектра

Р.А.Ганеев, А.И.Ряснянский, А.Л.Степанов, Т.Усманов

Исследовано нелинейное поглощение силикатных стекол, допированных наночастицами меди. Продемонстрирован эффект одновременного проявления двухфотонного и насыщенного поглощений и обсуждаются причины, приводящие к наблюдаемой суперпозиции. Определены коэффициент двухфотонного поглощения β , оказавшийся равным 6×10^{-6} см·Вт⁻¹, и интенсивность насыщения, составившая 4.3×10^8 Вт·см⁻².

Ключевые слова: нелинейное поглощение, наночастицы, двухфотонное поглощение.

1. Введение

Нелинейно-оптические свойства металлических наночастиц (НЧ) привлекают большое внимание вследствие потенциальных возможностей их использования в оптоэлектронике [1–3]. Наибольший интерес представляют исследования оптических свойств внедренных в диэлектрические матрицы НЧ из серебра [4, 5], золота [3, 5], кобальта [6], платины [7] и меди [4, 5, 8–12]. Особое внимание к НЧ меди связано с проявлением гигантских нелинейных восприимчивостей третьего порядка, достигающих 10^{-9} – 10^{-7} ед. СГСЭ [8, 9]. Современные технологии, использующие ионную имплантацию, позволяют получать стеклянные матрицы с такими концентрациями НЧ, которые обеспечивают высокие нелинейно-оптические свойства матриц. Такие композиционные структуры, обладающие высокими керровскими восприимчивостями в пикосекундном временном диапазоне, могут найти практическое применение в сверхбыстрых оптических переключателях и ограничителях [4].

Удобным инструментом анализа нелинейно-оптических свойств материалов является метод z-сканирования [13]. Ранее в исследованиях данным методом матриц, содержащих НЧ меди, особое внимание уделялось изучению зависимости нелинейных показателей преломления [11], нелинейных восприимчивостей третьего порядка и временного отклика на внешнее возмущение [10, 12] от характерных размеров НЧ и условий их синтеза [4, 5, 9]. В подобных композиционных материалах возможны нелинейные процессы, связанные с насыщенным поглощением

(НП), которое проявляется в увеличении прозрачности материала под действием интенсивного лазерного излучения, и с двухфотонным поглощением (ДП), ведущим к обратному процессу, т. е. к уменьшению прозрачности материала в поле интенсивной волны [3, 4]. Эти процессы в значительной степени определяют оптические свойства диэлектриков с металлическими НЧ и, следовательно, представляются важными для практических применений.

В настоящей работе представлены результаты исследования особенностей нелинейных процессов поглощения в видимом диапазоне ($\lambda = 532$ нм) вблизи максимума линейного поглощения, обусловленного поверхностным плазменным резонансом (ППР) в НЧ меди [1], внедренных в силикатное стекло методом ионной имплантации.

2. Методика экспериментов

Для определения нелинейно-оптического поглощения НЧ меди применялась установка z-сканирования, подробно описанная в [14]. Использовались импульсы второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) длительностью 55 пс с энергией 0.3 мДж излучения Nd:YAG-лазера. Чтобы предотвратить влияние тепловых эффектов на результаты экспериментов, частота следования импульсов не превышала 2 Гц. Интенсивности излучения, при которых проводились эксперименты, составляли 5×10^8 – 3×10^{10} Вт·см⁻². Заметим, что превышение верхнего предела приводило к оптическому пробое.

В качестве композиционного материала использовалось силикатное стекло SiO₂ производства компании Hegeus (Германия), не обладающее заметными нелинейно-оптическими свойствами. Подложка была выполнена в виде пластины размером 2 × 2 см при толщине 1 мм. Имплантация проводилась при давлении 10^{-5} Тор ионами Cu⁺ при энергии 50 кэВ и дозе 8.0×10^{16} ион·см⁻². Плотность тока в ионном пучке составляла 10 мкА·см⁻². Для оценки среднего размера синтезируемых металлических НЧ меди в силикатном стекле (SiO₂–Cu) была использована рентгеновская рефлектометрия в режиме угловой дисперсионной моды [15]. Композиционные образцы анализировались при малоугловом рентгеновском рассеянии скользким лучом. Средний размер НЧ меди,

Р.А.Ганеев, Т.Усманов. НПО «Академприбор» АН Республики Узбекистан, 700125 Ташкент, Академгородок

А.И.Ряснянский. Самаркандский государственный университет им. А.Навои, Узбекистан, 703004 Самарканд, ул. Фароби, 29; e-mail: gyasn2000@yahoo.com

А.Л.Степанов. Казанский физико-технический институт им. Е.К.Завойского РАН, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7; адрес в настоящее время: Institute for Experimental Physics and Erwin Schrödinger Institute for Nanoscale Research, Karl-Franzens-University Graz, Universitätsplatz 5, A-8010 Graz, Austria; e-mail: andrey.stepanov@uni-graz.at

Поступила в редакцию 18 декабря 2002 г., после доработки – 14 апреля 2003 г.

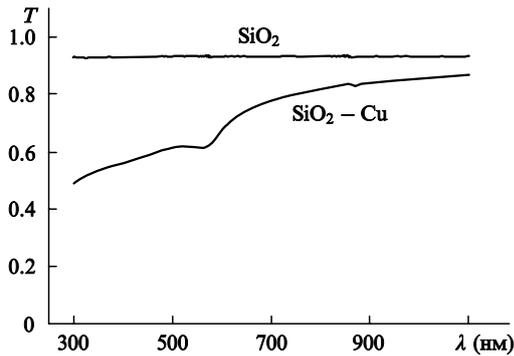


Рис.1. Спектры оптического пропускания SiO_2 до и после имплантации Cu.

измеренных этим методом, составил 3.5–4.5 нм. Глубина залегания металлических НЧ в стеклах при данной энергии имплантации не превышала 60 нм [16]. Измерение оптического пропускания образцов проводилось на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-19 в области длин волн 300–1100 нм. Формирование металлических НЧ подтверждается появлением в оптических спектрах пропускания имплантированного стекла селективных полос поглощения с минимумом в области 550–600 нм (рис.1), обусловленным эффектом ППР в частицах меди [1].

3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлена экспериментальная зависимость нормированного пропускания $T(z)$ от положения образца $\text{SiO}_2\text{-Cu}$ по отношению к положению фокуса линзы в схеме с открытой диафрагмой при интенсивности лазерного излучения $5.35 \times 10^9 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$.

Схема с открытой диафрагмой позволяет исследовать мнимую часть комплексной нелинейной восприимчивости третьего порядка, отвечающую за нелинейные процессы, связанные с НП и ДП. В частности, при наличии только ДП в ходе сканирования образца вдоль фокальной плоскости пучка по оси z проявляется следующая закономерность изменения $T(z)$. Когда образец находится вдали от фокуса, интенсивность лазерного излучения относительно мала и проявляется только линейное поглощение; при этом нормированное пропускание равно единице. С приближением образца к месту фокусировки происходит повышение интенсивности фокусируемого лазерного света, и вследствие проявления ДП

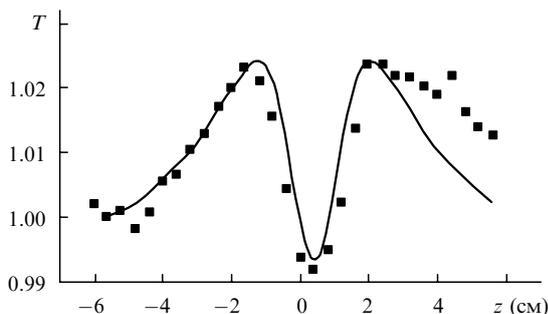


Рис.2. Зависимость нормированного пропускания T от положения образца $\text{SiO}_2\text{-Cu}$ в схеме с открытой диафрагмой для лазерного излучения с интенсивностью $5.35 \times 10^9 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (сплошная кривая – расчет, точки – эксперимент).

пропускание образца уменьшается и достигает минимума при совпадении образца с фокусным пятном. Перемещение образца по оси z за пределы фокуса приводит к обратному процессу, т.е. к уменьшению ДП и увеличению пропускания. В результате возникает характерная зависимость $T(z)$ в виде симметричного колокола, обращенного вершиной вниз и расположенного вблизи фокуса линзы. При возникновении НП с приближением образца к фокусу линзы пропускание образца, в отличие от случая ДП, увеличивается. Характер зависимости $T(z)$ опять будет иметь вид симметричного колокола, только перевернутого вершиной вверх. Таким образом, внешний вид кривой $T(z)$ говорит о знаке нелинейного поглощения.

Ранее при анализе системы металлических НЧ методом вырожденного четырехволнового смешения частот [17, 18] было высказано предположение о том, что если частота лазерного излучения близка к частоте поверхностного плазменного резонанса НЧ в условиях однофотонного резонанса, нелинейное поглощение оказывается отрицательным. В то же время из зависимости, наблюдаемой в настоящем эксперименте (рис.2), нельзя сделать однозначного заключения о проявлении только ДП либо только НП. Как видно из рис.2, вдали от фокуса нормированное пропускание равно единице, а с приближением к фокусу функция $T(z)$ растет, что указывает на наличие НП. Однако при дальнейшем приближении к фокусу и непосредственно вблизи него зависимость $T(z)$ резко уменьшается; это свидетельствует о влиянии ДП. Таким образом, характер данной экспериментальной кривой позволяет сделать вывод об одновременном проявлении разных по знаку нелинейных поглощений и об их суммарном вкладе в общую зависимость $T(z)$.

В общем случае одновременного проявления в материале противоположных по знаку нелинейных поглощений результирующий коэффициент поглощения α можно записать в следующем виде:

$$\alpha = \alpha_{\text{НА}} + \alpha_{\text{ТА}}, \quad (1)$$

где коэффициент $\alpha_{\text{НА}}$ ответствен за насыщенное поглощение, тогда как $\alpha_{\text{ТА}}$ – за двухфотонное поглощение; при этом в каждый из указанных коэффициентов входит линейный коэффициент поглощения α_0 .

Характеризуя НП, коэффициент $\alpha_{\text{НА}}$ можно представить [20] как

$$\alpha(I)_{\text{НА}} = \alpha_0 \frac{1}{1 + I/I_{\text{abs}}}, \quad (2)$$

где I_{abs} , I – интенсивности насыщения и падающего на образец излучения соответственно. Значение α_0 было найдено из измерений линейного поглощения на $\lambda = 532 \text{ нм}$ и составило $\sim 62000 \text{ см}^{-1}$. В отсутствие НЧ стекло имеет поглощение $\sim 0.5 \text{ см}^{-1}$.

Зависимость $\alpha_{\text{ТА}}$ от I может быть выражена в следующем виде:

$$\alpha_{\text{ТА}}(I) = \alpha_0 + \beta I, \quad (3)$$

где β – коэффициент двухфотонного поглощения.

Таким образом, общее выражение для коэффициента поглощения в условиях совместного влияния ДП и НП принимает вид

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_0 \frac{1}{1 + I/I_{\text{abs}}} + \beta I. \quad (4)$$

Наилучшее приближение (сплошная кривая на рис.2) к экспериментальным результатам (точки) было получено при $\beta = 6 \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$ и интенсивности насыщения $I_{\text{abs}} = 4.3 \times 10^8 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$. Выбор этих параметров был обусловлен учетом экспериментальных значений, наблюдаемых на практике. Так, для сравнения отметим, что в [8] нелинейное поглощение в силикатном стекле с НЧ меди (длина волны ППР составляла 565 нм) наблюдалось при использовании излучения перестраиваемого импульсного лазера на красителе ($\lambda = 570 - 600 \text{ нм}$, $\tau = 6 \text{ пс}$). Измеренный коэффициент β варьировался в пределах $(0.1 - 1) \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$, т. е. был на порядок меньше полученного в настоящей работе.

Следует обратить внимание на то, что в качестве параметра, определяющего процесс насыщенного поглощения в (2), выступает величина, характеризующая интенсивность насыщения I_{abs} . Для исследуемого в настоящей работе композиционного материала характерное отношение используемой интенсивности лазера $I = 5.35 \times 10^9 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ к $I_{\text{abs}} = 4.3 \times 10^8 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ составило 12.5. Поскольку отношение I/I_{abs} значительно превышает единицу, можно говорить о проявлении сильного оптического насыщения. Данное обстоятельство указывает на перспективы применения стекол с металлическими НЧ на практике в качестве элементов для синхронизации мод.

На рис.3 представлены расчетные зависимости $T(z)$ для разных β , варьируемых от 2.5×10^{-6} до $8.4 \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$, при фиксированных значениях остальных параметров (α_0 , I_{abs} и I). Данные пределы для β выбраны с таким расчетом, чтобы наблюдать совместное влияние нелинейных поглощений различных знаков (если $\beta > 8.4 \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$, то доминирующим является только ДП, а если $\beta < 2.5 \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$, то имеется только НП). Соответственно при малом коэффициенте ДП ($\beta = 2.5 \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$) нелинейный процесс полностью определяется НП, тогда как при увеличении β до $(4 - 6) \times 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{Вт}^{-1}$ наблюдается совместное влияние двух процессов, т. е. суперпозиция нелинейных процессов поглощения, различных по знаку.

Рассмотрим возможные причины нелинейных поглощений в среде с металлическими НЧ. При облучении лазерным излучением, принадлежащим спектральной области ППР НЧ, и в случае прозрачности матрицы

энергия излучения непосредственно поглощается частицами. В НЧ благородных металлов часть энергии преобразуется в возбуждение локализованных d -электронов с переходом в зону проводимости, а оставшаяся часть в условиях ППР поглощается электронами проводимости с внутризонными переходами. В то же время возникают условия для появления горячих электронов [21]. Именно вклад горячих электронов в нелинейную восприимчивость третьего порядка для НЧ меди был рассмотрен в [22] как доминирующий при частоте лазера, близкой к ППР медных частиц. Возможно, что наблюдаемые в настоящей работе особенности проявления ДП и НП также обусловлены вкладом горячих электронов. Однако устойчивые точки зрения в научной литературе на нелинейные механизмы, проявляющиеся в малых металлических частицах, к настоящему времени не имеется.

Ранее в работе [23] совместное проявление НП и ДП наблюдалось при исследовании иных материалов – органических соединений – в случае облучения их на длине волны второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $\tau = 88 \text{ пс}$). Для интерпретации экспериментальных результатов авторами [23] была предложена трехуровневая модель и рассмотрены электронные переходы при поглощении с возбужденных уровней, т. е. рассмотрено влияние возбужденных состояний на нелинейные процессы. В работе [24] при исследовании раствора с наночастицами золота при использовании излучения с $\lambda = 532 \text{ нм}$ ($\tau = 35 \text{ пс}$) наблюдалась суперпозиция двух процессов – НП и обратного насыщенного поглощения. К сожалению, нелинейные механизмы, приводящие к зарегистрированным в [24] экспериментальным эффектам, выявлены не были. Проявление только ДП либо только НП наблюдалось также на наночастицах сплавов меди и серебра, внедренных ионной имплантацией в силикатное стекло [25]. Реализация того или иного поглощения зависела от доли каждого металла в составе НЧ, но одновременного проявления разных по знаку нелинейных поглощений в этой работе зарегистрировано не было. Не были также объяснены причины, приводящие к изменению знака нелинейного поглощения.

Экспериментальные данные по динамике изменения вклада каждого рассматриваемого нелинейного поглощения в зависимости от интенсивности лазерного излучения в фокусе линзы обнаруживают следующую картину. При малых интенсивностях излучения наблюдается только ДП. С ростом интенсивности излучения на этот процесс накладывается НП, которое впоследствии становится доминирующим. В качестве примера на рис.4 приведена зависимость $T(z)$ в схеме с открытой диафрагмой (для удобства представления данных приведена только часть полной симметричной кривой, получаемой при z -сканировании) для падающего излучения с интенсивностью $2.5 \times 10^{10} \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$, что в пять раз превышает интенсивность, используемую в предыдущем эксперименте (см. рис.2). Из рис.4 видно, что на всем протяжении оси z превалирует НП. Следует отметить, что аналогичные результаты могут быть получены при измерениях и в схеме с ограничивающей диафрагмой. Так, например, при интенсивности $2.5 \times 10^9 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ (т. е. в два раза меньшей, чем в случае рис.2) на форму кривой $T(z)$, характерную для среды с отрицательным нелинейным коэффициентом преломления [13], т. е. с пиком пропускания до фокуса и провалом после фокуса, влияет двухфотонное поглощение (рис.5). Этого результата и

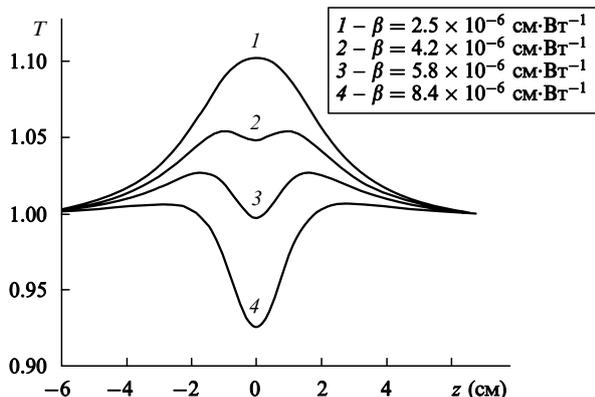


Рис.3. Расчетные зависимости нормированного пропускания T $\text{SiO}_2 - \text{Cu}$ для разных значений β .

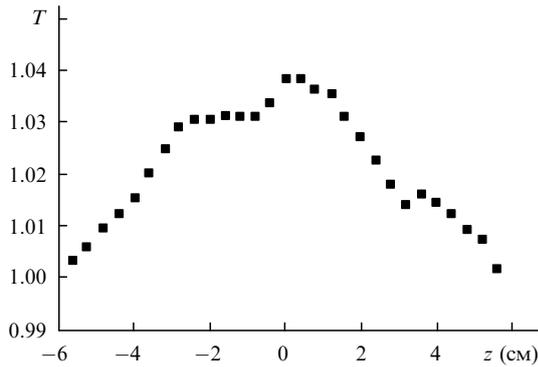


Рис.4. Зависимость нормированного пропускания T от положения образца $\text{SiO}_2 - \text{Cu}$ в схеме с открытой диафрагмой для падающего лазерного излучения с интенсивностью 2.5×10^{10} Вт·см $^{-2}$.

следовало ожидать, если исходить из анализа, описывающего последовательность проявления различных процессов поглощения с ростом интенсивности. Отметим, что ранее нами было зарегистрировано отрицательное значение n_2 для $\text{SiO}_2 - \text{Cu}$ на длине волны 1064 нм [26].

4. Заключение

Таким образом, обнаружено и исследовано одновременное проявление различных по знаку нелинейных поглощений (ДП и НП) при лазерном облучении на длине волны 532 нм в стекле, допированном НЧ меди. Показано, что для исследованного образца с ростом интенсивности лазерного излучения ($I \geq 2.5 \times 10^{10}$ Вт·см $^{-2}$) НП становится доминирующим по сравнению с ДП и начинает определять картину распространения излучения в композиционном образце. В модельных расчетах оценены интенсивность насыщения и коэффициент двухфотонного поглощения, оказавшиеся равными 4.3×10^8 В·см $^{-2}$ и 6×10^{-6} см·Вт $^{-1}$.

Р.А.Ганеев, А.И.Рясянский и Т.Усманов благодарят за частичную финансовую поддержку УНТЦ (грант № Uzb-29), а также ЦНТ Республики Узбекистан (соглашение № 2.1.22). А.Л.Степанов благодарит немецкий научный фонд имени Александра Гумбольдта, а также РФФИ (грант № 00-15-96615).

1. Kreibig U., Vollmer M. *Optical properties of metal clusters* (Berlin: Springer, 1993, p. 533).
2. Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C. *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1995).
3. Kyoung M., Lee M. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 26 (2000).
4. Uchida K., Kaneko S., Omi S., Hata C., Tanji H., Asahara Y., Ikushima A.J., Tokizaki T., Nakamura A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 1236 (1994).
5. Ila D., Williams E.K., Sarkisov S., Smith C.C., Poker D.B., Hensley D.K. *Nucl. Instr. Met. B*, **141**, 289 (1998).
6. Cattaruzza E., Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Gatteschi D.,

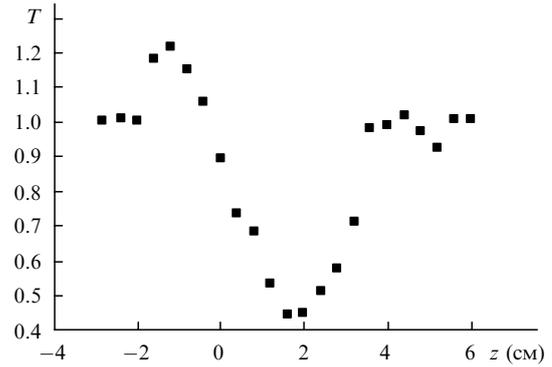


Рис.5. Зависимость нормированного пропускания T от положения образца $\text{SiO}_2 - \text{Cu}$ в схеме с ограничивающей диафрагмой для падающего лазерного излучения с интенсивностью 2.5×10^9 Вт·см $^{-2}$.

- Sangregorio C., Falconieri M., Salvetti G., Battaglin G. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1176 (1998).
7. Qu S., Song Y., Liu H., Wang Y., Gao Y., Liu S., Zhang X., Li Y., Zhu D. *Opt. Commun.*, **203**, 283 (2002).
8. Haglund R.F. Jr., Yang L., Magruder T.H. III, Witting J.E., Becker K., Zuhr R.A. *Opt. Lett.*, **18**, 373 (1993).
9. Yang L., Becker K., Smith F.M., Magruder T.H. III, Haglund R.F. Jr., Yang L., Dorsinville R., Alfano R.R., Zuhr R.A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 457 (1994).
10. Tokizaki T., Nakamura A., Kaneko S., Uchida K., Omi S., Tanji H., Asahara Y. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 941 (1994).
11. Battaglin G., Calvelli P., Cattaruzza E., Gonella F., Polloni R., Mattei G., Mazzoldi P. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3953 (2001).
12. Olivares J., Requejo-Isidro J., del Coso R., de Nalda R., Solis J., Afonso C.N., Stepanov A.L., Hole D., Townsend P.D., Naudon A. *J. Appl. Phys.*, **90**, 1064 (2001).
13. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
14. Ганеев Р.А., Рясянский А.И., Камалов Ш.П., Кодиров М.К., Усманов Т. *ЖТФ*, **72**, 95 (2002).
15. Nadon A., Thiaudiere D. *J. Appl. Cryst.*, **30**, 882 (1997).
16. Stepanov A.L., Hole D.E. *Recent Res. Devel. Appl. Phys.*, **5**, 1 (2002).
17. Yu B., Yin G., Zhu C., Gan F. *Opt. Mater.*, **11**, 17 (1998).
18. Hamanaka Y., Hayashi N., Nakamura A., Omi S. *J. Luminescence*, **87**, 859 (2000).
19. Sheik-Bahae M., Hutchings D.C., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 1296 (1991).
20. Yang L., Dorsinville R., Wang Q.Z., Ye P.X., Alfano R.R., Zamboni R., Taliani C. *Opt. Lett.*, **17**, 323 (1992).
21. Hache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U. *Appl. Phys. A*, **47**, 347 (1988).
22. Eesley G.L. *Phys. Rev. B*, **33**, 2144 (1986).
23. Rangel-Rojo R., Stranges L., Kar A.K., Mendes-Rojas M.A., Watson W.H. *Opt. Commun.*, **203**, 385 (2002).
24. Philip R., Kumar G.R., Sandhyarani N., Pradeep T. *Phys. Rev. B*, **62**, 13160 (2001).
25. Magruder R.H. III, Osborne D.H. Jr., Zuhr R.A. *J. Non-Cryst. Sol.*, **176**, 299 (1994).
26. Ганеев Р.А., Рясянский А.И., Степанов А.Л., Усманов Т. *Оптика и спектроскопия*, **95**, 1034 (2003).