

Исследование нелокального нелинейно-оптического отклика медных наноструктурированных тонких пленок, изготовленных методом импульсного лазерного напыления*

Б.Фарманфармае, М.Р.Рашидиан Вазири, Ф.Хаджиисмаилбаижи

Методом импульсного лазерного напыления изготовлены наноструктурированные медные тонкие пленки. Спектры оптического поглощения этих пленок имеют пики плазмонного поглощения вблизи 619 нм, что говорит о формировании наночастиц меди на их поверхностях. Микрофотографии пленок, полученные на сканирующем электронном микроскопе, подтверждают формирование наночастиц на поверхностях пленок. При дифракции лазерного пучка в геометрии нахождение в дальней зоне зарегистрированы дифракционные кольца. С использованием нелокальной теории z-сканирования показано, что для некоторых определенных положений тонких пленок относительно фокальной точки, несмотря на малость максимальных сдвигов аксиальной фазы, в дальней зоне может наблюдаться ряд колец с низкой интенсивностью, что было подтверждено моделированием. Показано, что наилучшим подходом к определению знака и величины нелинейного показателя преломления тонких образцов является использование традиционного метода z-сканирования с закрытой диафрагмой.

Ключевые слова: импульсное лазерное напыление, наноструктурированные тонкие пленки, нелинейная оптика, z-скан.

1. Введение

В последние годы активно обсуждается зависимость нелинейного отклика наноструктурированных тонких пленок от размера и формы содержащихся в них наночастиц, а также возможность управления этими параметрами путем изменения условий нанесения пленок [1]. Наноструктурированные металлические пленки широко исследовались из-за их быстрого нелинейного отклика, а также больших величин нелинейных показателей преломления. Если длина волны излучения близка к длине волны пика плазмонного поглощения наночастиц, нелинейный показатель преломления металлических наноструктурированных пленок увеличивается вследствие усиления локального поля [2].

Одним из методов изготовления разнообразных наноструктур является импульсное лазерное напыление (ИЛН) [3]. К преимуществам данного метода относятся возможность управления размером наночастиц, а также возможность получения их относительно однородного распределения на поверхности подложки. Среди различных наночастиц большое внимание привлекают наночастицы меди из-за их быстрого и значительного оптического нелинейного отклика, поэтому исследовались результаты присутствия таких наночастиц в полупроводниковых тонких пленках, коллоидах и различных стеклах [4].

Для измерения нелинейного показателя преломления может применяться метод z-сканирования, который был

описан в 1989 г. в работе [5]. Этот метод измерения нелинейных показателей преломления тонких твердых или жидких образцов имеет высокую точность, например при использовании быстродействующих импульсных лазеров [6]. Однако во многих случаях теория z-сканирования, которая была разработана для оценки нелинейного показателя преломления, не совсем точна (например, когда отклик нелинейной среды на лазерное излучение нелокален). Так, в нематических жидких кристаллах переориентация директора в результате действия оптического поля нелокальна в пространстве. Кроме того, при использовании непрерывного лазера или лазера с большой длительностью импульса преобладает тепловая оптическая нелинейность, и отклик среды нелокален [7]. В этих случаях должна применяться теория, учитывающая нелокальный отклик нелинейных сред. Недавно была разработана обобщенная нелокальная теория z-сканирования для оценки показателя преломления второго порядка тонких образцов [8]. На основе этой теории по измеренным кривым z-сканирования могут быть легко определены более точные значения нелинейного показателя преломления, а также параметра, который определяет нелокальный отклик тонких образцов.

Кроме метода z-сканирования, знак нелинейного показателя преломления образцов может быть найден путем наблюдения дифракционных колец излучения в дальней зоне [9, 10]. Выполненные моделирование и эксперименты указывают на то, что знак нелинейного показателя преломления может быть установлен путем анализа картин таких дифракционных колец и определения знака радиуса кривизны волнового фронта на входной плоскости образца [11–15]. Моделирование экспериментов, связанных с наблюдением дифракционных колец в дальней зоне, возможно с помощью вычисления интеграла Френеля–Кирхгофа в приближении Фраунгофера [10].

В настоящей работе описаны изготовление медных наноструктурированных тонких пленок и измерение их ха-

* Перевод с англ. Е.А.Витовтовой.

B.Farmanfarmaei. Laser and Optics Research School, P.O. Box 14155-1339, Tehran, Iran; Plasma Physics Research Center, Science and Research Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 14665-678, Tehran, Iran

M.R.Rashidian Vaziri, F.Hajiesmaeilbaigi. Laser and Optics Research School, P.O. Box 14155-1339, Tehran, Iran; e-mail: rezaeerv@gmail.com

рактических. Нелинейные показатели преломления пленок исследовались методом z -сканирования. Картины дифракционных колец после прохождения гауссова лазерного пучка через нелинейные образцы были зарегистрированы на экране, расположенном в дальней зоне. Описание этих картин проведено на основе численного расчета интеграла Френеля–Кирхгофа.

2. Изготовление образцов и измерение их характеристик

Наноструктурированные медные тонкие пленки были изготовлены методом ИЛН. Для абляции медной мишени внутри вакуумной камеры использовалась вторая гармоника излучения импульсного Nd:YAG-лазера (длина волны 532 нм, частота следования импульсов 10 Гц и их длительность 20 нс по уровню 0.5). Чтобы снизить возможность абляции нежелательных макроскопических кусков с поверхности мишени, она была тщательно отполирована наждачной бумагой и затем очищена ультразвуком в этиловом спирте и деионизированной воде. Плотность энергии лазерного излучения на медной поверхности составляла ~ 1.46 Дж/см², во время процесса напыления поддерживалось давление 200 мкТор. Лазерный пучок облучал медную поверхность под углом 45° к нормали, и расстояние между мишенью и подложкой было выбрано равным 3 см [16]. Держатель мишени вращался со скоростью 40 об./мин для предотвращения образования кратеров в одном месте на поверхности мишени, а подложка вращалась со скоростью 60 об./мин для улучшения однородности слоя покрытия. Процесс напыления продолжался 15 мин.

После извлечения пленок из вакуумной камеры и перед исследованием их нелинейно-оптических свойств спектрометром были измерены спектры оптического поглощения этих пленок в УФ и видимом диапазонах длин волн. Морфология и средний размер наночастиц в изготовленных наноструктурированных пленках были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа.

3. Методика исследования нелинейного показателя преломления

Для измерения нелинейного показателя преломления медных наноструктурированных тонких пленок использовался метод z -сканирования. Схема экспериментальной установки для z -сканирования показана на рис.1. Лазерный пучок фокусируется линзой, и образец перемещается вдоль оптической оси (ось z), проходя через фокальную точку. Во время движения образца регистрируется мощность излучения, проходящего через малую апертуру, расположенную далеко от фокальной точки. Эта мощность как функция положения образца связана со знаком и величиной нелинейного показателя преломления n_2 . Наши эксперименты по z -сканированию были выполнены с использованием второй гармоники излучения непрерывного Nd:YAG-лазера (длина волны 532 нм,

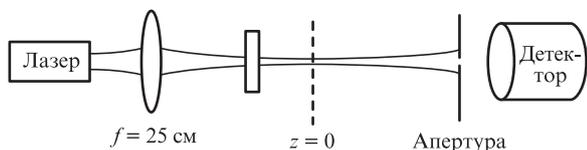


Рис.1. Схема экспериментальной установки для z -сканирования.

мощность 150 мВт). Фокусное расстояние линзы f составляет 25 см, что дает рэлеевскую длину 3.4 мм.

Для нахождения нелинейных показателей преломления медных наноструктурированных тонких пленок нами применялась нелокальная теория z -сканирования [8]. В обобщенной нелокальной теории z -сканирования нелокальный параметр m , определяющий нелокальный отклик образца, и показатель n_2 могут быть получены по измеренным кривым z -сканирования. Параметр m рассчитывается по формуле

$$m = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\frac{h^2 - 1}{2(7 - h)}} - 1 \right], \quad (1)$$

где

$$h = 1 + 6 \left(\frac{\Delta z_{p-v}}{2z_0} \right)^2; \quad (2)$$

z_0 – рэлеевская длина; Δz_{p-v} – расстояние между максимумом и минимумом на измеренной кривой z -сканирования.

Измеряя разность ΔT_{p-v} сигналов в максимуме и минимуме кривой z -сканирования с закрытой диафрагмой, можно получить максимальный сдвиг аксиальной фазы в фокальной точке $|\Delta \Phi_0|$ из следующего выражения:

$$\Delta T_{p-v} = \frac{24\sqrt{6}(\sqrt{m'} - 1)}{\sqrt{(m' + 7)^2 - 48 + (5m' - 1)}} \times \frac{\sqrt{\sqrt{(m' + 7)^2 - 48} - (m' + 1)}}{\sqrt{(m' + 7)^2 - 48 + (5 - m')}} |\Delta \Phi_0|, \quad (3)$$

где $m' = (2m + 1)^2$. Зная $|\Delta \Phi_0|$, можно найти нелинейный показатель преломления:

$$n_2 = \frac{\alpha |\Delta \Phi_0|}{kI_0[1 - \exp(-\alpha L)]}, \quad (4)$$

где $k = 2\pi/\lambda$ – волновое число; I_0 – аксиальная интенсивность в фокальной точке; α – коэффициент линейного поглощения; L – толщина образца. Знак нелинейности можно определить, исходя из положения максимума относительно минимума на кривой z -сканирования: если за минимумом следует максимум, то $n_2 > 0$, а если наоборот, то $n_2 < 0$.

Для наблюдения дифракционных колец в дальней зоне в нашей экспериментальной установке было сделано незначительное изменение: удалены диафрагма и детектор и в дальней зоне установлена ПЗС-камера. Дифракционные картины проецировались на ПЗС-камеру с помощью линзы, снабженной регулируемой диафрагмой во избежание насыщения камеры. Дифракционные кольца могут регистрироваться ПЗС-камерой при любых положениях z нелинейного образца на оптической оси.

4. Результаты и их обсуждение

На рис.2 показан типичный спектр поглощения пленок в УФ и видимом диапазонах длин волн. Наличие плазмонных пиков в спектрах поглощения на длине волны 619 ± 4 нм является прямым доказательством формирования наночастиц меди на поверхности пленок [17]. Широкий пик поглощения на рис.2 обусловлен, вероятно, широким распределением по размерам наночастиц меди на поверхности пленки [18].

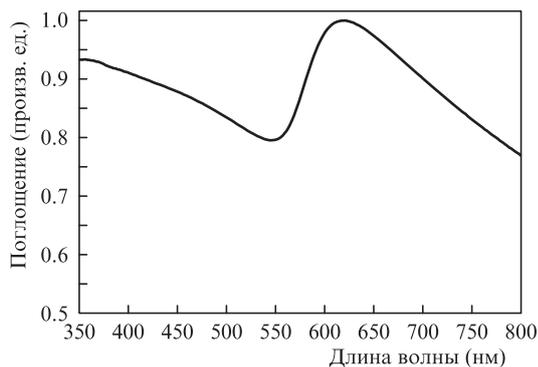


Рис.2. Типичный спектр поглощения медных наноструктурированных тонких пленок.

Типичная микрофотография пленок, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведена на рис.3. Она подтверждает формирование наночастиц меди на поверхности пленки, средний размер которых был оценен в 35 ± 11 нм. Такой большой разброс значений свидетельствует о широком распределении по размерам наночастиц меди на поверхности пленки.

На рис.4 показана типичная кривая z-сканирования с закрытой диафрагмой для наноструктурированных медных тонких пленок. Нелокальный параметр m с использованием соотношений (1) и (2) оценен в 2.3. Полученное

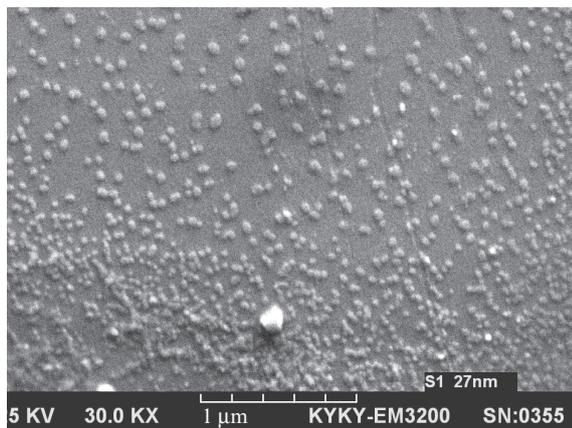


Рис.3. Микрофотография медной наноструктурированной тонкой пленки, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа.

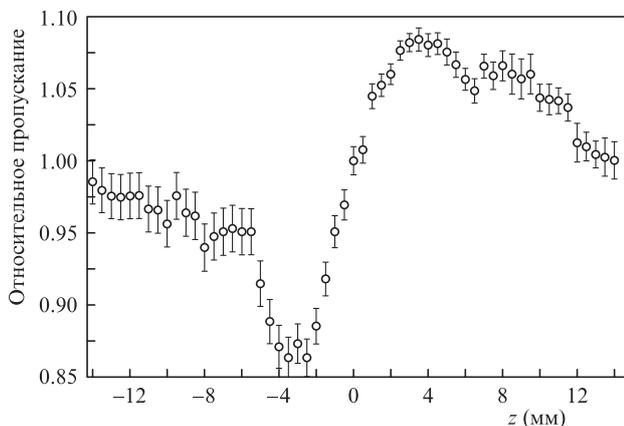


Рис.4. Кривая z-сканирования с закрытой диафрагмой для медной наноструктурированной тонкой пленки.

значение m больше единицы, и пространственное распределение интенсивности дифрагировавшего пучка уже, чем исходное распределение, вследствие фазового сдвига, связанного с нелокальным откликом поверхности образца [8].

Нелокальный отклик медной тонкой пленки, наноструктура которой показана на рис.3, может быть обусловлен рассеянием тепла внутри пленки и рассеянием гауссова лазерного пучка наночастицами. Зная параметр m , можно рассчитать, на основе выражения (3), что максимальный нелинейный фазовый сдвиг равен 0.7693. Наконец, из соотношения (4) можно оценить показатель преломления n_2 в 6×10^{-6} см²/Вт, а поскольку на кривой z-сканирования за минимумом следует максимум, то эта величина положительна.

На рис.5,а показана зарегистрированная картина дифракционных колец в дальней зоне после прохождения лазерного пучка через нелинейную медную тонкую пленку. Образец располагался на расстоянии 8 см за фокальной точкой. На рис.5,б приведено распределение интенсивности по радиальной координате. Наблюдаемая картина дифракционных колец содержит в центре яркое пятно, что соответствует прогнозам работы [10]: если расходящийся гауссов пучок проходит через самофокусирующую среду ($n_2 > 0$), то полученные картины колец в дальней зоне должны содержать в центре яркое пятно. Следует отметить, что дифракционные кольца на рис.5,а имеют малую интенсивность и совершенно отличаются от колец, формирующихся при дифракции на нелинейных образцах, обладающих большими значениями $|\Delta\Phi_0|$ [10].

Нужно иметь в виду, что для наблюдения дифракционных колец, возникающих в результате нелинейности образца, сдвиг $|\Delta\Phi_0|$ должен удовлетворять условию $|\Delta\Phi_0| \gg 2\pi$ [10]. В то же время значение $|\Delta\Phi_0|$, полученное при z-сканировании наноструктурированной медной тонкой пленки, составляет 0.7693. Чтобы объяснить причину та-

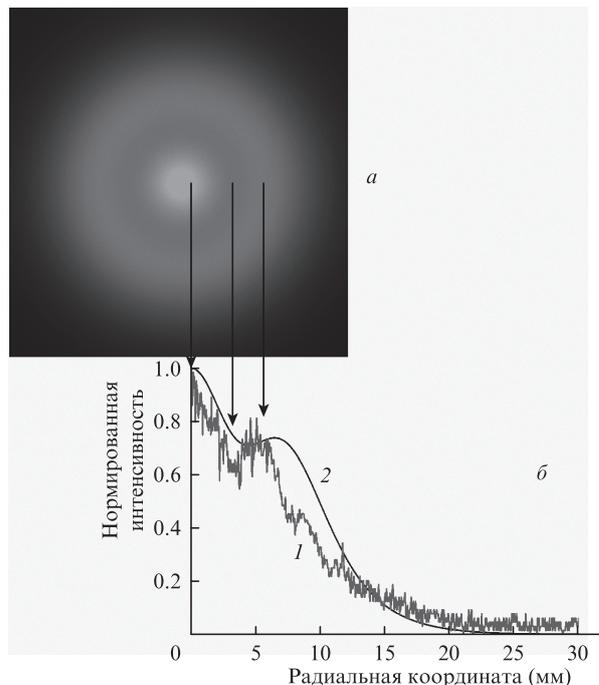


Рис.5. Картины дифракционных колец с малой интенсивностью, наблюдаемые в дальней зоне (а), а также распределения интенсивности по радиальной координате, полученные в эксперименте (1) и при численном расчете дифракционного интеграла Френеля–Кирхгофа (2) (б).

кого расхождения, нужно рассмотреть дифракционный интеграл Френеля–Кирхгофа в приближении Фраунгофера, который используется для прогнозирования картин дифракционных колец в дальней зоне:

$$I(\rho) = I_0 \left| \int_0^\infty J_0(k\theta r) \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - i\varphi(r) \right] r dr \right|^2, \quad (5)$$

где $w(z) = w_0[1 + (z/z_0)^2]^{1/2}$ – радиус пучка на образце в некоторой точке z ; $J_0(x)$ – функция Бесселя первого рода нулевого порядка; θ – угол дифракции в дальней зоне; ρ – радиальная координата в плоскости наблюдения поля на расстоянии D , которая в параксиальном приближении связана с θ соотношением $\rho = D\theta$; r – радиальная координата на входной плоскости образца; $\varphi(r)$ – общий фазовый сдвиг, индуцированный в гауссовом пучке после прохождения его через образец, который в приближении тонкого образца (т.е. при $L \ll z_0$) [8] может быть записан в виде

$$\varphi(r) \approx \frac{kr^2}{2R(z)} + \frac{\Delta\Phi_0}{1 + (z/z_0)^2} \exp \left[-\frac{2mr^2}{w^2(z)} \right]. \quad (6)$$

Первый член в (6) связан с естественным радиусом кривизны пучка $R(z)$, а второй – с нелинейным фазовым сдвигом. При подстановке (6) в (5) первый член в полученном выражении определяет естественную дифракцию пучка, а второй – дифракционные кольца, возникающие в результате нелокального нелинейного эффекта Керра.

На рис.5,б показано радиальное распределение интенсивности, полученное путем численного интегрирования выражения (5) с параметрами, соответствующими нашему эксперименту. Для нелокального параметра m и максимального сдвига аксиальной фазы $|\Delta\Phi_0|$ используются значения 2.3 и 0.7693 соответственно, определенные с помощью кривой z -сканирования образца на рис.4 и нелокальной теории z -сканирования. Видно хорошее соответствие между экспериментальной зависимостью и кривой, полученной при численном решении. Нужно отметить, что второй член в выражении (6) очень мал. Таким образом, наблюдаемые дифракционные кольца с малой интенсивностью появляются вследствие наличия первого члена в (6). Как сообщалось ранее [12], изменение величины $R(z)$ может также приводить к формированию дифракционных колец. Следовательно, наблюдаемая картина колец с малой интенсивностью является результатом естественной дифракции самого гауссова пучка и не может быть использована для оценки знака и величины n_2 [9, 12].

5. Заключение

Методом ИЛН нами изготовлены медные наноструктурированные тонкие пленки. Для оценки нелинейного показателя преломления этих пленок использовалась нелокальная теория z -сканирования. Поскольку наноструктура исследуемого материала определяет нелокальный отклик и его количественную меру – параметр m , различ-

ные наноструктуры, в том числе содержащие наночастицы, наностержни, нанопровода и т.д., могут быть исследованы предлагаемым методом.

Установлено, что, несмотря на малую величину максимальных сдвигов аксиальной фазы, которые были определены с помощью нелокальной теории z -сканирования, в дальней зоне наблюдаются картины дифракционных колец с малой интенсивностью. Моделирование показывает, что формирование таких колец может быть обусловлено переменным радиусом кривизны волнового фронта гауссова пучка. Следовательно, их нельзя истолковывать как дифракционные кольца, формирующиеся в результате нелинейности отклика пленки.

Ранее нами было показано [19], что в экспериментах по фазовой самомодуляции, которые обычно используются для оценки знака n_2 [20], полученный знак может зависеть от толщины исследуемого образца. Мы полагаем, что для определения знака и величины нелинейного показателя преломления тонких образцов наилучшим является традиционный метод z -сканирования с закрытой диафрагмой.

1. Canfield B.K., Kujala S., Jefimovs K., Svirko Y., Turunen J., Kauranen M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, S278 (2006).
2. Ma G., Sun W., Tang S.H., Zhang H., Shen Z., Qian S. *Opt. Lett.*, **27**, 1043 (2002).
3. Eason R. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-led Growth of Functional Materials* (New York: John Wiley & Sons Inc., 2007).
4. Karthikeyan B., Anija M., Suchand Sandeep C.S., Muhammad Nadeer T.M., Philip R. *Opt. Commun.*, **281**, 2933 (2008).
5. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Opt. Lett.*, **14**, 955 (1989).
6. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum. Electron.*, **26**, 760 (1990).
7. Dabby F.W., Whinnery J.R. *Appl. Phys. Lett.*, **13**, 284 (1968).
8. Rashidian Vaziri M.R., Hajiesmaeilbaigi F., Maleki M.H. *J. Opt.*, **15** (2), 025201 (2013).
9. Nascimento C.M., Alencar M.A.R.C., Chávez-Cerda S., da Silva M.G.A., Meneghetti M.R., Hickmann J.M. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **8**, 947 (2006).
10. Deng L., He K., Zhou T., Li C. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **7**, 409 (2005).
11. Karimzadeh R. *Opt. Commun.*, **286**, 329 (2013).
12. Ramirez E.V.G., Carrasco M.L.A., Otero M.M.M., Cerda S.C., Castillo M.D.I. *Opt. Express*, **18**, 22067 (2010).
13. Yokota Y., Ogusu K., Tanaka Y. *IEICE Trans. Electron. E*, **81-C**, 455 (1998).
14. Durbin S.D., Arakelian S.M., Shen Y.R. *Opt. Lett.*, **6**, 411 (1981).
15. Koushki E., Farzaneh A., Mousavi S.H. *J. Phys. B: Appl. Phys.*, **99**, 565 (2010).
16. Rashidian Vaziri M.R., Hajiesmaeilbaigi F., Maleki M.H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 425205 (2010).
17. Magruder R.H., Haglund R.F., Yang L., Witting J.E., Zuhr R.A. *J. Appl. Phys.*, **76**, 708 (1994).
18. Arul Dhas N., Paul Raj C., Gedanken A. *Chem. Mater.*, **10**, 1446 (1998).
19. Rashidian Vaziri M.R., Hajiesmaeilbaigi F., Maleki M.H. *J. Opt.*, **15** (3), 035202 (2013).
20. Lucchetti L., Suchand S., Simoni F. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, **11**, 034002 (2009).