

06:07

Оптические свойства халькогенидных стекол с ионно-синтезированными наночастицами меди

© Т.С. Кавецкий, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин,
В.М. Цмоць, А.Л. Степанов

Дрогобычский государственный педагогический университет им. Ивана Франко, Дрогобыч, Украина
Казанский федеральный университет, Казань, Россия
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра РАН, Казань, Россия
E-mail: kavetskyu@yahoo.com

Поступило в Редакцию 18 мая 2012 г.

Проведена имплантация ионами Cu^+ с энергией 40 keV при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ion/cm² и фиксированной плотности тока в ионном пучке $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ подложек халькогенидных стеклообразных полупроводников As_2S_3 и $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$. Анализ композиционных слоев осуществлялся измерением линейного оптического пропускания, а также регистрацией нелинейно-оптического поглощения методом Z-сканирования на длине волны 780 nm при зондирующем лазерном излучении импульсами 150 fs и мощностью от 25 до 100 mW. Для облученных материалов установлено: 1) появление в спектрах линейного пропускания характерной полосы оптического поверхностного плазмонного резонанса, указывающей на формирование в приповерхностной области наночастиц меди; 2) наличие одновременно насыщенного и двухфотонного нелинейных поглощений, последнее доминирует при повышении мощности лазерного излучения.

Композиционные волноводные материалы на основе оптически прозрачных диэлектриков и полупроводников, содержащих металлические наночастицы (МН), являются перспективными с точки зрения их применения в оптоэлектронике и нелинейной оптике при временах лазерного воздействия порядка пико- или фемтосекунд [1]. Коллективное возбуждение электронов проводимости в МН (поверхностный плазмонный резонанс (ППР)) под воздействием электромагнитной волны света и вызванное им усиление локального поля стимулируют в частицах

различные резонансные оптические и нелинейно-оптические эффекты в широком спектральном диапазоне [1,2]. В оптоэлектронной технологии в качестве материалов для оптических волноводов в ближней инфракрасной (ИК) спектральной области предлагается использовать халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП); современная область таких исследований относится к халькогенидной фотонике [3], поэтому представляет особый фундаментальный и практический интерес исследование оптических и нелинейно-оптических свойств ХСП, содержащих МН [4].

Нелинейно-оптические свойства МН наиболее эффективно проявляются для металлов с повышенной концентрацией свободных электронов проводимости, особенно в меди, серебре, платине и золоте [2]. К настоящему времени известна только одна работа [5] по синтезу наночастиц серебра методом ионной имплантации в халькогалогенидной матрице $56\text{GeS}_2-24\text{Ga}_2\text{S}_3-20\text{KBr}$, в которой показано, что данный композиционный материал демонстрирует повышенную нелинейную восприимчивость третьего порядка при воздействии фемтосекундными лазерными импульсами на длине волны 800 nm. По результатам работы [5], предположительно, данный нелинейный эффект был связан с наличием в ХСП наночастиц серебра.

В представленном исследовании поставлена задача по выяснению принципиальной возможности формирования в ХСП наночастиц меди с использованием технологии ионной имплантации, а также по оценке линейного и нелинейно-оптического поглощения новых синтезированных структур с МН.

Для получения композиционного материала были использованы ХСП подложки (толщиной порядка 1.0 mm) сульфида мышьяка As_2S_3 и $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$, приготовленные традиционным методом охлаждения из расплава [6,7]. Имплантация проводилась однозарядными ионами Cu^+ с энергией 40 keV при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17} \text{ ion/cm}^2$ и плотности тока в ионном пучке $1 \mu\text{A/cm}^2$ на ионном ускорителе ИЛУ-3 (КФТИ КазНЦ РАН). ХСП при облучении крепились на приемник ионов, комнатная температура которого поддерживалась проточной водой. Как пример, на рис. 1 приведен рассчитанный по программе SRIM-2012 для выбранных условий гауссовый профиль распределения по глубине имплантированной примеси меди в матрице As_2S_3 , демонстрирующий толщину залегания ионов в приповерхностном слое полупроводника $\sim 60 \text{ nm}$. Схожие оценки были получены и для ХСП $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$.

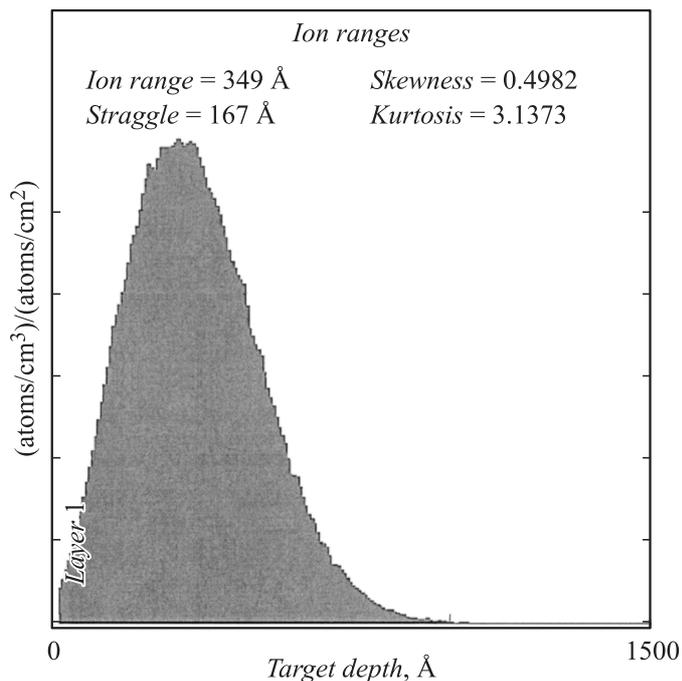


Рис. 1. Профиль распределения по глубине имплантированных ионов меди в стеклообразном полупроводнике As_2S_3 , рассчитанный по программе SRIM-2012.

В данном слое атомная концентрация меди достигает величины порядка $2.0 \cdot 10^{21}$ atom/cm³, что заметно превышает предел растворимости меди при комнатной температуре в оксидных полупроводниках, такие как ZnO, TiO₂ и др. Данное обстоятельство позволяет предполагать, что эффективное накопление атомов меди до предела растворимости в ХСП при низкоэнергетической имплантации должно приводить к зарождению и росту МН непосредственно под поверхностью облучаемого материала [1].

Спектры линейного оптического пропускания были измерены на двухлучевом спектрофотометре Hitachi-330. Как пример, на рис. 2 приведены экспериментальные спектры пропускания для исходного и

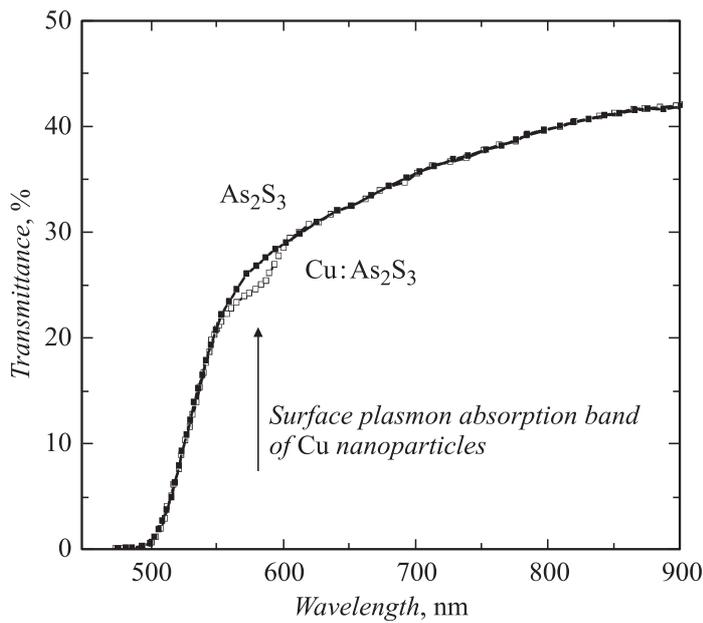


Рис. 2. Спектры оптического пропускания необлученного и имплантированного ионами меди ХСП As_2S_3 .

имплантированного ионами меди ХСП As_2S_3 . В отличие от исходной матрицы, имплантированный образец $\text{Cu} : \text{As}_2\text{S}_3$ характеризуется наличием в видимой области спектра селективной полосы поглощения с максимумом $\sim 580\text{--}590\text{ nm}$. Данная полоса указывает на формирование в As_2S_3 наночастиц меди, что подтверждает высказанное ранее предположение о возможности ионного синтеза наночастиц. Ее наличие обусловлено эффектом ППР в МН [1,2]. Отметим, что проявление ППР-полосы поглощения наночастицами меди в данном спектральном диапазоне происходит аналогично тому, как это происходит при имплантации оксидного стекла SiO_2 [8] и полупроводника ZnO [9] подобными дозами ионов меди. При этом, однако, положение ППР максимума поглощения наночастиц меди в ХСП, как это и предсказано теорией Ми [1], оказывается смещенным в длинноволновую область вследствие того, что показатель преломления матрицы ХСП является

достаточно высоким (~ 2.5) по сравнению с оксидными стеклами [10]. В спектре пропускания образца $\text{Cu} : \text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$ ППР-поглощение МН наблюдается менее отчетливо. Тем не менее концентрация меди, определяемая ионной дозой, в матрице ХСП $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$ столь велика, что ее также вполне достаточно для зарождения и формирования наночастиц меди [1].

Измерение нелинейно-оптического поглощения имплантированных образцов было проведено методом Z -сканирования по схеме неограничивающей диафрагмы [11]. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер (Chameleon COHERENT), работающий на длине волны 780 nm вблизи спектральной области ППР-поглощения наночастиц меди. Длительность лазерных импульсов составляла 150 fs при частоте следования 90 MHz. Нормированное пропускание света $T(Z)$, прошедшего через образец, измерялось в зависимости от его положения вдоль оси Z по отношению к фокальной плоскости линзы с фокусным расстоянием 250 mm. Максимальная интенсивность лазера в фокальной плоскости линзы поддерживалась ниже порога оптического пробоя образца. Средняя оптическая мощность лазерного излучения составляла от 25 до 100 mW.

Исследованию нелинейно-оптического поглощения используемой в данной работе матрицы ХСП As_2S_3 посвящено относительно немного публикаций, в частности [12–17]. К настоящему времени в целом известно, что зондирование данного материала непрерывным гелий-неоновым лазером на длине волны 633 nm [12–14], пикосекундными импульсами (45 ps) на длинах волн 532, 1064 и 1430 nm [15,16] и фемтосекундными импульсами (120 fs) в видимом диапазоне спектра [16] приводит к появлению двухфотонного нелинейного поглощения. Как следует из работы [17], нелинейно-оптическое поглощение ХСП, близкое по фазовому составу к $\text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$, измеряемое на длине волны 1064 и 1430 nm при воздействии пикосекундных импульсов (45 ps), также приводит к двухфотонному поглощению.

Результаты измерения нелинейно-оптического пропускания синтезированных в данной работе композиционных структур приведены на рис. 3. Для обоих типов ХСП зависимости $T(Z)$ получены в виде кривой с двумя максимумами и минимумом, симметричными относительно фокальной точки $Z = 0$. Известно, что подобная форма кривой $T(Z)$ наблюдается при одновременном проявлении двух типов нелинейного оптического поглощения [18]. Максимумы на кривой $T(Z)$ отражают

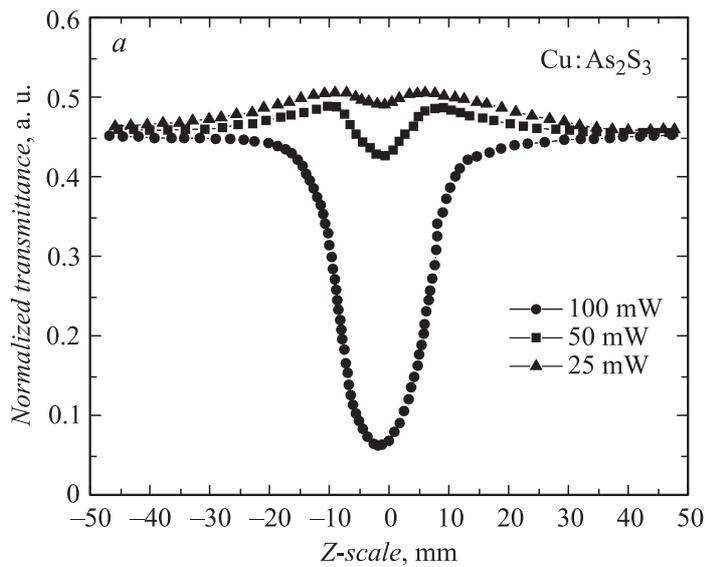


Рис. 3. Зависимость нормированного пропускания, измеренная как функция положения образцов $\text{Cu} : \text{As}_2\text{S}_3$ (a) и $\text{Cu} : \text{Ge}_{15.8}\text{As}_{21}\text{S}_{63.2}$ (b) по отношению к фокальной точке лазерного пучка в зависимости от мощности зондирующего лазерного излучения.

насыщенное нелинейное поглощение, в то же время минимум на кривой $T(Z)$ вблизи $Z = 0$ соответствует двухфотонному нелинейному поглощению. Поскольку, как было показано [12–17], используемые в работе ХСП под воздействием различного лазерного излучения проявляют только двухфотонное поглощение, соответствующее провалу вблизи $Z = 0$, то очевидно, что вклад насыщенного нелинейного поглощения в исследуемом композиционном материале обусловлен присутствием имплантированных наночастиц меди.

Как видно из рис. 3, с ростом мощности лазерного излучения начинает доминировать обусловленное матрицей ХСП двухфотонное поглощение в композиционном материале. Поэтому следует отметить, что если ранее в работе [18] переход между двумя типами нелинейного поглощения при пикосекундных лазерных воздействиях для $\text{Cu} : \text{SiO}_2$

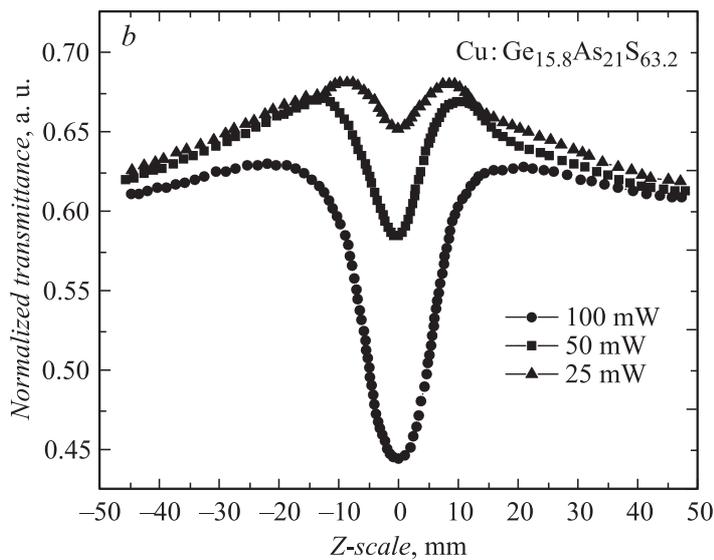


Рис. 3 (продолжение).

наблюдался исключительно вследствие изменения в оптическом поглощении только наночастиц меди, то в настоящем эксперименте возрастающий вклад в доминирование двухфотонного поглощения вносит сама матрица ХСП. Иными словами, наблюдается нелинейность оптического поглощения, являющаяся суперпозицией вкладов как от МН, так и от содержащей их матрицы.

Таким образом, впервые методом ионной имплантации сформированы новые типы композиционных материалов на основе ХСП с наночастицами меди. Эти наночастицы в видимом диапазоне спектра демонстрируют селективное ППР-поглощение. Показано, что ХСП с наночастицами меди при их зондировании фемтосекундными импульсами в спектральной области плазмонного поглощения наночастиц меди способны проявлять различное по знаку, в зависимости от мощности лазерного излучения, нелинейно-оптическое поглощение. Такие материалы могут найти применение в качестве эффективных устройств для синхронизации мод лазеров и оптических ограничителей.

Данная работа поддержана ГФФИ Украины (№ Ф40.2/019), МОН Российской Федерации (№ 02.740.11.0797) и РФФИ (№ 11-02-90420, 11-02-91341 и 12-02-97029).

Список литературы

- [1] *Stepanov A.L.* Ion-synthesis of metal nanoparticles and their optical properties. New York: Nova Science Publ., 2011.
- [2] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [3] *Eggleton B.J., Luther-Davies B., Richardson K.* // Nature Photonics. 2011. V. 5. P. 141–148.
- [4] *Stepanov A.L., Hole D.E., Townsend P.D.* // Nucl. Instr. Meth. B. 1999. V. 149. P. 89–98.
- [5] *Liu Q., He X., Zhou X.* et al. // Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 2320–2323.
- [6] *Kavetskiy T., Shpotyuk O., Kaban I., Hoyer W.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. P. 3247–3252.
- [7] *Kavetskiy T., Vakiv M., Shpotyuk O.* // Radiation Measurements. 2007. V. 42. P. 712–714.
- [8] *Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* // Phys. Stat. Sol. B. 2003. V. 238. P. R5–R7.
- [9] *Karali T., Can N., Valberg L.* et al. // Physica B. 2005. V. 363. P. 88–95.
- [10] *Кониюхов А.И., Романова Е.А., Ширяев Е.А.* // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. С. 479–485.
- [11] *Sheik-Bahae M., Said A.A., Wie T.-H.* et al. // IEEE. J. Quant. Electr. 1999. V. 26. P. 760–769.
- [12] *Kwak C.H., Lee Y.L., Kim S.G.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. V. 16. P. 600–604.
- [13] *Tanaka K.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 177–179.
- [14] *Kim S.-Y., Kang M.-J., Choi S.-Y.* // Thin Solid Films. 2005. V. 493. P. 207–211.
- [15] *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Усманов Т.* // ФТТ. 2003. Т. 45. С. 198–204.
- [16] *Wong S., Deubel M., Perez-Willard F.* et al. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 265–269.
- [17] *Quemard C., Smektala F., Couderc V.* et al. // J. Phys. Chem. Sol. 2001. V. 62. P. 14 435–14 440.
- [18] *Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* // Phys. Stat. Sol. B. 2004. V. 241. P. R1–R4.