

## Нелинейное поглощение в диэлектрических слоях, содержащих наночастицы меди

© Р.А. Ганеев, А.И. Ряснянский\*, А.Л. Степанов\*\*,\*\*\*, Т. Усманов

НПО „Академприбор“,  
700143 Ташкент, Узбекистан

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

\*\* Институт физики 1, Технический университет Аахена,  
52056 Аахен, Германия

\*\*\* Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Российской академии наук,  
420029 Казань, Россия

E-mail: ryan2000@yahoo.com

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 15 декабря 2002 г.)

Представлены результаты исследований нелинейного поглощения в наночастицах меди, содержащихся в стеклянных матрицах, методом Z-сканирования на длине волны излучения Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  nm) в поле пикосекундных импульсов. Впервые на основе анализа экспериментальных данных, полученных на образцах с наночастицами меди, синтезированными ионной имплантацией, показано, что в условиях лазерного облучения вне области плазменного резонанса нелинейное поглощение в металлических частицах может быть обусловлено двухфотонным эффектом. Обсуждается характер протекания процесса оптического ограничения в образцах с медными частицами при участии двухфотонного поглощения.

Р.А. Ганеев и Т. Усманов благодарят за частичную финансовую поддержку УНТЦ (грант № Uzb-29). А.И. Ряснянский благодарит за поддержку Государственный комитет по науке и технике Узбекистана (грант № 7/01). А.Л. Степанов благодарит за финансовую поддержку Немецкий научный фонд имени Александра Гумбольдта, а также Российский фонд фундаментальных исследований (№ 00-15-96615).

Композиционные материалы на основе диэлектриков, содержащих металлические наночастицы, являются объектами интенсивных исследований в области нелинейной оптики в течение последних двадцати лет [1–5]. Это направление актуально и в настоящее время [6–10] вследствие перспектив создания оптических переключателей с ультракоротким откликом [9], а также оптических ограничителей, использующих особенности нелинейного поглощения [7,10]. Данные композиционные материалы проявляют высокие значения нелинейных восприимчивостей третьего порядка ( $\chi^{(3)}$ ), ответственных за оптический эффект Керра, особенно в условиях, когда частота излучения лазера оказывается в спектральной области линейного селективного поглощения металлических наночастиц, определяемого поверхностным плазменным резонансом (ППР). Это обусловлено тем, что нелинейный отклик наночастиц максимально проявляется в условиях резонансного возбуждения свободных электронов в них, а именно на частотах ППР. Известно, что ППР наночастиц различных металлов охватывает широкий спектральный диапазон, простирающийся от УФ вплоть до ближнего ИК в зависимости от типа металла, формы, структуры и размера частиц, а также свойств окружающей их диэлектрической матрицы. Так, например, для случая сферических частиц в условиях квазистатического приближения положение максимума ППР определяется соотношением [11]

$$\varepsilon_1(\omega_p) + 2\varepsilon_m(\omega_p) = 0, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — действительная часть диэлектрической проницаемости металлической частицы, а мнимая часть

удовлетворяет соотношению  $\varepsilon_2 \ll 1$ ;  $\varepsilon_m$  — диэлектрическая проницаемость окружающей матрицы;  $\omega_p$  — частота ППР в частице. Из данного уравнения следует, что максимум ППР наночастиц меди расположен в видимой области спектра (около 600 nm).

Таким образом, значительное число исследований нелинейно-оптических характеристик рассматриваемых композиционных материалов проводилось с применением лазеров, работающих на частотах, лежащих в спектральной области ППР металлических частиц [3,4,8]. Одним из примеров могут служить результаты работы [9], в которой изучались композиционные слои, основанные на кластерах меди, внедренных в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Методом Z-сканирования исследовался коэффициент нелинейного поглощения  $\beta$  на длине волны 596 nm, тогда как ППР кластеров меди проявляется при  $590 \pm 5$  nm. Была измерена динамика изменения параметра  $\beta$  в зависимости от интенсивности накачки лазера на красителе ( $\tau = 6$  ps), при этом полученное значение  $\beta$  варьировалось в пределах —  $0.8 \cdot 10^{-4} - 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$  в интервале используемых интенсивностей  $2 \cdot 10^7 - 2 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . В работе [12] методами вырожденного четырехфотонного смещения и Z-сканирования исследована спектральная зависимость величины  $\chi^{(3)}$  в композитах с нанокристаллами серебра в  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ -стекле при излучении фемтосекундного лазера в видимой области спектра. Экспериментально определена мнимая часть  $\chi^{(3)}$ , максимальное значение которой составило  $-1.5 \cdot 10^{-10}$  CGSE вблизи максимума ППР нанокристаллов серебра (420 nm). Показано, что величина  $\text{Im} \chi^{(3)}$

положительна в диапазоне длин волн 441–576 nm и отрицательна в области 385–437 nm.

Проявление наночастицами ППР обуславливает при исследованиях выбор таких частот для лазерного излучения, при которых в изучаемых композиционных материалах достигаются максимальные значения нелинейности. Однако с точки зрения реальных применений данных материалов следует учитывать, что имеющиеся в наличии и используемые на практике в настоящее время лазеры, такие как Nd:YAG ( $\lambda = 1064$  nm), Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\lambda = 800$  nm) и т.д., работают на строго фиксированных частотах. Поэтому возникает необходимость изучения нелинейно-оптических свойств композиционных материалов не только в спектральной области ППР металлических наночастиц, но также и на специфических частотах промышленных лазеров с целью поиска и оптимизации новых рабочих материалов, предпочтительных для комплексного применения в действующих лазерных системах.

В данной работе приведены результаты исследования методом Z-сканирования на длине волны пикосекундного Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  nm) процесса нелинейного поглощения в композиционных материалах на основе стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации. С помощью полученных экспериментальных зависимостей проводятся оценки оптического ограничения в образцах и обсуждаются возможные области практического применения исследованных материалов.

Для получения композиционного материала в качестве подложки были использованы силикатное стекло — SiO<sub>2</sub> (SG) — компании Heraeus и натриево-кальциевое силикатное стекло (SLSG) компании Societa Italiana Vetro, характеризующееся однородным содержанием химических компонентов: 70 at.% SiO<sub>2</sub>, 20 at.% Na<sub>2</sub>O, 10 at.% CaO. Показатели преломления стекол  $n_0$  для SG и SLSG составили 1.5 и 1.54 соответственно. Стекла были приготовлены в виде пластин размером 2 × 2 см при толщине 1.05 mm для SG и 3.1 mm для SLSG. Параметры имплантации ионов Cu<sup>+</sup>: энергия 60 keV, доза  $8.0 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup>, плотность тока в ионном пучке 10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Стекла крепились теплопроводящей краской к массивной металлической пластине, температура которой контролировалась и стабилизировалась при помощи системы, состоящей из резистивного нагревателя и газового охладителя. Температура пластины при имплантации составляла  $\sim 40^\circ\text{C}$ . Для оценки среднего размера синтезируемых металлических наночастиц была использована рентгеновская рефлектометрия в режиме угловой дисперсионной моды [13]. Композиционные образцы анализировались при малоугловом рентгеновском рассеянии под скользящим лучом (GISAXS). Измерение оптического пропускания проводилось на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 19 в области длин волн 300–1100 nm.

Для определения нелинейно-оптических характеристик образцов была использована установка по Z-скани-

рованию с открытой диафрагмой, аналогичной описанной в [14], что позволяло исследовать нелинейное поглощение в образцах. Выходные характеристики излучения Nd:YAG-лазера определялись следующими параметрами: длительность импульса 35 ps, энергия импульса 1 mJ,  $\lambda = 1064$  nm. Лазерное излучение фокусировалось на образцы линзой с фокусным расстоянием 25 cm. Диаметр пучка в области перетяжки составляла 150  $\mu$ m. Исследуемые образцы перемещались с шагом 2 mm вдоль оптической оси Z, проходя через область фокусировки. Флуктуации энергии лазера от импульса к импульсу не превышали величину 10%. Энергия излучения отдельных лазерных импульсов измерялась калиброванным фотодиодом ФД-24К и регистрировалась цифровым вольтметром В4-17 при использовании калиброванных нейтральных фильтров. На расстоянии 50 cm от зоны фокусировки помещался второй фотодиод ФД-24К, сигнал с которого направлялся в цифровой вольтметр В4-17. Данное расстояние было подобрано таким образом, чтобы детектор аккумулировал все прошедшее время образец излучение. Для устранения влияния нестабильности выходных энергетических характеристик лазера на результаты измерения сигнал, регистрируемый этим фотодиодом, нормировался на величину сигнала, регистрируемого первым фотодиодом. Схема с открытой диафрагмой позволяла определять коэффициент нелинейного поглощения.

Зарождение и рост металлических наночастиц в стекле во время имплантации происходят при превышении концентрации атомов металла предела растворимости, определяемого ионной дозой порядка  $10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> для энергии 60 keV [15,16]. Образование металлических наночастиц в настоящей работе установлено рентгеновскими и оптическими спектроскопическими измерениями. Данные по GISAXS позволяют оценить средний размер сферических наночастиц, равный 3.4–4.5 nm, и указывают на достаточно узкую функцию распределения по размерам [8]. Глубина залегания металлических наночастиц в стеклах для данной энергии имплантации не превышала 60 nm [17].

Формирование металлических наночастиц подтверждается появлением в оптических спектрах пропускания имплантированных стекол (рис. 1) селективных полос поглощения с минимумами в области 550–600 nm, обусловленных эффектом ППР в частицах меди [11]. В зависимости от условий ионной имплантации силикатных стекол внедрение ускоренных ионов приводит к появлению радиационных дефектов, которые могут стимулировать обратимые или необратимые изменения структуры стекла [16]. На практике зарегистрированы различные типы структурных нарушений, таких как протяженные и точечные дефекты, локальная кристаллизация и аморфизация, формирование новой фазы из атомов, составляющих структуру стекла или внедренных ионов, и т.д. В частности, образование металлических частиц в стекле ведет к увеличению его объема и появлению внутренних напряжений в пределах имплантированного слоя. Радиационные дефекты вызывают повышенное поглощение стекла на краю фундаментальной

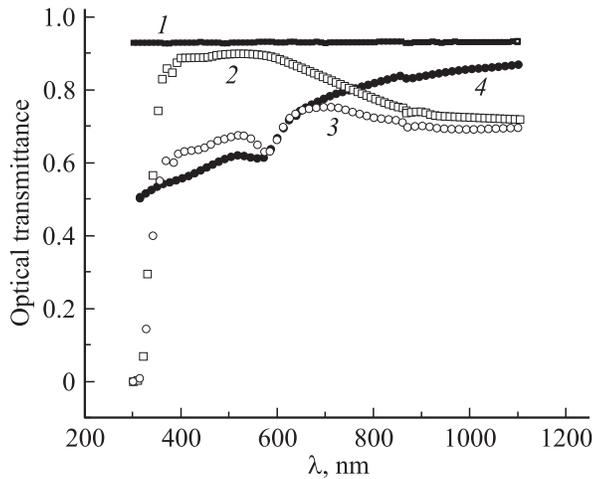


Рис. 1. Спектры оптического пропускания. 1 — SG, 2 — SLSG, 3 — SG:Cu, 4 — SLSG:Cu.

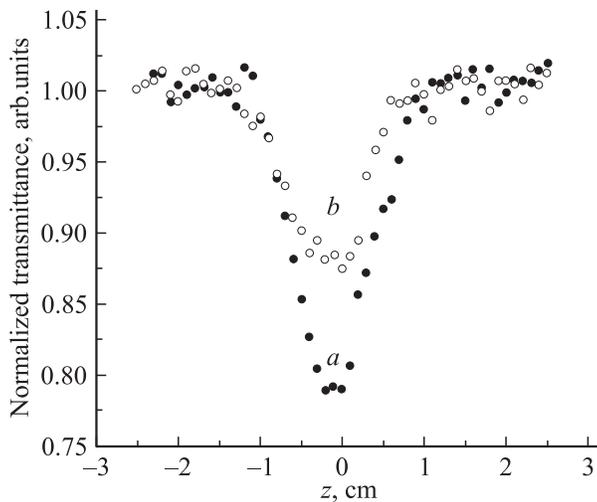


Рис. 2. Зависимости нормализованного пропускания для композитов с медью в различных матрицах (a — SG:Cu, b — SLSG:Cu) в схеме с открытой диафрагмой.

полосы в УФ-области спектра стекла, которое можно наблюдать в нашем случае на коротковолновом краю спектра на рис. 1. Однако следует отметить, что все нелинейно-оптические исследования в настоящей работе были выполнены при облучении образцов лазером на длине волны 1064 nm, которая лежит далеко вне области линейного поглощения как ППР, так и межзонных переходов металлических частиц и стекол, располагающихся в УФ-области спектра. Поэтому в дальнейшем при обсуждении результатов экспериментов влияние межзонных переходов и радиационных структурных дефектов исключалось из рассмотрения.

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости нормализованного пропускания обоих типов стекол с наночастицами меди, полученные в схеме измерения с открытой диафрагмой, позволяющей определить коэффициент  $\beta$ . Из этого рисунка видны характерные для

нелинейного поглощения зависимости: нормализованное пропускание уменьшается по мере приближения образца к фокусу с минимумом при  $z = 0$ . Отметим, что каждая точка на графике соответствует усредненному значению по 40 импульсам. Флуктуации экспериментальных значений на этом рисунке обусловлены некоторыми энергетическими и (в основном) временными нестабильностями лазерного излучения.

Для определения коэффициента  $\beta$  композиционных материалов воспользуемся выражением для нормализованного пропускания, которое в случае измерения в схеме с открытой диафрагмой может быть представлено в виде [18]

$$T(z) = q(z)^{-1} \ln(1 + q(z)), \quad (2)$$

где  $q(z) = \beta I(z) L_{\text{eff}}$  — параметр лазерного пучка,  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$  — эффективная длина оптического пути в образце,  $L$  — длина образца,  $\alpha$  — линейный коэффициент поглощения на длине волны лазерного излучения,  $I(z)$  — интенсивность света, прошедшего через образец, в зависимости от его положения по координате  $z$ . Параметр  $q(z)$  описывает распространение лазерного пучка в материале, поскольку

$$1/q(z) = 1/P(z) - 2\lambda\Delta\phi/\pi w^2 - i\lambda/\pi w^2, \quad (3)$$

где  $P(z) = z [1 + (z_0^2/z^2)]$  — радиус кривизны волнового фронта в направлении  $z$ ,  $z_0 = kw^2/2$  — дифракционная длина пучка,  $k = 2\pi/\lambda$  — волновой вектор,  $\Delta\phi = \Delta\Phi_0/(1 + z^2/z_0^2)$ ,  $w(z) = w_0(1 + z^2/z_0^2)^{1/2}$  — радиус пучка в точке  $z$ ,  $w_0$  — радиус пучка в фокусе на уровне  $e^{-2}$ .

Для условия  $z = 0$  (фокальная плоскость) параметр  $q(0) = q_0$  определяется следующим уравнением:

$$q_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}, \quad (4)$$

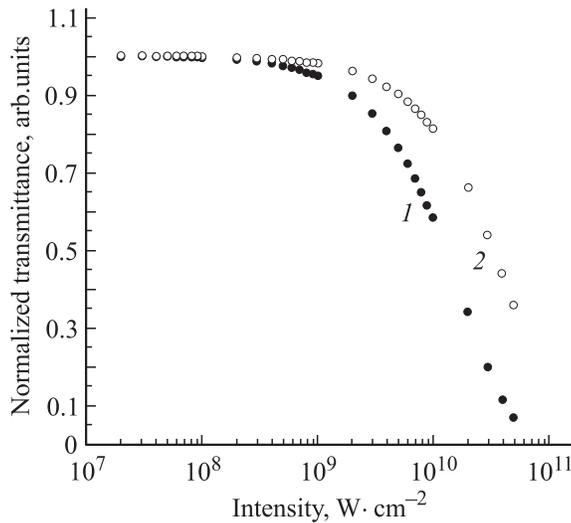
где  $I_0 = I(0)$ .

Используя соотношение (4) совместно с уравнением (2), получим

$$T_0 = q_0^{-1} \ln(1 + q_0), \quad (5)$$

где  $T_0$  — минимальное нормализованное пропускание в фокальной плоскости в схеме с открытой диафрагмой, которое позволяет определить величину нелинейного коэффициента  $\beta$ . Вычисленные таким образом по экспериментальным данным значения  $\beta$  для SLSG:Cu и SG:Cu составили  $3.42 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$  и  $9 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$  соответственно. Как видно, данные значения различаются в 2.63 раза.

Рассмотрим далее возможные механизмы, ответственные за нелинейное поглощение в исследуемых средах с металлическими наночастицами. Для корректного сравнения величин  $\beta$ , полученных для SLSG:Cu и SG:Cu необходимо принять во внимание индивидуальные коэффициенты  $\alpha$  для слоев с наночастицами меди в различных матрицах ( $\alpha^{\text{SG:Cu}} = 9340 \text{ cm}^{-1}$



**Рис. 3.** Результаты расчета зависимости нормализованного пропускания, как функции интенсивности падающего излучения. 1 — SG:Cu ( $\beta = 9 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$ ), 2 — SLSG:Cu ( $\beta = 3.42 \cdot 10^{-6} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1}$ ).

и  $\alpha^{\text{SLSG:Cu}} = 5800 \text{ cm}^{-1}$ ). Предполагая толщины слоев наночастиц для применяемых стекол практически одинаковыми ( $\sim 60 \text{ nm}$ ) [17], проведем нормировку величины  $\beta$  на показатель  $\alpha$  соответствующего композиционного материала ( $G = \beta/\alpha$ ) и получим значения  $G^{\text{SG:Cu}} = 9.64 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$  и  $G^{\text{SLSG:Cu}} = 6.73 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$ , различающиеся в 1.432 раза. Для объяснения данного расхождения между параметрами  $G$  в различных образцах недостаточно учитывать только различия в величинах  $\alpha$ , также требуется принимать во внимание и особенности в спектральных положениях максимумов ППР наночастиц меди. Как следует из рис. 1, ППР металлических частиц в SG:Cu находится при  $565 \text{ nm}$  ( $\omega_p = 17\,699.1 \text{ cm}^{-1}$ ), а в SLSG:Cu — при  $580 \text{ nm}$  ( $\omega_p = 17\,241.4 \text{ cm}^{-1}$ ). Предположим далее, что в наших системах возможно проявление эффекта двухфотонного резонанса, связанного с ППР. Известно, что для нелинейных систем в области возбуждений и соответствующих им переходов проявление оптических нелинейностей растет с уменьшением отстройки частоты от резонансного возбуждения (в нашем случае двухфотонного) [19]. В настоящем эксперименте отстройка частоты должна рассматриваться между максимумом ППР и частотой двух фотонов применяемого лазерного излучения ( $\omega_{20} = 18\,797 \text{ cm}^{-1}$ ). Приведем следующее соотношение, учитывающее различное расположение пиков ППР для наночастиц меди в SG и SLSG:

$$M = (\omega_{20} - \omega_p^{\text{SG:Cu}})^{-1} / (\omega_{20} - \omega_p^{\text{SLSG:Cu}})^{-1} = 1.42, \quad (6)$$

что качественно согласуется со значением 1.432, соответствующим различиям величин  $\beta$ , нормированных на  $\alpha$ .

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1) Полученные при измерениях высокие значения коэффициента нелинейного поглощения стекол с медными наночастицами в ближнем ИК-диапазоне определяются наличием металлических частиц и проявлением ППР в них.

2) Положение максимумов ППР медных наночастиц обуславливает эффективность двухфотонного поглощения в рассматриваемых композиционных образцах на длине волны  $1064 \text{ nm}$ .

Отметим, что ранее были продемонстрированы принципиальные возможности двухфотонного поглощения, связанного с ППР коллоидных частиц серебра в растворе [14,20].

Анализируя результаты, полученные в настоящей работе, следует указать возможные области практического применения исследуемых композиционных материалов. Известно, что среды с нелинейным, в частности двухфотонным, поглощением оказываются перспективными в качестве оптических ограничителей, служащих, например, для защиты глаз и высокочувствительных сенсоров от интенсивного оптического излучения. Доминирующее число исследований в этой области проводилось для наносекундного диапазона длительности лазерных импульсов, а рассматриваемыми механизмами нелинейных эффектов являлись обратное насыщенное нелинейное поглощение (фуллерены, органические и металлоорганические соединения) и нелинейное рассеяние (растворы агрегатов коллоидных металлов). Применение пикосекундных и субпикосекундных лазерных импульсов сводилось лишь к изучению оптического ограничения сред, охватывающих в основном полупроводниковые структуры (процессы двухфотонного поглощения и сильной нелинейной рефракции).

Поскольку для образцов SG:Cu и SLSG:Cu проявляется эффект двухфотонного поглощения на длине волны  $1064 \text{ nm}$ , представляет интерес исследовать в них процесс оптического ограничения в схеме с открытой диафрагмой. При теоретическом анализе предполагалось, что образец расположен в области наименьшего пропускания, т.е. в данном случае в фокальной плоскости пучка ( $z = 0$ ). Рабочая интенсивность, при которой экспериментально исследовалось нелинейное поглощение, составляла  $10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , при пробойной интенсивности для образцов с наночастицами меди  $6 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Исходя из этого верхняя граница интенсивности для теоретических оценок принималась равной  $5 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Используя значения коэффициентов линейного и нелинейного (двухфотонного) поглощения, мы получили зависимости нормализованного пропускания от интенсивности лазерного излучения (рис. 3). Как видно, при предельной интенсивности наблюдается  $\sim 15$ -кратное и  $\sim 3$ -кратное оптическое ограничение для SG:Cu и SLSG:Cu соответственно. Поэтому данные композиционные материалы могут быть использованы в качестве нелинейных материалов для оптического ограничения, при этом очевидно, что с

практической точки зрения большой интерес представляет образец на основе SG:Cu.

Таким образом, в данной работе экспериментально исследованы нелинейно-оптические характеристики силикатных стекол, содержащих наночастицы меди, введенные ионной имплантацией. Измерены коэффициенты нелинейного поглощения для стекол с наночастицами меди. Показано, что нелинейное поглощение может быть обусловлено двухфотонным поглощением на длине волны 1064 nm. Рассмотрен процесс оптического ограничения и предсказано 15-кратное ограничение для SG:Cu.

## Список литературы

- [1] D. Ricard, P. Raussignol, C. Flytzanis. *Opt. Lett.* **10**, 511 (1985).
- [2] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 1647 (1986).
- [3] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig. *J. Appl. Phys. A* **47**, 354 (1988).
- [4] K. Ushida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A.J. Ikushima, T. Tokazaki, A. Nakamura. *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1236 (1994).
- [5] L. Yang, K. Becker, F.M. Smith, R.H. Magruder, R.F. Haglung, L. Yang, R. Dorsinville, R.R. Alfano, R.A. Zuhr. *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 457 (1994).
- [6] M. Kyoung, M. Lee. *Opt. Comm.* **171**, 145 (1999).
- [7] Y.-P. Sun, J.E. Riggs, H.W. Rollins, R. Guduru. *J. Phys. Chem.* **103**, 77 (1999).
- [8] J. Olivares, J. Requejo-Isidro, R. DelCoso, R. De Nalda, J. Solis, C.N. Afonso, A.L. Stepanov, D. Hole, P.D. Townsend, A. Naudon. *J. Appl. Phys.* **90**, 1064 (2001).
- [9] R. Serna, J.M. Ballesteros, J. Solis, C.N. Afonso, D.H. Osborne, Jr. R.F. Haglung, A.K. Petford-Long. *Thin Solid Films* **318**, 96 (1998).
- [10] J. Staromlynska, T.J. McKay, P. Wilson. *J. Appl. Phys.* **88**, 1726 (2000).
- [11] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer (1995). 533 p.
- [12] Y. Hamanaka, N. Hayashi, A. Nakamura, S. Omi. *J. Lumin.* **87-89**, 859 (2000).
- [13] A. Nadon, D. Thiaudiere. *J. Appl. Cryst.* **30**, 822 (1997).
- [14] R.A. Ganeev, A.I. Rysnyansky, Sh.R. Kamalov, M.K. Kodirov, T. Usmanov. *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **34**, 1602 (2001).
- [15] A.L. Stepanov, D.E. Hole, P.D. Townsend. *J. Non-Cryst. Sol.* **260**, 56 (1999).
- [16] P.D. Townsend, P.J. Chandler, L. Zhang. *Optical Effects of Ion Implantation*. University Press, Cambridge (1994). 157 p.
- [17] А.Л. Степанов, В.А. Жихарев, И.Б. Хайбуллин. *ФТТ* **43**, 733 (2001).
- [18] Ch. H. Kwak, Y.L. Lee, S.G. Kim. *J. Opt. Soc. Am. B* **16**, 600 (1999).
- [19] J.F. Reintjes. *Nonlinear-optical Parametrical Processes in Liquids and Gases*. Academic Press, Orlando (1984). 466 p.
- [20] С.В. Карпов, А.К. Попов, В.В. Слабко. *Письма в ЖЭТФ* **66**, 97 (1997).