

06;07;12

Оптическая нелинейность наночастиц широкозонных полупроводников и изоляторов в видимой и ближней ИК области спектра

© О.П. Михеева, А.И. Сидоров

Научно-исследовательский институт лазерной физики,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 4 августа 2003 г.)

Представлены результаты экспериментов по взаимодействию наносекундных импульсов излучения с длиной волны 0.53, 0.65 и 1.06 μm с наночастицами кристаллических материалов с шириной запрещенной зоны 3–7 eV. Показано, что порог возникновения нелинейного отклика наночастиц может достигать 0.05–0.5 nJ/cm^2 и проявляться как в ограничении излучения, так и в просветлении среды. Предложена теоретическая модель, в которой наблюдаемые эффекты связываются с однофотонной фотогенерацией носителей заряда с глубоких примесных уровней, образованных дефектами вблизи поверхности наночастиц.

Введение

Гетерогенные среды с наночастицами, обладающими нелинейно-оптическими свойствами, представляют интерес для создания оптических переключателей и устройств управления излучением в информационных технологиях. В отличие от гомогенных сред, в которых нелинейно-оптический отклик возникает в основном за счет светоиндуцированного изменения показателей преломления и поглощения, в гетерогенных средах нелинейный отклик может возникать и за счет индуцированного излучением изменения светорассеяния частиц. Достоинством гетерогенных сред является возможность варьирования их линейных и нелинейных оптических свойств в широких пределах путем выбора их компонентов, а также концентрации, размера и формы наночастиц. Дополнительные возможности управления характеристиками среды появляются при использовании структурированных наночастиц, в частности наночастиц, имеющих ядро и оболочку (оболочки) с разными свойствами. Так, в наночастицах, имеющих диэлектрическое ядро и металлическую оболочку, в условиях плазмонного резонанса возникает локальное усиление поля [1,2], приводящее к увеличению эффективной нелинейности среды и снижению энергетического порога возникновения нелинейного отклика. При этом модуляция оптических свойств среды может происходить за счет изменения поглощения и светорассеяния при спектральном сдвиге и изменении амплитуды плазмонного резонанса [3–5]. Низкопороговый нелинейно-оптический отклик возникает также в средах с наночастицами широкозонных полупроводников, имеющих оболочку с глубокими примесными уровнями [6]. Например, реакция наночастиц TiO_2 и BN на воздействие наносекундного импульса излучения видимого или ближнего ИК диапазона возникает при плотности энергии падающего излучения $Q_0 < 1 \text{ nJ}/\text{cm}^2$ и проявляется в ограничении излучения, связанного с увеличением светорассеяния [6].

Целью данной работы было экспериментальное исследование низкопороговых нелинейно-оптических эффектов, возникающих в наночастицах широкозонных полупроводников и изоляторов (TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , BaO , MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 , CaCO_3 и BN), и создание теоретической модели, объясняющей данные эффекты.

Линейные и нелинейные оптические свойства наночастиц. Экспериментальные результаты

В экспериментах исследовались кристаллические наночастицы оксидов (TiO_2 (рутил), Al_2O_3 , MgO , BaO) и фторидов (MgF_2 , CaF_2 , BaF_2) металлов, а также углекислого кальция (CaCO_3) и гексагонального нитрида бора (BN). Ширина запрещенной зоны E_g всех указанных материалов превышает 3 eV. Наночастицы размером 50–100 nm выделялись из промышленных либо специально приготовленных порошков методом „отмучивания“ [7]. Для этого готовилась взвесь порошка в ацетоне, из которой после длительного отстаивания отделялся верхний, практически прозрачный, слой, содержащий наиболее мелкие частицы. После этого ацетон удалялся выпариванием. На рис. 1 показаны выделенные таким образом наночастицы TiO_2 , полученные с помощью просвечивающего электронно-лучевого микроскопа. Большинство частиц имеют форму, которая вписывается в слабо вытянутый эллипсоид. Частицы остальных материалов имели аналогичную форму, за исключением BN, частицы которого представляли собой плоские чешуйки с отношением толщины к ширине примерно 1 : 10. В качестве прозрачной среды для наночастиц использовалось вакуумное масло VM-4 (бесцветная, вязкая жидкость с показателем преломления ~ 1.4). Объемная концентрация наночастиц в среде варьировалась от 0.05 до 0.5%. Толщина образцов d составляла 6–10 mm.

В качестве источников излучения в экспериментах использовались YAG:Nd лазер ($\lambda = 0.53$ и 1.06 μm ,

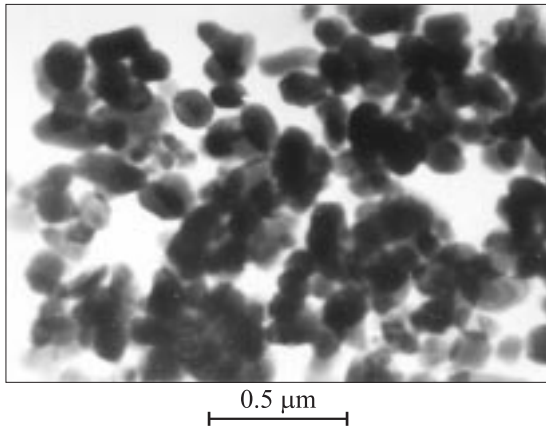


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц TiO_2 .

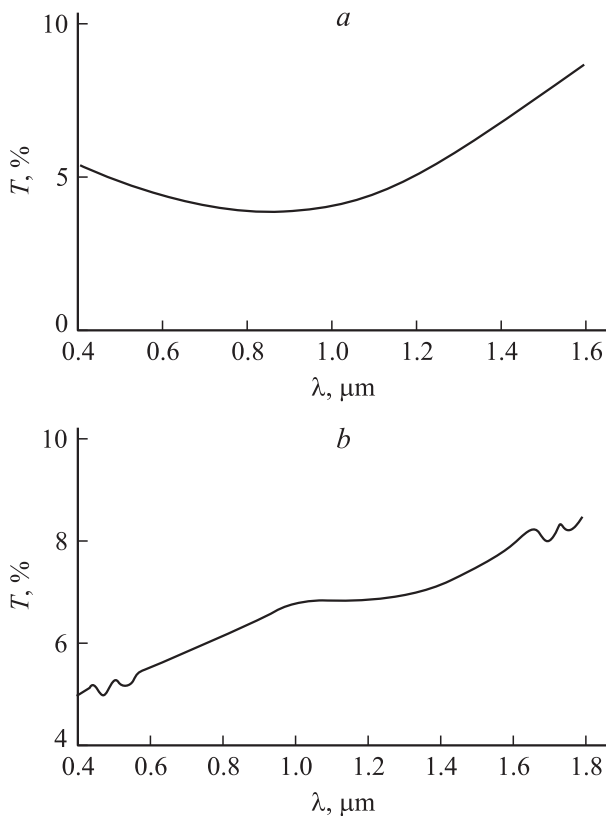


Рис. 2. Спектры пропускания наночастиц TiO_2 (a) и CaF_2 (b), осажденных на подложку из кварцевого стекла.

$\tau = 10$ ns) и светодиод L 8331 ($\lambda = 0.65 \mu\text{m}$, $\tau = 150$ ns). Диаметр светового пучка на образцах в обоих случаях был равен 6 мм.

На рис. 2 показаны спектры пропускания наночастиц TiO_2 и CaF_2 , осажденных на подложки из кварцевого стекла. На спектрах наблюдаются широкие полосы поглощения — в спектральном интервале 0.4–1.6 μm для наночастиц TiO_2 и 1–1.6 μm для наночастиц CaF_2 . На

спектрах чистых объемных монокристаллов данных материалов такие особенности отсутствуют. Наночастицы остальных исследованных материалов также имеют либо широкие полосы поглощения, либо набор относительно узких полос в видимом и ближнем ИК диапазоне. Например, наночастицы VN имеют две полосы поглощения с максимумами на $\lambda = 0.75$ и $0.9 \mu\text{m}$, широкая полоса поглощения наночастиц BaF_2 лежит в спектральном интервале 0.5–0.95 μm .

На рис. 3 показаны экспериментальные зависимости плотности энергии прошедшего излучения (E_{out}) от плотности энергии падающего излучения (E_{in}) для сред с наночастицами TiO_2 (a) и BaF_2 (b) при $\lambda = 0.53$ и 1.06 μm , $\tau = 10$ ns. Толщина образцов была равна 6 мм. Из рисунка видно, что при низкой интенсивности излучения пропускание образцов линейно. Коэффициент пропускания образцов в области линейности равен 50–55% на $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ и 80–85% на $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$. Начиная с некоторой пороговой плотности энергии (E_{thr})

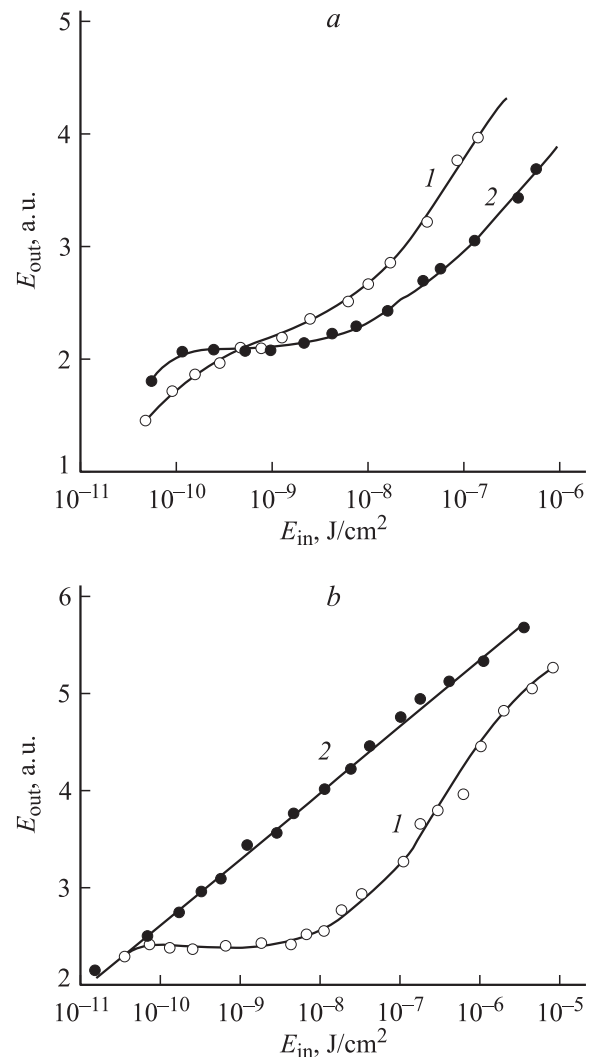


Рис. 3. Зависимость плотности энергии, прошедшей через образец, от плотности энергии падающего излучения. a — TiO_2 , b — BaF_2 . $d = 6$ мм, $\tau = 10$ ns. $\lambda = 0.53$ (1), 1.06 μm (2).

возникает оптическая нелинейность, проявляющаяся в ограничении излучения. При $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ порог ограничения для TiO_2 равен 0.15 nJ/cm^2 , при $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ — 0.1 nJ/cm^2 . При дальнейшем увеличении энергии падающего излучения зависимости $E_{\text{out}}(E_{\text{in}})$ снова становятся линейными. Область нелинейности сильно выражена для $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$. При $0.53 \mu\text{m}$ отклонение $E_{\text{out}}(E_{\text{in}})$ от линейной зависимости невелико. Для наночастиц BaF_2 при $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$ $E_{\text{thr}} = 0.1 \text{ nJ/cm}^2$. При $\lambda = 1.16 \mu\text{m}$ оптическая нелинейность отсутствует. Динамический диапазон ограничения излучения $D = E_{\text{max}}/E_{\text{thr}}$ (E_{max} — максимальная энергия падающего излучения, при которой еще наблюдается ограничение) варьируется для наночастиц TiO_2 и BaF_2 от 50 до 300.

Аналогичные эффекты наблюдаются в средах с наночастицами других исследованных материалов (см. таблицу). Причем для тех наночастиц, у которых в спектральной области более $1 \mu\text{m}$ отсутствуют полосы поглощения, отсутствует и низкороговая нелинейность. Следует также отметить, что показатели преломления всех наночастиц превышают показатель преломления прозрачной среды, а ширина запрещенной зоны материала наночастиц превышает (в ряде случаев более чем в 2 раза) энергию фотона воздействующего излучения. Пороги возникновения нелинейности варьируются от 0.1 до 0.5 nJ/cm^2 , а динамический диапазон ограничения лежит в пределах 20–300.

Для увеличения динамического диапазона ограничения могут быть использованы многокаскадные или многопроходные схемы. В эксперименте с двухкаскадным ограничителем с наночастицами CaF_2 на длине волны $1.06 \mu\text{m}$ были получены порог ограничения 0.05 nJ/cm^2 и динамический диапазон 10^3 . Каждый каскад представлял собой кювету из кварцевого стекла с толщиной среды, содержащей наночастицы, 10 mm . Расстояние между кюветами составляло 10 cm . Линейный коэффициент пропускания каждой кюветы на длине волны $1.06 \mu\text{m}$ равнялся 80% .

Для проверки влияния показателя преломления наночастиц на их нелинейно-оптические свойства были проведены эксперименты на длине волны $0.65 \mu\text{m}$ ($\tau = 150 \text{ ns}$) при частоте повторения импульсов излучения 100 Hz . Данные измерений усреднялись по последовательности из 20 импульсов. Исследовались наночастицы TiO_2 ($n = 2.55$), CaF_2 ($n = 1.42$) и MgF_2 ($n = 1.38$) с объемной концентрацией в среде 0.1% . Наночастицы MgF_2 ($E_g \approx 7 \text{ eV}$) имеют полосу поглощения в спектральном интервале $0.5\text{--}1 \mu\text{m}$. Толщина образцов была равна 10 mm . Эксперименты показали, что оптические отклики на воздействие излучения наночастиц с разным показателем преломления имеют существенные различия (рис. 4). Эффект ограничения излучения наблюдается только для наночастиц TiO_2 и CaF_2 , показатель преломления которых больше, чем показатель преломления прозрачной среды. Причем для наночастиц TiO_2 , имеющих высокий показатель преломления, эффект ограничения выражен более сильно, чем

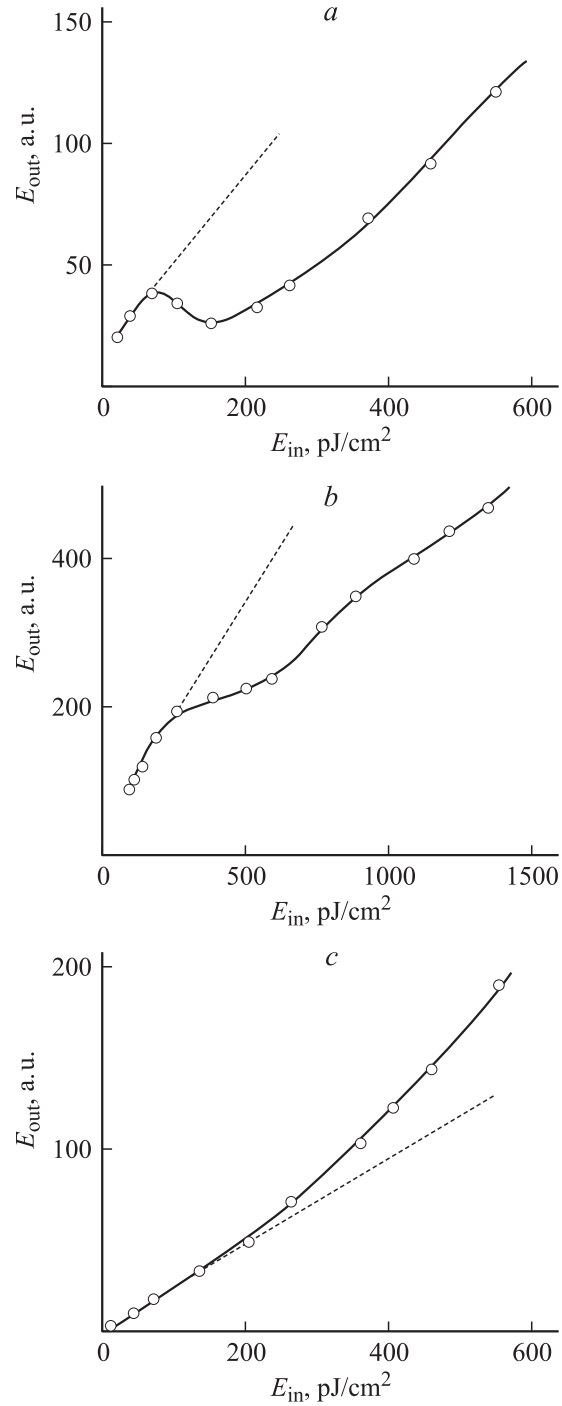


Рис. 4. Зависимость плотности энергии, прошедшей через образец, от плотности энергии падающего излучения. *a* — TiO_2 , *b* — CaF_2 , *c* — MgF_2 . $d = 10 \text{ mm}$, $\tau_{150 \text{ ns}}$, $\lambda = 0.65 \mu\text{m}$.

для наночастиц CaF_2 . Для наночастиц MgF_2 , показатель преломления которых меньше показателя преломления прозрачной среды, оптический отклик проявляется в увеличении пропускания с ростом интенсивности (просветлении среды). Пороги возникновения оптического отклика для исследованных наночастиц составляют $0.1\text{--}0.25 \text{ nJ/cm}^2$.

Ограничение излучения видимого и ближнего ИК диапазона наночастицами широкозонных полупроводников и изоляторов

Материал наночастиц	E_g , eV	0.53 μm			1.06 μm		
		n	E_{thr} , nJ/cm ²	D	n	E_{thr} , nJ/cm ²	D
TiO ₂	3.05	2.65	0.15	50	2.48	0.1	100
Al ₂ O ₃	3.6	1.77	0.25	50	1.75	—	—
MgO	7.3	~ 1.8	0.1	120	1.72	—	—
BaO	~ 4.3	2.0	0.5	20	1.9	—	—
BaF ₂	~ 6	1.47	0.1	300	1.47	—	—
CaF ₂	~ 6	1.44	0.1	100	1.42	0.5	30
CaCO ₃	~ 5	1.55	0.2	50	1.53	0.5	20
BN	4.8	~ 2	0.1	100	~ 2	—	—

Контрольные эксперименты, для выяснения роли ширины запрещенной зоны материала наночастиц в появлении низкопороговой нелинейности, проводились с наночастицами полупроводниковых материалов, имеющих $E_g < 3$ eV: ZnSe ($E_g = 2.4$ eV), V₂O₅ ($E_g = 1.5$ eV) и α -Fe₂O₃ ($E_g = 1.5$ eV). Длина волны воздействующего излучения 0.53 μm . Эксперименты показали, что в среде наночастицами данных материалов нелинейно-оптический отклик при $E_m < 1$ $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ отсутствует.

Таким образом, в средах с наночастицами широкозонных полупроводников и изоляторов при воздействии наносекундного импульса излучения видимого и ближнего ИК диапазона возникает низкопороговый нелинейно-оптический отклик с порогом, не превышающим 0.5 nJ/cm². Нелинейно-оптический отклик связан с полосами поглощения, которые присутствуют в спектрах наночастиц и отсутствуют в спектрах чистых монокристаллов. Характер оптического отклика зависит от показателя преломления наночастиц и может выражаться как в ограничении излучения, так и в просветлении среды.

Модель ограничения излучения наночастицами широкозонных полупроводников и изоляторов

Возникновение полос поглощения на спектрах наночастиц в видимой и ближней ИК областях спектра указывает на то, что в запрещенной зоне материала наночастиц присутствуют глубокие уровни. Причем эти уровни связаны с дефектами кристаллической структуры, так как наночастицы изготавливались из чистых монокристаллических материалов. Естественно предположить, что дефекты сконцентрировались на поверхности наночастиц. Это связано как с методами получения наночастиц, так и со свойствами самой поверхности, которая сама по себе является дефектом монокристалла, способна накапливать дефекты при их диффузии из объема, а также содержит собственные специфические дефекты, создающие поверхностные (таммовские) уровни. Широкая полоса поглощения, наблюдаемая на спектрах некоторых наночастиц, указывает на то, что концентрация

дефектов на поверхности очень высока и они могут образовать примесную зону внутри запрещенной зоны. Таким образом, структуру наночастицы можно представить в виде ядра из монокристаллического материала, имеющего благодаря большой ширине запрещенной зоны очень низкое поглощение и оболочки, содержащие глубокие примесные уровни. В том случае, если энергия фотона превышает энергетический зазор ΔE между дном зоны проводимости и примесным уровнем, происходит фотогенерация неравновесных электронов. Изменение концентрации неравновесных носителей приводит к появлению нелинейной добавки к показателю преломления и поглощения оболочки наночастицы. Увеличение концентрации носителей в оболочке приводит к появлению градиента их концентрации между оболочкой и ядром, в результате чего начинается диффузия носителей в глубь ядра. Это означает увеличение толщины слоя, в котором присутствуют неравновесные носители заряда, а следовательно, и нелинейная добавка к показателю преломления и поглощения. Таким образом, при моделировании процесса ограничения можно рассматривать наночастицу со следующей структурой: непоглощающее ядро и динамическая оболочка, толщина которой а также показатель преломления и поглощения зависят от интенсивности излучения (вставка на рис. 5, а).

При численном моделировании были приняты следующие допущения.

Наночастицы имеют сферическую форму и состоят из ядра, не имеющего поглощения и тонкой дефектной оболочки, в которой сконцентрированы глубокие примесные уровни с $\Delta E < h\nu$. Концентрация дефектов в оболочке превышает 10^{16} см⁻³, т.е. насыщение примесного поглощения для рассматриваемого диапазона интенсивности падающего излучения отсутствует.

Фотогенерация неравновесных носителей заряда происходит только в дефектной оболочке наночастицы.

Так как толщина оболочки мала, то диффузия носителей собственно в дефектной оболочке не учитывается. Концентрация неравновесных носителей в динамической оболочке и ее толщина линейно увеличиваются с ростом интенсивности излучения за счет диффузии носителей в глубь ядра.

Нелинейная добавка к показателю преломления вызвана изменением концентрации неравновесных носителей, а добавка к показателю поглощения — поглощением излучения на неравновесных носителях.

Сечения поглощения и рассеяния сферических наночастиц с оболочкой могут быть представлены в виде [8]

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon_h} r_s^3}{\lambda} \text{IM}(\delta), \quad (1)$$

$$\sigma_s = \frac{128\pi^5 \epsilon_h^2 r_s^6}{3\lambda^4} |\delta|^2. \quad (2)$$

Здесь ϵ_h — диэлектрическая проницаемость среды, r_c — радиус ядра наночастицы, r_s — радиус оболочки, δ — поляризуемость наночастицы

$$\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b},$$

$$\epsilon_a = \epsilon_c \cdot (3 - 2P) + 2\epsilon_s P, \quad \epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_c \cdot (3 - P), \quad (3)$$

$$P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3, \quad (4)$$

где ϵ_c — диэлектрическая проницаемость ядра наночастицы, ϵ_s — диэлектрическая проницаемость оболочки.

Моделирование проводилось для $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau = 10 \text{ ns}$, $r_c = 0.05 \mu\text{m}$ и $r_s = 0.05005 \mu\text{m}$. Показатель преломления ядра и оболочки наночастицы $n_c = n_s = 1.3-2$, показатель преломления непоглощающей среды $n_h = 1.5$. Равновесная концентрация носителей в дефектной оболочке 10^7 cm^{-3} . При расчете фотогенерации носителей в дефектной оболочке использовались уравнения непрерывности для фотогенерации и рекомбинации в условиях примесного поглощения [9].

На рис. 5 показаны зависимости нелинейной добавки к сечению поглощения и рассеяния наночастиц от интенсивности падающего излучения. С увеличением интенсивности происходит изменение σ_a и σ_s . Зависимость $\sigma_a(I_{\text{in}})$ близка к линейной, за исключением начального участка. Зависимость $\sigma_s(I_{\text{in}})$ при $n_c > 1.5$ линейна на начальном участке, а при $I_{\text{in}} > 30 \text{ W/cm}^2$ выходит на насыщение (рис. 5, b, кривые 1 и 2). Эффект насыщения связан с характером зависимости $P(r_c)$ (4) и проявляется, когда объем поглощающей оболочки наночастицы становится сравним с объемом ядра. Для реальных наночастиц эффект насыщения может быть связан и с насыщением примесного поглощения при малой концентрации примесных центров. Обращает на себя внимание то, что для рассматриваемого радиуса наночастиц величина сечения рассеяния примерно на четыре порядка превышает величину сечения поглощения. Так как коэффициент экстинкции определяется и поглощением и рассеянием

$$\alpha_{\text{ext}} = N \cdot (\sigma_a + \sigma_s), \quad (5)$$

где N — концентрация частиц, то для заданного радиуса наночастиц влияние нелинейной добавки к сечению

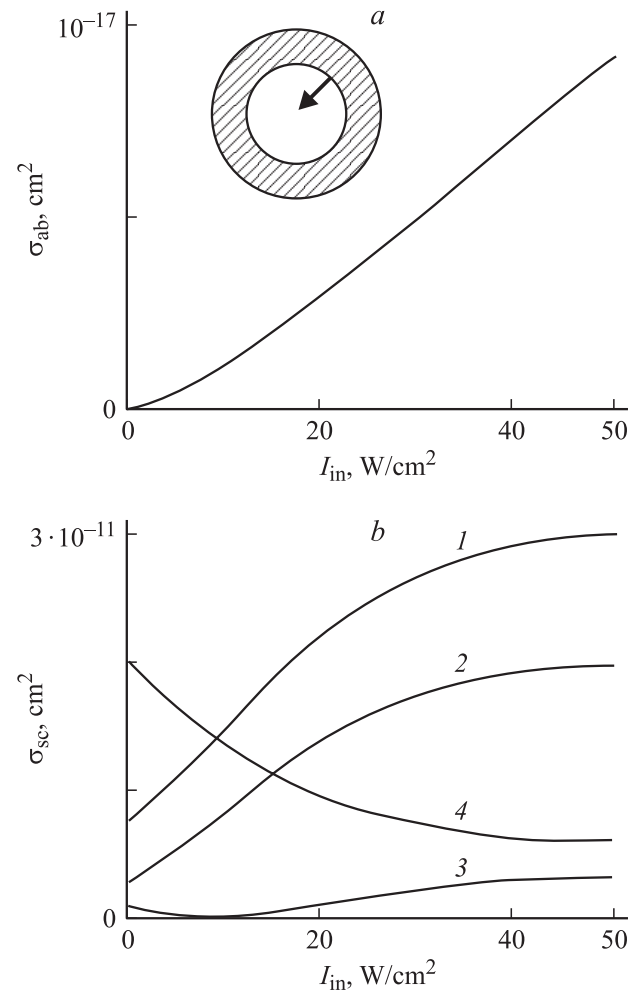


Рис. 5. Расчетные зависимости сечения поглощения (a) и сечения рассеяния (b) сферических наночастиц с динамической поглощающей оболочкой от интенсивности падающего излучения. На вставке — модель наночастицы. 1 — $n_c = n_s = 2$, 2 — 1.8, 3 — 1.5, 4 — 1.3. $n_h = 1.5$, $\tau = 10 \text{ ns}$.

поглощения на оптические свойства наночастиц несущественно, а определяющим является влияние изменения рассеяния.

Интенсивность излучения, прошедшего через среду с наночастицами, в приближении однократного рассеяния, определяется выражением

$$I_{\text{out}} = I_{\text{in}} \cdot \exp(-\alpha_{\text{ext}} \cdot d). \quad (6)$$

Таким образом, при $n_c > n_h$ изменение толщины поглощающей оболочки наночастицы приводит к увеличению светорассеяния и, следовательно, к ограничению излучения. Наличие выраженного порога возникновения оптического отклика, наблюдаемого в эксперименте, объясняется экспоненциальной зависимостью интенсивности прошедшего излучения от коэффициента экстинкции (6).

Показатель преломления наночастицы слабо влияет на нелинейную добавку к сечению поглощения, лишь незначительно изменяя крутизну зависимости $\sigma_a(I_{in})$. В то же время зависимость $\sigma_s(I_{in})$ при изменении показателя преломления наночастицы претерпевает значительные изменения (рис. 5, *b*). При $n_c > n_h$ уменьшение n приводит к уменьшению сечения рассеяния с сохранением характера зависимости $\sigma_s(I_{in})$ (кривые 1 и 2). При $n_c = n_h$ на зависимости $\sigma_s(I_{in})$ проявляется минимум (кривая 3). Это означает, что при увеличении интенсивности среда сначала просветляется, а затем происходит ограничение излучения. Возникновение минимума соответствует обращению в нуль действительной части поляризуемости наночастицы. При этом наночастица с точки зрения светорассеяния становится невидимой. Случай полной невидимости наночастицы с оболочкой при обращении в нуль действительной и мнимой частей ее поляризуемости, рассмотрен в [8]. При $n_c > n_h$ увеличение интенсивности излучения приводит к уменьшению сечения рассеяния (кривая 4). Таким образом, уменьшение показателя преломления наночастицы приводит к уменьшению эффективности ограничения излучения, а при $n_c < n_h$ в среде возникает эффект просветления, что подтверждается экспериментально (рис. 4).

Величина нелинейной добавки к сечению поглощения и рассеяния для описанных эффектов очень мала. Поэтому заметный нелинейный отклик может наблюдаться лишь в условиях очень малого собственного поглощения в ядре наночастицы. Этим объясняется тот факт, что данная оптическая нелинейность не регистрируется в экспериментах с наночастицами материалов, имеющих ширину запрещенной зоны, меньшую 3 eV. Для таких материалов либо собственно фундаментальная полоса поглощения, либо ее размытый край создают заметное поглощение в ядре наночастицы. При этом, хотя описанные процессы могут происходить и в таких наночастицах, на фоне поглощения в ядре низкопороговая нелинейность не может быть зарегистрирована. Аналогичную роль могут играть примесные поглощающие центры в ядре наночастицы при высокой их концентрации. В связи с этим низкопороговый нелинейный отклик может наблюдаться лишь в среде с наночастицами чистых, беспримесных широкозонных полупроводников и изоляторов.

Для контроля было также проведено численное моделирование наночастиц без оболочки, но с фотогенерацией носителей во всем объеме наночастицы и наночастиц с генерацией носителей в оболочке, но без диффузии их в глубь ядра. В обоих случаях расчет дает сильное изменение сечения поглощения при увеличении интенсивности падающего излучения, сечение рассеяния при этом изменяется на доли процента. В то же время средняя величина нелинейной добавки к сечению поглощения для данных типов наночастиц на 3–4 порядка меньше, чем для наночастиц с динамической поглощающей оболочкой, что исключает возможность возникновения ограничения в рассматриваемом диапазоне интенсивностей падающего излучения.

Выводы

Представленные результаты показывают, что в наночастицах широкозонных полупроводников и изоляторов может возникать низкопороговая оптическая нелинейность в видимом и ближнем ИК диапазоне. Нелинейность связана с фотогенерацией носителей заряда с дефектов вблизи и на поверхности наночастицы. Условием наблюдения нелинейности является пренебрежимо малое поглощение в объеме наночастицы. В зависимости от соотношения показателя преломления наночастицы и прозрачной среды, в которой она находится, нелинейность может проявляться как в ограничении излучения, так и в просветлении среды. Описанные эффекты могут быть использованы при создании низкопороговых оптических переключателей и ограничителей излучения с порогом срабатывания 50–500 pJ/cm².

Список литературы

- [1] Neeves A.E., Birnboim M.H. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 787.
- [2] Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1824.
- [3] Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1814.
- [4] Сидоров А.И. // Опт. журн. 2003. Т. 70. № 2. С. 9.
- [5] Михеева О.П., Сидоров А.И. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 5. С. 75.
- [6] Sidorov A.I., Mikheeva O.P., Shadrin E.B. // XI Conf. on Laser Optics. St. Petersburg, 2003.
- [7] Коленко Е.А. Технология лабораторного эксперимента. Справочник. СПб.: Политехника, 1994. 715 с.
- [8] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
- [9] Сидоров А.И. // Опт. журн. 2002. Т. 69. № 1. С. 7.