

Особенности нелинейно-оптического отклика композитных сред на основе наноструктур с поглощающим ядром и металлической оболочкой вблизи плазмонного резонанса

© А.И. Сидоров, О.П. Виноградова, О.В. Бандюк

Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aisidorov@newmail.ru

(Поступило в Редакцию 21 августа 2007 г.)

Представлены результаты экспериментального исследования и численного моделирования нелинейно-оптических свойств композитных материалов с наночастицами, имеющими диэлектрическое ядро с нелинейным поглощением и металлическую оболочку. Показано, что вблизи плазмонного резонанса малый разброс наночастиц по размерам может приводить к существенному изменению характера нелинейно-оптического отклика в зависимости от концентрации наночастиц каждого размера.

PACS: 78.67.-n

Введение

Композитные среды на основе наноструктур, обладающих плазмонным резонансом, представляют большой практический интерес при разработке низкопороговых быстродействующих оптических переключателей для систем телекоммуникации, передачи и обработки оптической информации [1,2]. Среди всего разнообразия плазмонных наноструктур наибольший практический интерес представляют наноструктуры, состоящие из полупроводникового или диэлектрического ядра, обладающего нелинейно-оптическими свойствами, и металлической оболочки. В таких наноструктурах может быть реализовано существенное увеличение локальной амплитуды поля электромагнитной волны внутри ядра наноструктуры [3]. Кроме того, в условиях плазмонного резонанса изменение коэффициента поглощения или усиления в ядре может приводить к увеличению амплитуды оптического отклика среды по сравнению с наночастицами без оболочки, изменению знака оптического отклика, появлению новых плазмонных резонансов и к другим эффектам [4,5]. В настоящее время разработано большое количество химических методов синтеза сферических наноструктур с полупроводниковым или диэлектрическим ядром и металлической оболочкой, обеспечивающих малый разброс наноструктур по форме и размерам [6]. В то же время существующие методы синтеза пока не обладают необходимой прецизионностью, позволяющей обеспечить идеальную однородность параметров всех наноструктур, входящих в состав композита.

Спектральное положение плазмонного резонанса наноструктуры с металлической оболочкой существенно зависит от соотношения радиусов ядра и оболочки, а также от геометрической формы наноструктуры [7–9]. В реальном композитном материале с разбросом наноструктур по указанным параметрам возникают дополнительные эффекты, приводящие к изменению характера отклика среды на воздействие излучения. При

разработке новых нелинейно-оптических композитных сред такие эффекты, как правило, отрицательно влияют на характеристики среды. Но они могут выполнять и положительную роль — расширять функциональные возможности среды за счет качественного и количественного изменения вида ее реакции на оптический сигнал.

В настоящей работе рассмотрены нелинейно-оптические композитные среды с наноструктурами, состоящими из ядра с нелинейным поглощением и оболочки из серебра, и проведен анализ влияния малого разброса наноструктур по размерам на нелинейно-оптический отклик среды.

Экспериментальные результаты

Эксперименты проводились с двухкомпонентными композитными материалами, состоящими из полиметилметакрилата (ПММА) и наноструктур с нелинейно поглощающим ядром и оболочкой из серебра. Нелинейно-оптические свойства композитов исследовались на длине волны $0.53 \mu\text{m}$ при длительности лазерного импульса 10 ns . Для ядра наноструктуры выбирались материалы, имеющие низкий коэффициент поглощения, но содержащие примесь, формирующую полосу поглощения в видимой области спектра, вблизи длины волны воздействующего лазерного излучения. Насыщение поглощения данной примеси под действием излучения являлось основной причиной формирования нелинейно-оптического отклика композита.

Исследовались три типа наноструктур.

1. С ядром из ZnO , легированным серебром ($\text{ZnO}:\text{Ag}$). Примесь Ag формирует глубокие примесные уровни в запрещенной зоне ZnO . Формирование оптического отклика в таких наноструктурах происходит за счет насыщения примесного поглощения.

2. С ядром из BaF_2 , содержащим примесь ионов трехвалентного хрома ($\text{BaF}_2:\text{Cr}^{3+}$). В данном случае

оптический отклик возникает за счет насыщения в полосе поглощения ионов хрома (4F_2);

3. С ядром из силикатного стекла, содержащего квантовые точки PbS размером 1–1.5 nm ($SiO_2:PbS$). Квантовые точки PbS такого размера имеют ширину запрещенной зоны 1.8–2 eV. Для формирования оптического отклика используется насыщение межзонного поглощения (эффект Бурштейна–Мосса [10]).

Наночастицы для ядра наноструктуры экстрагировались из порошков соответствующих материалов и имели средний размер 30–50 nm. Размер наночастиц определялся с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Оболочка из серебра толщиной 10–15 nm формировалась методом химического осаждения серебра. Толщина оболочки выбиралась таким образом, чтобы плазмонный резонанс наноструктуры попадал в спектральную область воздействующего лазерного излучения. Необходимо отметить, что наночастицы ядра имели неправильную форму, что оказывало влияние на спектральное положение и спектральную ширину плазмонных резонансов конечных наноструктур. Концентрация наноструктур в ПММА составляла 0.1–0.5%. Исследовались образцы композитных материалов толщиной 3–6 mm. Линейный коэффициент пропускания образцов в спектральном интервале 0.5–1 μm был равен 70–80%. Для проведения контрольных экспериментов были изготовлены образцы композитов с наночастицами $ZnO:Ag$, $BaFe_2:Cr^{3+}$ и $SiO_2:Pb$ без оболочек из серебра.

На рис. 1 показаны экспериментальные зависимости коэффициента пропускания от плотности энергии воздействующего излучения для композитов, содержащих наноструктуры с оболочкой из серебра. Из рисунка видно, что характерной особенностью оптического отклика для всех типов наноструктур является резкое уменьшение коэффициента пропускания при плотности энергии падающего излучения $E_{in} = 10^{-7} - 10^{-5} J/cm^2$. При увеличении плотности энергии падающего излучения во всех образцах наблюдается эффект просветления среды. Малые изменения условий экстракции и синтеза оболочек из серебра на наноструктурах приводят к существенному изменению энергетического порога просветления среды. Это иллюстрирует рис. 1, с для трех образцов композита с наноструктурами $SiO_2:PbS$ с оболочкой из серебра. Из рисунка видно, что в композитном материале, содержащем наноструктуры данного типа, могут быть получены, по крайней мере, два типа нелинейно-оптического отклика: низкопороговое уменьшение коэффициента пропускания с последующим резким просветлением среды (кривая 1) и низкопороговое уменьшение коэффициента пропускания с промежуточной областью линейности перед началом просветления среды (кривая 2 и 3). Контрольные эксперименты с композитами, содержащими наночастицы без металлических оболочек, показали, что в этом случае зависимость $T(E_{in})$ близка к линейной, с небольшим просветлением среды при $E_{in} > 10^{-3} J/cm^2$.

Таким образом, эксперименты показали, что в средах, содержащих наноструктуры с нелинейно поглощающим ядром и металлической оболочкой, оптический

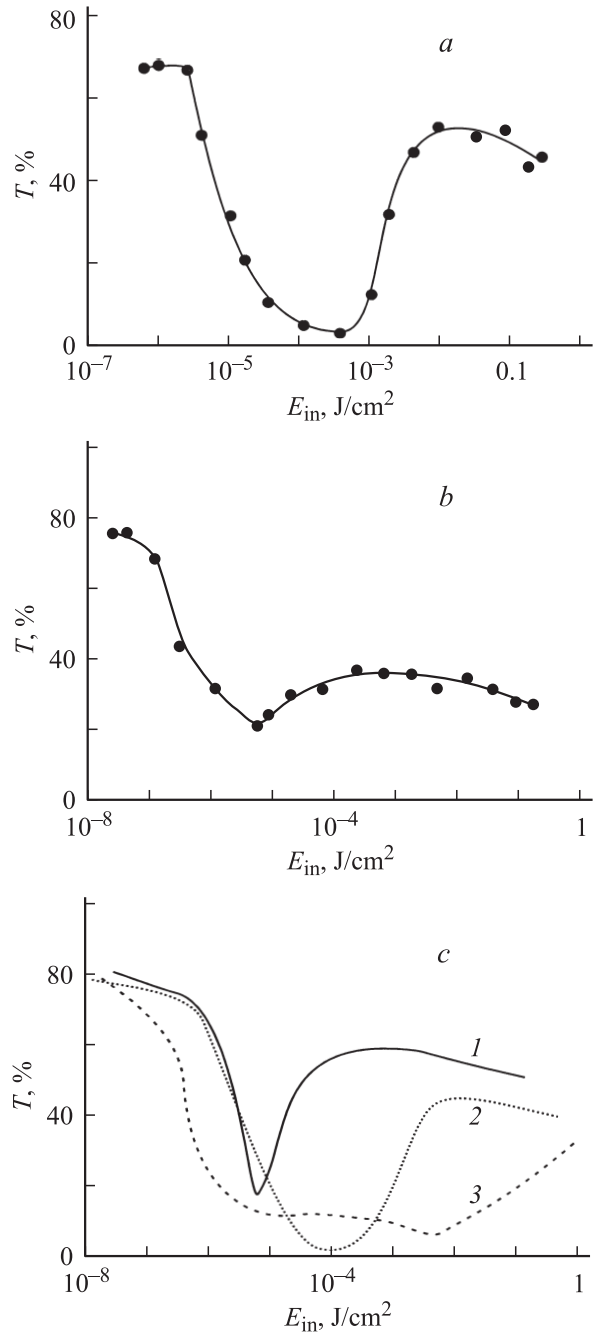


Рис. 1. Нелинейно-оптический отклик композитных материалов с наноструктурами, имеющими оболочку из Ag и ядро из: *a* — $ZnO:Ag$, *b* — $BaF_2:Cr^{3+}$, *c* — $SiO_2:PbS$. Кривые 1–3 соответствуют трем образцам. Экспериментальные точки на зависимостях не показаны.

отклик вблизи плазмонного резонанса имеет сложный характер. Он формируется из низкопороговой области с уменьшением коэффициента пропускания и области просветления среды, причем на вид зависимости $T(E_{in})$ существенное влияние оказывают условия синтеза наноструктур. Уменьшение коэффициента пропускания связано с увеличением амплитуды плазмонного резонанса

при насыщении поглощения в ядре наноструктуры с плазмонным резонансом, спектральное положение которого совпадает с длиной волны воздействующего излучения [4]. Причиной последующего просветления может быть вклад в оптический отклик среды наноструктур, плазмонные резонансы которых сдвинуты по спектру относительно длины волны лазера из-за иных формы и размера этих наноструктур. Данный фактор может также оказывать влияние на вид зависимости $T(E_{in})$. Для проверки этого предположения было проведено численное моделирование оптических свойств композита с учетом влияния размера наноструктур и их концентрации на оптический отклик.

Результаты численного моделирования

При численном моделировании использовалось дипольное квазистатическое приближение для сферических наночастиц с концентрической оболочкой, имеющих размер, много меньший длины волны. Сечения поглощения и рассеяния наночастицы с оболочкой в этом случае описываются следующими выражениями [3]:

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

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

Здесь δ — поляризуемость наночастицы

$$\delta = \frac{\epsilon_s \epsilon_a - \epsilon_h \epsilon_b}{\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b}, \quad \epsilon_a = \epsilon_c(3 - 2P) + 2\epsilon_s P, \quad (3)$$

$$\epsilon_b = \epsilon_c + \epsilon_c(3 - P),$$

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

где ϵ_h , ϵ_c , ϵ_s — диэлектрическая проницаемость среды, ядра и оболочки соответственно; r_c — радиус ядра; r_s — радиус оболочки; λ — длина волны излучения.

Условием возникновения плазмонного резонанса является обращение в нуль действительной части знаменателя поляризуемости наночастицы [3]:

$$\text{Re}(A) = \text{Re}(\epsilon_s \epsilon_a + 2\epsilon_h \epsilon_b) = 0. \quad (4)$$

Локальная амплитуда поля электромагнитной волны в ядре сферической наночастицы с оболочкой в дипольном приближении описывается выражением (7):

$$E = E_0 \frac{9\epsilon_h \epsilon_s}{(\epsilon_c + 2\epsilon_s)(\epsilon_s + 2\epsilon_h) + 2(1 - P)^3(\epsilon_c - \epsilon_s)(\epsilon_s - \epsilon_h)}. \quad (5)$$

Здесь E_0 — амплитуда поля падающей электромагнитной волны.

Для двухуровневой системы с неоднородно уширенной линией выражение для насыщения коэффициента поглощения α ($\alpha = 4\pi k/\lambda$) имеет следующий вид [11]:

$$\alpha(\omega', I_0) = \alpha_0(\omega') \frac{(\omega' - \omega)^2 + (1/2\tau)^2}{(\omega' - \omega)^2 + (1/2\tau)^2(1 + I_0/I_{sat})}. \quad (6)$$

Здесь α_0 — коэффициент поглощения слабого сигнала; ω — круговая частота падающего излучения; τ — постоянная времени релаксации верхнего уровня; I_0 и I_{sat} — интенсивность падающего излучения и насыщения соответственно.

Для композитной среды, содержащей наночастицы с разными оптическими свойствами, в приближении однократного рассеяния коэффициент пропускания можно представить в следующем виде:

$$T = \exp\left(-d \sum_i (\sigma_{ab}^i + \sigma_{sc}^i) N^i\right). \quad (7)$$

Здесь d — толщина среды, индекс „ i “ относится к группам наночастиц, обладающих одинаковыми свойствами; N — концентрация наночастиц.

Численное моделирование проводилось для следующих параметров: показатели преломления среды — $n_h = 1.45$, ядра — $n_c = 2$; материал оболочки — серебро (использовались оптические константы серебра из [12] для спектрального интервала $\lambda = 0.4-0.6 \mu\text{m}$); радиус ядра и оболочки — $r_c = 0.02$, $r_s = 0.027-0.0315 \mu\text{m}$.

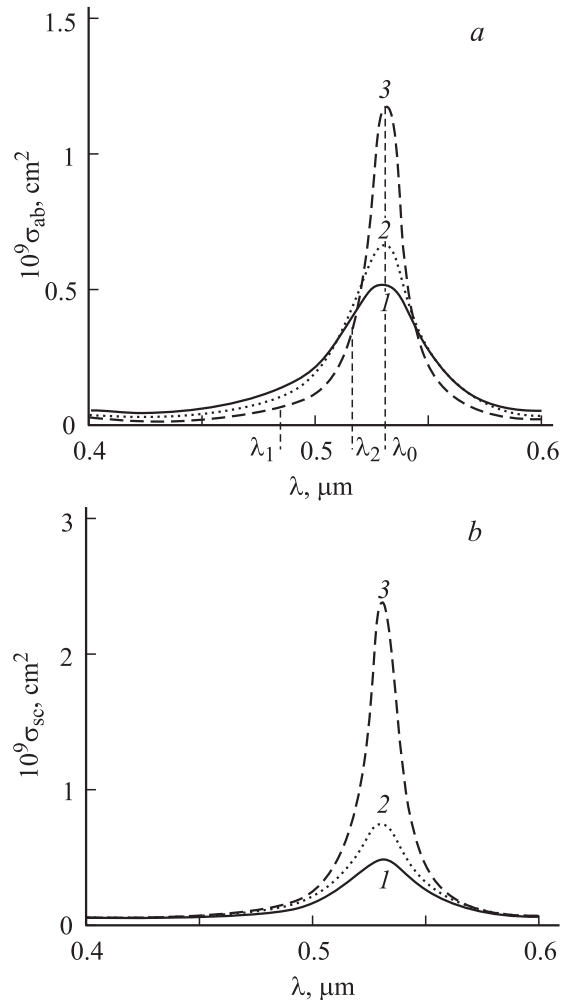


Рис. 2. Расчетные зависимости сечения поглощения (а) и сечения рассеяния (б) наночастиц с оболочкой из Ag: 1 — $k_c = 0.2$, 2 — 0.08, 3 — 0; $K = r_s/r_c = 1.57$.

Рассматривался случай светоиндуцированного насыщения поглощения в ядре наноструктуры. При моделировании не учитывалось изменение показателя преломления ядра, так как данный фактор приводит лишь к незначительному спектральному сдвигу плазмонного резонанса и оказывает слабое влияние на рассматриваемые эффекты.

На рис. 2 показаны расчетные спектральные зависимости сечений поглощения и рассеяния при различных коэффициентах поглощения ядра k (k — мнимая часть комплексного показателя преломления $n^* = n - ik$) для $r_c = 0.02$, $r_s = 0.0315 \mu\text{m}$ ($K = r_s/r_c = 1.57$). Из рис. 2, *a* видно, что непосредственно в области плазмонного резонанса (например, при $\lambda = \lambda_0$) уменьшение коэффициента поглощения ядра приводит к увеличению сечения поглощения. Данный эффект связан с усилением резонанса при снижении потерь в рассматриваемой резонансной наноструктуре [4]. Вне резонансной области (например, при $\lambda = \lambda_1$) при уменьшении коэффициента поглощения ядра сечение поглощения также уменьшается. В этом случае оптический отклик формируется только за счет насыщения поглощения в ядре наноструктуры, без влияния резонансных эффектов. Наконец, в промежуточном спектральном интервале (например, при $\lambda = \lambda_2$) оба эффекта частично компенсируют друг друга, и при уменьшении коэффициента поглощения ядра сечение поглощения всей наноструктуры практически не изменяется. Аналогичная ситуация имеет место и для сечения рассеяния наноструктуры (рис. 2, *b*), однако описанные выше эффекты при этом проявляются в меньшей степени.

Изменение отношения радиуса оболочки к радиусу ядра наноструктуры K приводит к спектральному сдвигу плазмонного резонанса (рис. 3). Отсюда следует, что при фиксированной длине волны излучения оптическая реакция наноструктур с разными значениями K на изменение коэффициента поглощения ядра будет суще-

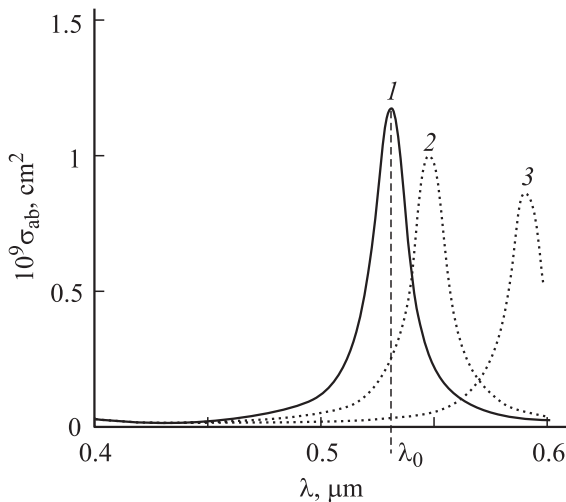


Рис. 3. Расчетные зависимости сечения поглощения наночастиц с оболочкой из Ag: 1 — $K = 1.57$, 2 — 1.5, 3 — 1.37; $k_c = 0$.

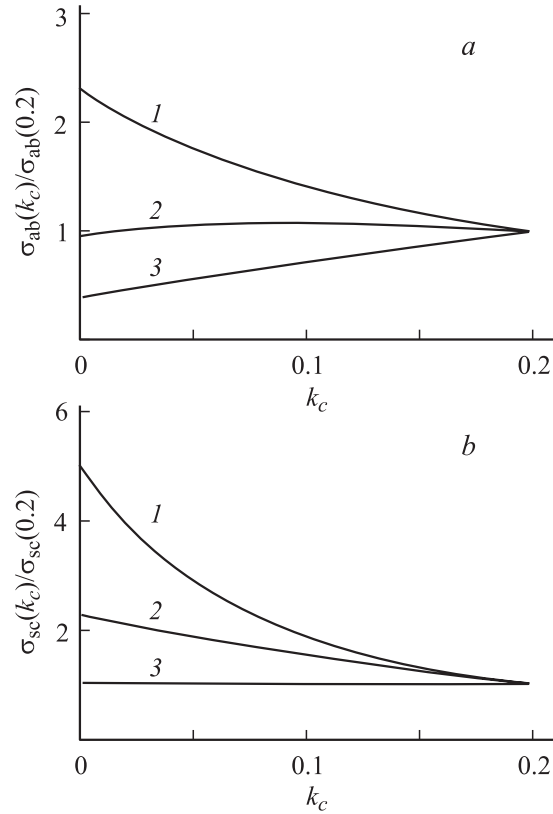


Рис. 4. Расчетные зависимости сечения поглощения (*a*) и рассеяния (*b*) наноструктур от коэффициента поглощения в ядре для $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$: 1 — $K = 1.57$, 2 — 1.5, 3 — 1.37.

ственно различной. Рассмотрим эти особенности более подробно.

На рис. 4 показаны расчетные зависимости сечения поглощения и рассеяния наноструктур с разными значениями K от коэффициента поглощения в ядре для $\lambda = 0.53 \mu\text{m}$. Из рисунка видно, что для $K = 1.57$ уменьшение коэффициента поглощения ядра приводит к сильному увеличению сечения поглощения и рассеяния. Для $K = 1.5$ сечение поглощения практически не изменяется, а сечение рассеяния увеличивается в 2 раза. Для $K = 1.37$ сечение поглощения уменьшается, а сечение рассеяния остается без изменений.

На рис. 5, *a* показана зависимость локального усиления поля в ядре наноструктуры от интенсивности падающего излучения в условиях насыщения коэффициента поглощения ядра. Для наноструктур, попадающих в спектральную область плазмонного резонанса ($K = 1.57$, кривая 1), увеличение амплитуды плазмонного резонанса при насыщении поглощения ядра приводит к увеличению квадрата локальной амплитуды поля более чем в 500 раз при $I_0 = 100 \text{ kW/cm}^2$. Для наноструктур с $K = 1.5$ и 1.37 локальная амплитуда поля слабо зависит от интенсивности падающего излучения, а увеличение E^2 равно примерно 100 и 15 соответственно (кривые 2 и 3). Различия в усилении поля для наноструктур с разными K приводят к тому, что и динамика насыщения

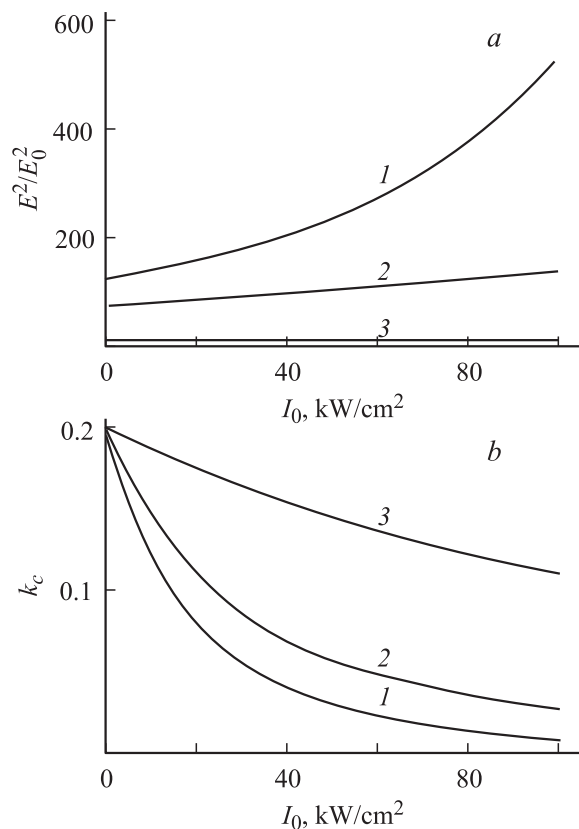


Рис. 5. *a* — зависимость локального усиления поля в ядре наноструктуры от интенсивности падающего излучения; *b* — зависимость коэффициента поглощения ядра от интенсивности падающего излучения: 1 — $K = 1.57$, 2 — 1.5, 3 — 1.37.

поглощения в ядре для них также различна. Этот эффект иллюстрирует рис. 5, *b*. В наноструктурах с сильным локальным усилением поля ($K = 1.57$) насыщение поглощения происходит при низкой интенсивности падающего излучения, и зависимость $k_c(I_0)$ имеет резкий спад. В наноструктурах с незначительным усилением поля ($K = 1.5$ и 1.37) зависимость $k_c(I_0)$ более плавная, а насыщение поглощения в ядре происходит при более высоких интенсивностях падающего излучения.

Таким образом, вблизи плазмонного резонанса характер и динамика оптического отклика наноструктур с насыщением поглощения в ядре существенно зависят от геометрических параметров наноструктур, в частности, от отношения радиуса металлической оболочки к радиусу ядра. Малые изменения этого отношения могут приводить к изменению знака оптического отклика (увеличению, уменьшению либо отсутствию изменения сечений поглощения и рассеяния при насыщении поглощения в ядре), изменению степени локального усиления поля и изменению динамики насыщения поглощения в ядре. Поэтому нелинейно-оптические свойства композитной среды с наноструктурами, имеющими разброс по геометрическим параметрам, должны сильно зависеть от того, какие типы наноструктур входят в состав композита и какова их концентрация.

Численное моделирование нелинейно-оптического отклика проводилось для композита, состоящего из двух типов наноструктур. Первый тип имел значение $K = 1.4$. Плазмонный резонанс таких наноструктур попадает на длину волны $0.59 \mu\text{m}$, поэтому их оптический отклик на длину волны $0.53 \mu\text{m}$ определяется только насыщением поглощения в ядре. Концентрация таких наноструктур в композите принималась равной $N_1 = 10^9 \text{ cm}^{-3}$. Второй тип наноструктур имел значение $K = 1.55$. При этом спектральное положение их плазмонного резонанса совпадает с длиной волны $0.53 \mu\text{m}$, что определяет характер их нелинейно-оптического отклика. Концентрация наноструктур данного типа в композите принималась равной N_2 ($N_2 < N_1$).

На рис. 6 показаны зависимости коэффициента пропускания композита от интенсивности падающего излучения при разном отношении N_1/N_2 . Из рисунка видно, что при $N_1/N_2 < 100$ коэффициент пропускания среды уменьшается с ростом интенсивности падающего излучения во всем диапазоне изменения I_0 (кривая 1). Оптический отклик в данном случае определяется в основном наноструктурами с $K = 1.55$. При $N_1/N_2 = 100$ уменьшение коэффициента пропускания среды происходит только при низкой интенсивности падающего излучения ($I_0 < 50 \text{ kW/cm}^2$). При дальнейшем увеличении I_0 коэффициент пропускания близок к линейному (кривая 2). В данном случае насыщение поглощения в наноструктурах с $K = 1.4$ при высокой интенсивности излучения приводит к частичной компенсации отклика, связанного с плазмонным резонансом наноструктур, имеющих $K = 1.55$. Характер зависимости $T(I_0)$ при $N_1/N_2 = 100$ хорошо согласуется с характером экспериментальных зависимостей $T(E_{\text{in}})$, показанных на рис. 1, *b, c* (кривая 3). При $N_1/N_2 = 140-150$, когда концентрация наноструктур с $K = 1.55$ уже мала, конкуренция двух нелинейно-оптических процессов (уменьшения коэффициента пропускания и просветления среды под действием излучения) приводит к изменению знака нелинейно-оптического отклика при $I_0 > 40 \text{ kW/cm}^2$ (кривая 3). При этом вклад наноструктур с $K = 1.55$

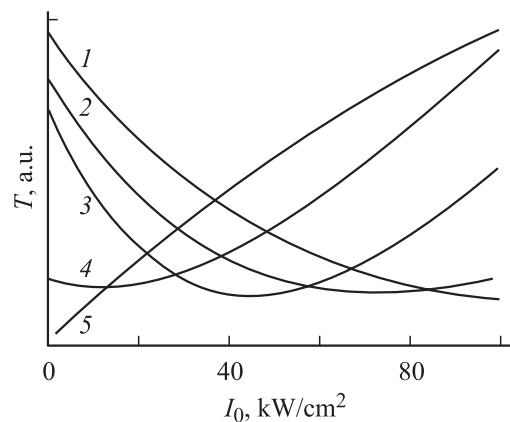


Рис. 6. Зависимость коэффициента пропускания композита от интенсивности падающего излучения: 1 — $N_1/N_2 = 20$, 2 — 100, 3 — 143, 4 — 200, 5 — 1000.

проявляется только при низкой интенсивности излучения, что связано с сильным локальным усилением поля в них и быстрым насыщением поглощения (см. рис. 5). Наличие двух конкурирующих нелинейно-оптических процессов в композите, состоящем из наноструктур с различными значениями K , позволяет объяснить ход экспериментальных зависимостей $T(E_{in})$, показанных на рис. 1, *a, c* (кривые 1 и 2). Наконец, при $N_1/N_2 > 200$ вклад нелинейно-оптического эффекта, непосредственно связанного с плазмонным резонансом, становится мал. Это позволяет получить оптический отклик среды в виде линейного участка при низкой интенсивности излучения с последующим просветлением среды (кривая 4) либо отклик, характеризующийся только просветлением (кривая 5).

Выводы

Представленные результаты показывают, что в оптической композитной среде, содержащей наноструктуры с нелинейно поглощающим ядром и металлической оболочкой, разброс наноструктур по геометрическим размерам может приводить к возникновению конкуренции между двумя нелинейно-оптическими процессами — увеличением поглощения и просветлением среды. Вклад наноструктур разного размера в оптический отклик композита определяется спектральным положением их плазмонного резонанса, величиной локального усиления поля, динамикой насыщения поглощения в ядре и их концентрацией. Варьирование данных параметров позволяет создавать композитные среды с различными видами оптических откликов, тем самым расширяя функциональные возможности и области применения таких сред. Полученные результаты могут быть использованы для пространственного и временного профилирования оптических сигналов, в мультистабильных оптических переключателях, ограничителях излучения и других нелинейно-оптических устройствах.

Авторы выражают благодарность О.С. Дымшиц за предоставление образцов силикатных стекол с квантовыми точками PbS.

Список литературы

- [1] *Chakraborty P.* // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. N 8. P. 2235.
- [2] *Hamanaka Y., Nakamura A., Omi S.* et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 12. P. 1712.
- [3] *Neeves A.E., Birnboim M.H.* // JOSA B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 787.
- [4] *Сидоров А.И.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 10. С. 136.
- [5] *Gordon J.A., Ziolkowski R.W.* // Opt. Exp. 2007. Vol. 15. N 5. P. 2622.
- [6] *Kalele S., Gosavi S.W., Urban J.* et al. // Current Sci. 2006. Vol. 91. N 8. P. 1038.
- [7] *Kalyaniwalla N., Haus J.W., Inguva R.* et al. // Phys. Rev. A. 1990. Vol. 42. N 9. P. 5613.
- [8] *Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J.* // JOSA. B. 1999. Vol. 16. N 10. P. 1824.
- [9] *Wang H., Wu. Y., Lassitter B.* et al. // PNAS. 2006. Vol. 103. N 29. P. 10 856.
- [10] *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976 с.
- [11] *Акулин В.М., Карлов Н.В.* Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике. М.: Наука, 1987. 312 с.
- [12] *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 215 с.