

УДК 530.18:535

## НЕЛИНЕЙНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ ОГРАНИЧЕНИЕ НА НАНОЧАСТИЦАХ МЕДИ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

*А.Н. Голубев, С.И. Никитин, А.Л. Степанов*

### Аннотация

Приведены результаты исследований нелинейно-оптических свойств композитного материала на основе кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации. Показано, что на длине волны 532 нм исследуемые образцы обладают эффектом оптического ограничения. По измеренной зависимости нормированного пропускания оценено значение коэффициента нелинейного поглощения  $(3.63 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$  м/Вт при энергии импульса лазерного излучения 18–22 мкДж и длительности импульса 12 нс.

**Ключевые слова:** металлические наночастицы, наноматериалы, нелинейное поглощение,  $z$ -сканирование, ионная имплантация.

### Введение

Поиск новых фотонных материалов и создание на их основе комбинированных быстродействующих оптоэлектронных наноустройств определяют пути развития и совершенствования современной электроники. Для этих целей перспективными являются композиционные среды на основе оптически прозрачных диэлектриков, содержащих металлические наночастицы (МН). Фотонные среды с МН могут быть использованы в качестве ключевых элементов для управления оптическим сигналом в диэлектрических волноводах, выполняя роль ультрабыстрых нелинейно-оптических переключателей, модуляторов светового сигнала и оптических ограничителей [1]. Несмотря на многочисленные исследования МН, все еще остается невыясненным ряд фундаментальных вопросов природы нелинейно-оптических явлений, а также актуальными являются задачи, связанные с разработкой эффективных методов синтеза материалов с МН и оптимизацией их свойств.

Относительно недавно метод ионной имплантации стал применяться для синтеза МН с целью создания нелинейно-оптических материалов. Первой публикацией по исследованию нелинейно-оптических свойств диэлектриков с ионно-синтезированными МН является работа 1991 г. [2], в которой представлены результаты исследований взаимодействия наносекундных импульсов лазерного излучения с  $\text{SiO}_2$ , содержащим наночастицы золота. На длине волны 532 нм вблизи максимума полосы плазмонного поглощения МН ( $\lambda_{\text{max}} = 525$  нм) была зарегистрирована нелинейная восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)} \sim 10^{-7}$  ед. СГСЭ. Для наночастиц меди в натриево-калиевом стекле было определено значение  $\text{Re} \chi^{(3)} = 1.3 \cdot 10^{-7}$  ед. СГСЭ на длине волны лазерного излучения 532 нм [3], что на пять порядков больше, чем для стандартного нелинейного вещества  $\text{CS}_2$ , у которого  $\text{Re} \chi^{(3)} \sim 10^{-12}$  ед. СГСЭ. Исследования нелинейно-оптических свойств

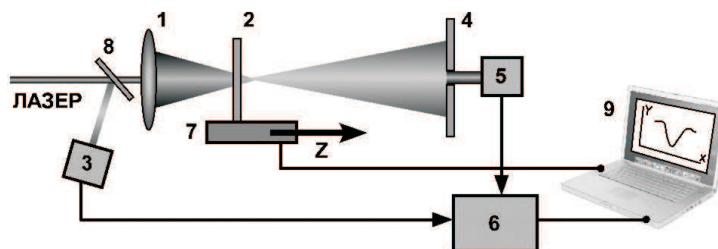


Рис. 1. Схема экспериментальной установки по  $z$ -сканированию: 1 – фокусирующая линза; 2 – исследуемый образец; 3 и 5 – фотодиоды; 4 – ограничивающая диафрагма, 6 – цифровой осциллограф; 7 – транслятор; 8 – делительное зеркало; 9 – компьютер

МН в имплантированных материалах при воздействии пикосекундными лазерными импульсами были продолжены в 1992–1993 гг. на системах  $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Au}$  и опубликованы в работах [4–6]. Измерения нелинейно-оптических характеристик ионно-синтезированных МН на длинах волн 365 и 1064 нм впервые было проведено в работах [7] и [8] соответственно.

Основная доля имеющихся на сегодняшний день публикаций по нелинейно-оптическим свойствам МН посвящена изучению нелинейной рефракции и определению  $\chi^{(3)}$ . В настоящей работе приводится ряд новых экспериментальных результатов по исследованию эффекта оптического ограничения кварцевого стекла с наночастицами меди ( $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ ), обусловленного появлением нелинейного поглощения МН в поле лазерного излучения наносекундной длительности.

### 1. Методика эксперимента

В работе исследуется композитный материал на основе кварцевого стекла с наночастицами меди, синтезированными методом ионной имплантации на ускорителе Wikham (Sussex University, UK). Имплантация проводилась однозарядными ионами меди с энергией 160 кэВ и дозой  $8 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при плотности тока в ионном пучке 10 мкА/см<sup>2</sup>. Толщина имплантированного слоя, содержащего наночастицы меди, составляет порядка 100 нм при среднем размере частиц порядка 5 нм [9]. Спектры пропускания  $\text{SiO}_2:\text{Cu}$  и исходной матрицы  $\text{SiO}_2$  были измерены на двухлучевом спектрофотометре SPECORD M40 на длинах волн от 200 до 900 нм.

Для измерения нелинейно-оптического поглощения слоев с МН был использован метод  $z$ -сканирования (рис. 1), физические принципы которого подробно описаны в работе [10]. Данный метод позволяет независимо определять нелинейный показатель преломления и коэффициент нелинейного поглощения. В настоящем эксперименте измерения проводились на длинах волн первой и второй гармоник излучения YAG:Nd-лазера (532 и 1064 нм соответственно). Длительность импульсов лазерного излучения составляла  $\tau = 12$  нс. Для исключения влияния тепловых эффектов на результаты измерений частота следования импульсов не превышала 10 Гц. Лазерный пучок фокусировался линзой 1 с фокусным расстоянием  $f = 20$  см, что соответствовало радиусу перетяжки  $w_0 \approx 40$  мкм. Образец 2 крепился на подвижной площадке 7, перемещение которой осуществлялось с помощью шагового двигателя.

Для ограничения диаметра пучка, падающего на фотодиод 5, при измерении нелинейной рефракции на расстоянии 80 см от фокальной плоскости линзы устанавливалась диафрагма 4 с диаметром до 0.5 мм. Сигналы с фотодиодов

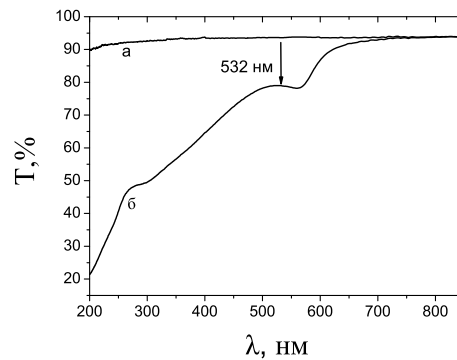


Рис. 2. Спектр пропускания образцов  $\text{SiO}_2$  (а) и  $\text{SiO}_2:\text{Cu}$  (б)

измерялись двухканальным цифровым осциллографом LeCroy 9450A. Значение нормированного пропускания  $T(z)$  определялось как отношение сигналов с фотодиодов 3 и 5 и усреднялось в каждой точке по измерениям для 300 импульсов лазера. Полученные зависимости  $T(z)$  построены как функция положения образца по координате  $z$  относительно фокуса линзы (1).

## 2. Результаты и их обсуждение

В спектре оптического пропускания исследуемого образца (рис. 2) наблюдается характерная полоса поглощения с положением максимума 560 нм, соответствующая поверхностному плазмонному резонансу наночастиц меди [11].

На рис. 3, а представлены результаты измерений  $T(z)$  исследуемого образца на длине волны 532 нм. Измерения были выполнены при двух энергиях лазерного излучения: 18 и 22 мкДж в импульсе. Форма кривой  $T(z)$  имеет вид колокола, обращенного вершиной вниз с минимумом вблизи  $z = 0$ . Такой вид кривой свидетельствует о наличии нелинейного положительного поглощения [10]. В ближней ИК-области спектра (1064 нм) нелинейное поглощение не наблюдалось. Отметим, что подобный вид кривой  $T(z)$  на рис. 3, а может также быть обусловлен появлением в образце оптического пробоя, возникающего из-за разрушения МН за счет их локального перегрева и плавления под действием мощного лазерного излучения [9]. В этом случае уменьшение  $T(z)$  при приближении к фокусу будет вызвано увеличением рассеяния лазерного излучения на поврежденной в результате оптического пробоя области образца, поскольку размер поврежденной области становится сравнимым с диаметром лазерного пучка. Нами было установлено, что разрушение МН в исследуемых образцах происходит при энергии  $\sim 30$  мкДж в импульсе.

Таким образом, наблюдаемое в настоящем эксперименте уменьшение  $T(z)$  при энергиях 18 и 22 мкДж в импульсе на длине волны 532 нм (рис. 3, а) обусловлено эффектом нелинейного положительного поглощения (оптического ограничения). Для проверки влияния тепловых эффектов на полученные результаты было проведено измерение  $T(z)$  с той же энергией зондирующего излучения (22 мкДж) при частоте следования импульсов 1 Гц. Как видно из рис. 3, а, значения  $T(z)$ , измеренные на частотах 1 и 10 Гц совпадают, что позволяет исключить из рассмотрения стационарные тепловые эффекты. Измерения  $T(z)$  по схеме с диафрагмой показали, что нелинейной рефракции на длинах волн 532 и 1064 нм для исследуемого образца не наблюдается.

Зависимость  $T(z)$  как функция положения образца относительно фокуса линзы в схеме без диафрагмы при нелинейном поглощении может быть получена

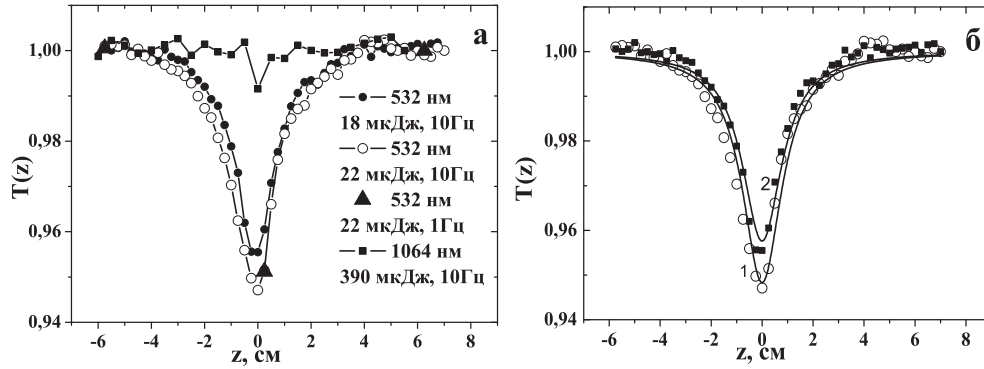


Рис. 3. а) Зависимости нормированного пропускания  $T(z)$  образца  $\text{SiO}_2:\text{Cu}$  от его положения относительно фокуса линзы ( $z = 0$ ) при измерении по схеме без диафрагмы; б) аппроксимация зависимости  $T(z)$  при  $E = 22 \mu\text{Дж}$  (1) и  $E = 18 \mu\text{Дж}$  (2) функцией (2)

из решения уравнения [10]

$$dI/dz' = -(\alpha + \beta I)I, \quad (1)$$

где  $z'$  – координата по глубине образца,  $\alpha$  – коэффициент линейного поглощения,  $\beta$  – коэффициент нелинейного поглощения. Эта зависимость имеет следующий вид:

$$T(z) = 1 - \frac{I'_0 L_{\text{eff}} \beta}{1 + z^2/z_0^2}, \quad (2)$$

где  $I'_0$  – максимальное значение интенсивности лазерного пучка на его оси в перетяжке,  $L_{\text{eff}}$  – эффективная толщина слоя стекла с наночастицами  $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ ,  $z_0$  – дифракционная длина. Для гауссова пучка величина  $I'_0 L_{\text{eff}}$  равна:

$$I'_0 L_{\text{eff}} = \frac{(1 - e^{-\alpha L})E}{\alpha \pi^{3/2} \sqrt{2} \omega_0^2 \tau}, \quad (3)$$

где  $E$  – энергия лазерного импульса,  $\tau$  – длительность импульса ( $\tau = 12 \text{ нс}$ ),  $\omega_0 = 40 \text{ мкм}$  – размер пучка в перетяжке. Коэффициент  $\alpha$  с учетом френелевских потерь на гранях образца был определен по спектру пропускания (рис. 1):  $\alpha = 3.7 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Результаты аппроксимации функцией (2) экспериментальных зависимостей  $T(z)$  для энергий лазерного импульса 18 и 22  $\mu\text{Дж}$  представлены на рис. 3, б. Значения нелинейного коэффициента поглощения для энергий импульсов лазерного излучения 18 и 22  $\mu\text{Дж}$  оказались равны:  $\beta(18 \mu\text{Дж}) = (3.63 \pm 0.08) \cdot 10^{-6}$  и  $\beta(22 \mu\text{Дж}) = (3.6 \pm 0.09) \cdot 10^{-6} \text{ м/Вт}$ . Хорошее совпадение коэффициентов  $\beta$  для разных энергий лазерного излучения подтверждает сделанное заключение о том, что уменьшение  $T(z)$  вблизи фокуса линзы обусловлено эффектом нелинейного поглощения, а не рассеянием света на области оптического пробоя. Мнимое значение восприимчивости третьего порядка образца  $\text{SiO}_2:\text{Cu}$  при энергии в импульсе 22  $\mu\text{Дж}$  составляет  $\text{Im}(\chi^{(3)}) = (5.92 \pm 0.08) \cdot 10^{-8} \text{ ед. СГСЭ}$ . Наиболее вероятным механизмом наблюдаемого нелинейного поглощения является двухфотонное поглощение из d-зоны в возбужденные состояния зоны проводимости наночастиц меди [1].

Измерение нелинейно-оптических характеристик кварцевого стекла с наночастицами меди при зондировании наносекундными импульсами лазера проводилось

и ранее. В частности, в [12] методом четырехволнового смешения на длине волны 532 нм при длительности импульсов 7 нс было определено значение  $\text{Im}(\chi^{(3)}) = (1 - 2) \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ, которое примерно в два раза меньше измеренного в настоящей работе. Несмотря на то что в [12] МН также были синтезированы ионной имплантацией, доза облучения ионами меди была заметно ниже ( $3.0 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>). Это позволяет предполагать наличие меньшего фактора заполнения медью, что и объясняет менее эффективное нелинейное поглощение. В работе [13] было показано, что нелинейно-оптические свойства натриево-кальциевого силикатного стекла с наночастицами меди, измеренные методом  $z$ -сканирования на длине волны лазера 532 нм и длительности импульсов лазера 7 нс, зависят от условий приготовления образца (ионный обмен) и температуры последующего отжига. Коэффициент нелинейного поглощения приготовленных образцов был отрицательным и менял свой знак после термического отжига. Авторы объясняют данный результат изменением размера наночастиц меди в процессе отжига. Абсолютное значение  $\beta$  было также меньше, чем полученное в настоящей работе.

### Заключение

Проведенные исследования образца кварцевого стекла с ионно-синтезированными наночастицами меди на длине волны 532 нм показали наличие эффекта оптического ограничения. По полученной зависимости нормированного пропускания оценены значения коэффициентов  $\beta = (3.63 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$  м/Вт и, соответственно,  $\text{Im}(\chi^{(3)}) = (5.88 \pm 0.15) \cdot 10^{-8}$  ед. СГСЭ на длине волны 532 нм для энергии импульса лазерного излучения 18–22 мкДж при длительности импульса 12 нс. Наиболее вероятным механизмом оптического ограничения является двухфотонное поглощение, обусловленное переходами из  $d$ -зоны в возбужденные состояния зоны проводимости наночастиц меди.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», госконтракт № 02.740.11.0797).

### Summary

*A.N. Golubev, S.I. Nikitin, A.L. Stepanov.* Nonlinear Optical Limiting of Copper Nanoparticles Synthesized in Silica Glass by Ion Implantation.

The nonlinear optical properties of the composite material based on quartz glass with copper nanoparticles synthesized by ion implantation were investigated. The optical limiting effect for laser emission with a wavelength of 532 nm, energy of 18–22  $\mu\text{J}$  and pulse duration of 12 ns was observed. Based on  $z$ -scan measurements the nonlinear absorption factor of  $(3.63 \pm 0.09) \cdot 10^{-6}$  m/W was estimated.

**Key words:** metal nanoparticles, nanomaterials, nonlinear absorption,  $z$ -scan, ion implantation.

### Литература

1. *Haglund Jr. R.F.* Quantum-dot composites for nonlinear optical applications // Optics of small particles, interfaces and surfaces / Eds. R.E. Hummel, P. Wissmann. – London: CRC Press, 1974. – V. II. – P. 192–224.
2. *Fukumi K., Chayahara A., Kadono K.*  $\text{Au}^+$ -ion-implanted silica glass with non-linear optical property // Jap. J. Appl. Phys. – 1991. – V. 30. – P. L742–L744.

3. *Tsuji H., Kido S., Gotoh Y., Ishikawa J.* Negative-ion implanter for powders and its application to nanometer-sized metal particle formation in the surface of glass beads // *Rev. Sci. Instr.* – 2000. – V. 71. – P. 804–806.
4. *Haglund Jr. R.F., Magruder III R.H., Morgan S.H., Henderson D.O., Weller R.A., Yang L., Zuhr R.A.* Nonlinear index of refraction of Cu- and Pb-implanted fused silica // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 1992. – V. 65. – P. 405–411.
5. *Haglund Jr. R.F., Yang L., Magruder III R.H., Wittig J.E., Becker K., Zuhr R.A.* Picosecond nonlinear optical response of a Cu:silica nanocluster composite // *Opt. Lett.* – 1993. – V. 18. – P. 373–375.
6. *Magruder III R.H., Yang Li., Haglund Jr. R.F., White C.W., Yang L., Dorsinville R., Alfano R.R.* Optical properties of gold nanocluster composites formed by deep ion implantation in silica // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 62. – P. 1730–1733.
7. *Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T.* Nonlinear optical susceptibilities of copper- and silver-doped silicate glasses in ultraviolet region // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2003. – V. 238. – P. R5–R7.
8. *Stepanov A.L., Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Usmanov T.* Non-linear optical properties of metal nanoparticles implanted in silicate glass // *Nucl. Instr. Meth. B.* – 2003. – V. 206. – P. 624–628.
9. *Степанов А.Л., Валеев В.Ф., Нуэджин В.И., Файзрахманов И.А.* Лазерный отжиг кварцевого стекла с ионно-синтезированными наночастицами меди // *Физ. тверд. тела.* – 2009. – Т. 51, Вып. 9. – С. 1801–1807.
10. *Sheik-Bahaee M., Said A.A., Wei T.-H., Hagan D.J., van Stryland E.W.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // *IEEE J. Quantum Electron.* – 1990. – V. 26, No 4. – P. 760–769.
11. *Kreibig U., Volmer M.* Optical properties of metal clusters. – Berlin: Springer, 1995. – 552 p.
12. *Takeda Y., Gritsyna T., Lay T.T., Umeda N., Lee C.G., Kishimoto N.* Linear and non-linear optical properties of Cu nanoparticles fabricated by high-current Cu-implantation in silica glass // *Proc. Symp. Adv. Phys. Fields.* – 2000. – P. 197–202.
13. *Karthikeyan B., Anija M.* Optical and nonlinear optical properties of copper nanocomposite glasses annealed near the glass softening temperature // *Opt. Commun.* – 2008. – V. 281. – P. 2933–2937.

Поступила в редакцию  
18.01.10

---

**Голубев Андрей Николаевич** – аспирант кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [golubevandrei@yandex.ru](mailto:golubevandrei@yandex.ru)

**Никитин Сергей Иванович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [sergey.nikitin@ksu.ru](mailto:sergey.nikitin@ksu.ru)

**Степанов Андрей Львович** – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНИЦ РАН и лаборатории физики магнитных наноструктур и спинтроники кафедры твердого тела Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [aanstep@gmail.com](mailto:aanstep@gmail.com)