

06;07

Нелинейно-оптические свойства наночастиц золота, синтезированных в сапфире ионной имплантацией

© А.Л. Степанов, С. Marques, E. Alves, R.C. da Silva, M.R. Silva,
Р.А. Ганеев, А.И. Ряснянский, Т. Усманов

Институт физики и институт наномасштабных исследований
им. Эр. Шрёденгера, Карл-Франценз-Университет, А-8010 Грац, Австрия
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН
420029 Казань, Россия

Dep. Fisica, Instituto Tecnológico e Nuclear,
E.N. 10, 2695–953 Sacavém, Portugal
CFN da, Universidade de Lisboa, Av. Prof. Gama Pinto no.2,
1649–003 Lisboa, Portugal
НПО Академприбор, АН Узбекистана, Академгородок,
Ташкент 700125, Узбекистан
E-mail: andrey.stepanov@uni-graz.at anstep@kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 18 февраля 2005 г.

Монокристаллические подложки Al_2O_3 были имплантированы ионами Au^+ с энергией 160 keV при различных значениях доз облучения $0.6 \cdot 10^{17}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm². После облучения образцы подвергались термическому отжигу на воздухе при 800°C в течение часа. Анализ композиционных слоев осуществлялся измерением линейного оптического отражения, а также регистрацией нелинейно-оптических характеристик методом RZ-сканирования на длине волны излучения пикосекундного Nd:YAG лазера 1064 nm. Появление в спектрах линейного отражения образцов, характерной полосы оптического поверхностного плазмонного резонанса указывает на формирование в приповерхностной области облученного Al_2O_3 наночастиц золота. Показано, что синтезированные частицы ответственны за проявление в образцах нелинейной оптической рефракции. Определены значения нелинейных показателей преломления (n_2) и действительной части восприимчивости третьего порядка ($\text{Re}\chi^{(3)}$) композиционных слоев.

Композиционные материалы на основе диэлектриков, содержащих металлические наночастицы (МН), являются перспективными с точки зрения их применения в оптоэлектронике и нелинейной оптике. Одними

из ключевых элементов в волноводном диэлектрическом проводнике являются нелинейно-оптические переключатели и оптические ограничители, обеспечивающие преобразование оптического сигнала при временах лазерного воздействия порядка пико- или фемтосекунд. Коллективное возбуждение электронов проводимости в МН под действием электромагнитной волны света и последующее существенное усиление локального поля стимулируют в частицах различные резонансные оптические эффекты в широком спектральном диапазоне [1–3]. В современной оптоэлектронной технологии в качестве оптических волноводов предлагается использовать термостойкие слои синтетического сапфира (Al_2O_3), нанесенные на полупроводниковые подложки или интегрированные в их объем. Поэтому представляет очевидный интерес исследование оптических свойств МН в данной матрице, которые синтезированы, например, ионной имплантацией (ИИ) [2,3].

С точки зрения реализации нелинейно-оптических свойств преимущественно обладают металлы с повышенной концентрацией свободных электронов проводимости, в особенности золото [1,3]. Как следует из имеющихся к настоящему времени публикаций, синтез частиц золота методом ИИ в сапфире проводится с 1988 г. [4], а предварительный анализ нелинейных свойств был выполнен только в одной работе [5]. В то же время из литературы известны исследования по изучению нелинейных свойств наночастиц золота в Al_2O_3 , сформированных другими методами [6,7]. Следует отметить, что во всех ранних работах для измерения оптических свойств композитов ограничивались только видимой областью спектра, т. е. на длинах волны вблизи поверхностного плазмонного резонанса (ППР) МН [1]. Поэтому в данной работе поставлена задача по проверке принципиальной возможности использования Al_2O_3 с наночастицами золота, синтезированными ИИ, в качестве нового нелинейно-оптического материала для применения в ближней ИК-области света. Внимание к нелинейно-оптическим характеристикам, в особенности к проявлению нелинейной рефракции у МН в Al_2O_3 , именно в ближнем ИК спектральном диапазоне, обуславливается практическим интересом в области телекоммуникации.

Для получения композиционного материала в качестве матрицы была использована кристаллическая подложка $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Имплантация проводилась ионами Au^+ с энергией 160 keV при различных значениях доз облучения $0.6 \cdot 10^{17}$ и $1.0 \cdot 10^{17}$ ion/cm² (образцы 1, 2 и 3, 4 соответственно) и фиксированной плотности тока в ионном пучке $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

После облучения образцы 2 и 4 были подвергнуты термическому отжигу на воздухе при температуре 800°C в течение 1 h. Спектры линейного оптического отражения были измерены на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 19. Моделирование оптических спектров экстинкции выполнялось в рамках классической теории взаимодействия электромагнитной волны со сферической частицей (теории Ми) по методике, подробно описанной в работе [8]. Нелинейно-оптическая рефракция образцов была измерена на установке RZ-сканирования по нормализованному отражению $R(z)$ [9–11]. Данная установка позволяет проводить измерения n_2 независимо от наличия в образцах возможного нелинейного поглощения. В настоящем эксперименте использовался пикосекундный Nd:YAG-лазер с импульсами длительностью 55 ps, генерируемыми на длине волны 1064 nm. Максимальная интенсивность лазера в фокальной точке составляла величину $7 \cdot 10^9$ W/cm².

На рис. 1 приведены экспериментальные спектры линейного оптического отражения для исходного Al₂O₃, а также имплантированного и термически обработанного сапфира. В отличие от исходной матрицы, все имплантированные материалы характеризуются наличием в видимой области спектра широкой селективной полосы отражения с максимумом ~ 610 nm. Данная полоса непосредственно указывает на формирование в Al₂O₃ изолированных и не взаимодействующих наночастиц золота, и ее появление обусловлено явлением ППР в МН [1,2]. Приведенный на рис. 1 модельный спектр сечения экстинкции отдельной сферической частицы золота размером 15 nm, заключенной в среду Al₂O₃, характеризуется положением максимума в том же спектральном диапазоне. Расчет подтверждает факт образования частиц золота в матрице сапфира.

Как следует из сравнения оптических спектров образцов 1 и 3 на рис. 1, полученных непосредственно методом ИИ, с ростом ионной дозы наблюдается заметное усиление отражения по интенсивности от 35 до 50%, сопровождающееся смещением плазмонного максимума до ~ 620 nm (образец 3). Очевидно, что данное изменение в спектрах обусловлено увеличением концентрации имплантированного золота в образцах. Внедрение большего количества ионов золота в матрицу ведет к образованию более крупных МН и более широкому их разбросу по размерам, что проявляется в усилении отражения в ближней ИК-области спектра [2,8]. Термическая обработка имплантированных образцов практически не изменяет положение максимумов изначально

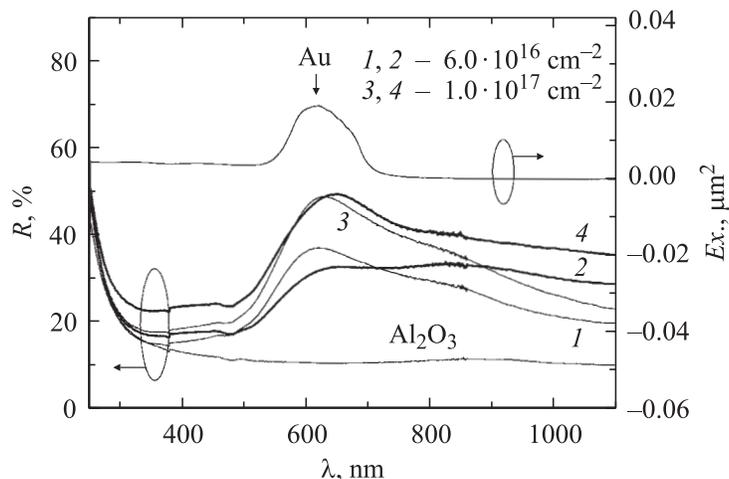


Рис. 1. Спектры оптического отражения необлученного и имплантированного ионами золота кристалла Al_2O_3 . Тонкие линии 1 и 2 относятся к имплантированным образцам, тогда как толстые линии 3 и 4 отражают те же образцы после термического отжига. Номера кривых соответствуют номерам образцов, описанных в таблице. Для сравнения представлен модельный спектр сечения экстинкции для сферической частицы золота в матрице Al_2O_3 , рассчитанный по теории Ми.

регистрируемых полос ППР после ИИ. Однако в длинноволновой области спектра наблюдается резкое повышение интенсивности отражения. Особенно это заметно для образца 2 вблизи 800 nm, где появляется дополнительный максимум, превосходящий по интенсивности полосы отражения (~ 610 nm). Проявления этого максимума или интенсивного широкого длинноволнового плеча полосы отражения (образец 4) можно соотнести со спектральными изменениями, обусловленными перераспределением металлической фазы в объеме диэлектрика при повышенной температуре субстрата, т.е. с формированием либо больших совокупностей близко расположенных взаимодействующих между собой МЧ, либо их агрегатов. Подобная трансформация спектров наблюдалась ранее экспериментально при формировании фракталов частиц серебра в растворах [10]. Другое объяснение изменению плазмонных спектров МК

Нелинейно-оптические параметры композиционных материалов Au:Al₂O₃. Образцы 1 и 2 сформированы ионной имплантацией, а образцы 3 и 4 — имплантацией и последующим термическим отжигом. I_0 — интенсивность падающего излучения, n_2 — нелинейный показатель преломления, $\text{Re}\chi^{(3)}$ — действительная часть нелинейной восприимчивости третьего порядка

Номер образца	Доза облучения, $\times 10^{17}$ ion/cm ²	I_0 , $\times 10^9$ W/cm ²	n_2 , 10^{-9} cm/W	$\text{Re}\chi^{(3)}$, 10^{-9} esu
1	0.6	2.3	-9.4	-7.8
2	0.6	2.8	-12	-10
3	1.0	2.3	-12.8	-11
4	1.0	1.8	-14.6	-12

может быть дано зарождением при повышенных температурах частиц золота в Al₂O₃ с изотропными формами [4].

Результаты измерения нелинейно-оптического отражения рассматриваемых композиционных структур приведены на рис. 2. Во всех случаях $R(z)$ зависимости выглядят в виде колокола, направленного вершиной вниз и симметричного относительно фокальной точки на шкале z ($z = 0$). Известно, что подобная форма кривой $R(z)$ характеризует эффект самовоздействия лазерного излучения, в данном случае самодефокусировку с отрицательными значениями n_2 и $\text{Re}\chi^{(3)}$. Рассчитанные величины n_2 и $\text{Re}\chi^{(3)}$, полученные из экспериментальных кривых по методике, описанной в работе [1], приведены в таблице.

Из таблицы следует, что сформированные композиционные материалы проявляют нелинейную рефракцию, характеризуемую относительно высоким значением $\text{Re}\chi^{(3)}$ ($\sim 10^{-8}$ esu) в ближнем ИК спектральном диапазоне. Поскольку в необлученном Al₂O₃ подобные оптические нелинейности нами не наблюдались при максимальной применяемой интенсивности лазера, то можно заключить, что регистрируемые нелинейные эффекты композиционных слоев непосредственно обусловлены присутствием в матрице сапфира частиц золота. Ранее было определено значение n_2 для сапфира при 1064 nm, равное $3 \cdot 10^{-15}$ cm²/W [12], что оказывается на несколько порядков меньше величин n_2 для полученных в настоящей работе композиционных слоев (см. таблицу). Следует также отметить, что регистрация оптических нелинейностей проводится

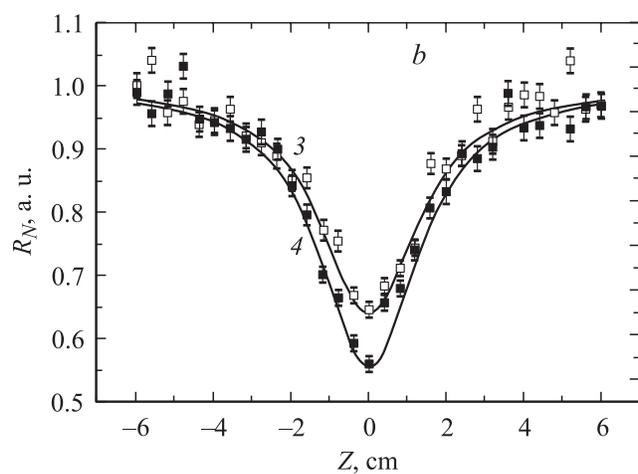
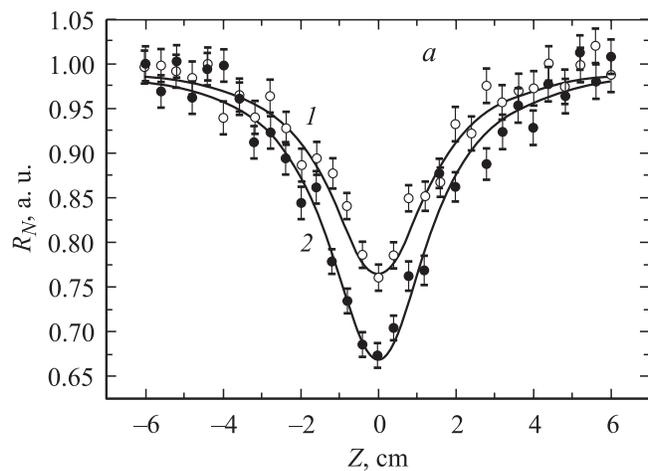


Рис. 2. Зависимость нормализованного отражения $R(z)$, измеренная как функция положения образцов $\text{Au}:\text{Al}_2\text{O}_3$ по отношению к фокальной точке лазерного пучка. Значения ионной дозы составляли: a — $0.6 \cdot 10^{17}$ ион/см², b — $1.0 \cdot 10^{17}$ ион/см². Номера кривых соответствуют номерам образцов, описанных в таблице. Сплошная линия — расчет.

при лазерном облучении, проводимом на длинах волн вне области ППР поглощения частиц золота. Тем не менее эти нелинейные эффекты — электронной природы, проявляемые в МК (Курр-эффект), и не связаны с возможными тепловыми явлениями в Al_2O_3 из-за нагрева образца лазером, что также могло изменять рефракцию исследуемой среды. Отсутствие существенного нагревания матрицы объясняется применением в работе лазерных импульсов ультракороткой длительности и низкой частотой их следования.

В заключение отметим, что в настоящей работе экспериментально продемонстрирована принципиальная возможность синтеза наночастиц золота в приповерхностном объеме Al_2O_3 методом ИИ с последующим термическим отжигом. Как результат, был сформирован новый нелинейно-оптический композиционный материал $\text{Au}:\text{Al}_2\text{O}_3$, проявляющий эффект самодифракции и характеризующийся высоким значением $\text{Re}\chi^{(3)}$. Данные обстоятельства обуславливают практическую значимость полученных результатов и перспективы использования $\text{Au}:\text{Al}_2\text{O}_3$ композиционных материалов в качестве оптических переключателей, работающих на изменение n_2 в зависимости от интенсивности лазера при коротких временах воздействия порядка в ближнем ИК спектральном диапазоне, а не только в области ППР частиц золота.

Данная работа была поддержана со стороны России программами ведущих научных школ РФ № НШ 1904.2003.2, ОФН „Новые материалы и структуры“ и РФФИ (№ 04–02–97505–р), а также грантом Центра по науке и технологии Узбекистана № 2.1.22.

А.Л. Степанов выражает благодарность Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер и Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта.

Список литературы

- [1] *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters, Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- [2] *Stepanov A.L., Hole D.E.* // Resent Research Development in Applied Physics. V. 5 / Ed. A. Pandalai. Kuala: Transworld Research Network, 2002. P. 1–26.
- [3] *Haglund Jr. R.F., Yang L., Magruder III R.H.* et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 1994. V. 91. P. 493.
- [4] *Ohkubo M., Susuki N.* // Phil. Mag. Lett. 1988. V. 57. P. 261–265.

- [5] *White C.W., Thomas D.K., Hensley D.K et al. // Nanostructured Materials. 1993. V. 3. P. 447.*
- [6] *Liao H.B., Xiao R.F., Fu J.S. et al. // Appl. Phys. B. 1997. V. 65. P. 673–676.*
- [7] *Hosoya Y., Suga T., Yanagawa T. et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 1475–1480.*
- [8] *Stepanov A.L. // Metal-Polymer Nanocomposites / Eds L. Nicolais and G. Carotenuto. Hoboken: A John Wiley & Sons, 2004. P. 241–263.*
- [9] *Ganeev R.A., Ryzasnyansky A.I., Stepanov A.L. et al. // Opt. Comm. 2005. (In press).*
- [10] *Карнов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1996. Т. 60. С. 43–50.*
- [11] *Martinelli M., Gomes L., Harowicz R.J. // Appl. Opt. 2000. V. 39. P. 2733–2736.*
- [12] *Adair R., Chase L.L., Payne S.A. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 3337–3350.*