

05:07

Синтез и нелинейно-оптические свойства пленки LiF, содержащей наночастицы золота

© Н.А. Иванов, С.С. Колесников, В.Л. Паперный, Ю.Н. Осин,
А.Л. Степанов

Иркутский государственный технический университет
Иркутский государственный университет
Казанский федеральный университет
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН
E-mail: ivnik@istu.edu

Поступило в Редакцию 12 мая 2011 г.

Исследовались структурные и оптические свойства тонкой пленки LiF, содержащей наноразмерные частицы золота, сформированной на поверхности нагретой до 590 К стеклянной подложки путем термического испарения LiF и Au. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что пленка имеет поликристаллическую структуру, средний размер кристаллитов LiF составляет около 170 nm. Образование в пленке наночастиц золота подтверждается как данными рентгеноструктурного анализа, так и наблюдением спектра их плазмонного резонансного поглощения. Измеренный спектр оптического поглощения близок к спектру поглощения матрицы LiF, содержащей наночастицы золота размером 20–40 nm, полученному в модельных расчетах. Методом Z-сканирования показано, что при мощности более 100 mW лазерного пучка с длиной волны 780 nm и длительностью 150 fs в композиционной пленке наблюдается нелинейное оптическое поглощение, величина которого сопоставима с наблюдавшейся ранее в монокристаллах различного типа, содержащих наночастицы золота.

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых композиционных материалов, содержащих наноразмерные металлические частицы (НЧ), с целью их применения в области оптоэлектроники и нелинейной оптики [1]. Для этого используются различные прозрачные кристаллические матрицы, например Al_2O_3 [2], $LiNbO_3$, аморфные среды в виде стекол, либо полимеры [3,4]. Перспективным материалом для указанных приложений является матрица LiF, обладающая рядом пре-

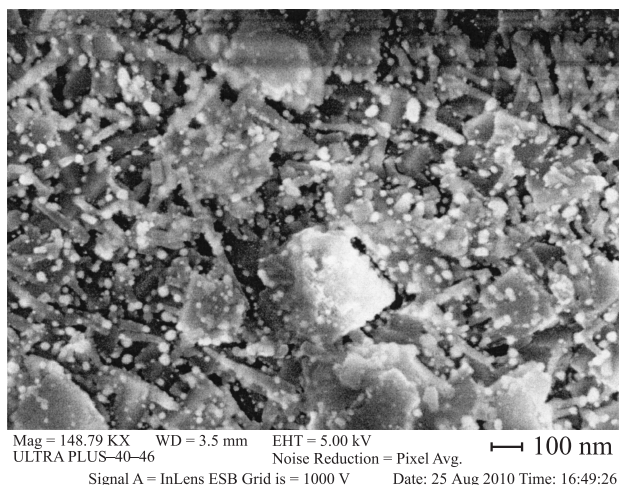


Рис. 1. Микрофотография поверхности композиционной пленки LiF, содержащей НЧ золота.

имущественных оптических и технологических характеристик. В частности, невысокая температура плавления LiF ($T_m = 1140$ К) позволяет использовать относительно простые методы создания тонких пленок из этого материала, например путем термического испарения. На основе LiF методом электронной литографии могут быть изготовлены планарные волноводы [5]. Матрица LiF, содержащая центры окраски, является перспективной активной средой для создания лазеров [6].

В данной работе приведены впервые полученные результаты изучения оптических характеристик пленки LiF, содержащей наноразмерные частицы золота. Композиционные тонкие пленки формировались на поверхности подложки натриево-кальциевого силикатного стекла, предварительно подвергнутой очистке стандартным химическим методом. Подложка помещалась в изолированный объем вакуумного поста ВУП-5. Формирование пленок проводилось при остаточном давлении вакуума $(2-4) \cdot 10^{-3}$ Па и температуре подложки 590 К. Потоки частиц LiF и Au в направлении подложки, находящейся на расстоянии 20 см от источника, создавались путем термического испарения навесок порошка LiF — 200 mg и Au — 40 mg.

Структура полученной композиционной пленки анализировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Ultra Plus. На рис. 1 приведена микрофотография поверхности образца, из которой видно, что пленка представляет собой поликристаллическую структуру с широким диапазоном размеров микрокристаллитов LiF различной формы. В кристаллитах LiF регистрируются поглощающие (металлические) частицы, как правило сферической формы.

С помощью дифрактометра Shimadzu Maxima XRD 7000 с фокусировкой по Брэггу–Брентано с трубкой с медным анодом и монохроматором на дифрагированном пучке были зарегистрированы дифракционные пики, соответствующие рефлексам от плоскостей (111) и (100) для LiF и (111) для Au. По контуру этих пиков оценивался средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), соответствующий размерам различных фаз, составляющих композиционную пленку. Для этого использовался метод аппроксимации контуров дифракционных пиков функцией Фойгта (метод интегральной ширины [7]). При этом контуры пиков определенных фаз выделялись из наложенных линий, соответствующих дифракционным отражениям от решеток LiF и Au, и учитывалось, что каждая дифракционная линия состоит из $K\alpha_1 - \alpha_2$ дублета. Анализ положения и формы контуров линий показал, что в исследуемой композиционной пленке параметр ячейки кристаллической решетки золота составляет 4.021 Å, что несколько меньше, чем в объемном металле: 4.079 Å. Рассчитанные средние размеры ОКР по дифракционным рефлексам от плоскости (111) составляют 17 nm для золота и 170 nm для LiF при ошибке определения размеров порядка 30%.

Отсутствие дифракционного пика, соответствующего отражению от плоскостей (100), для золота может свидетельствовать о том, что НЧ, присутствующие в пленке LiF, обладают преимущественной ориентацией в плоскости (111), параллельной подложке. Средний размер ОКР LiF, рассчитанный по рефлексу (100), составляет 166 nm, т.е. близок к значению, полученному для рефлекса (111).

Оптический спектр поглощения образца, измеренный на двухлучевом спектрофотометре UV-3600 Shimadzu (рис. 2, *a*), показывает наличие выраженной полосы плазмонного поглощения НЧ золота с максимумом на $\lambda_m = 534$ nm. Расчетные спектры экстинкции сферических НЧ золота различного диаметра d , находящихся в матрице LiF, приведены на рис. 2, *b*. Данные спектры находятся в качественном

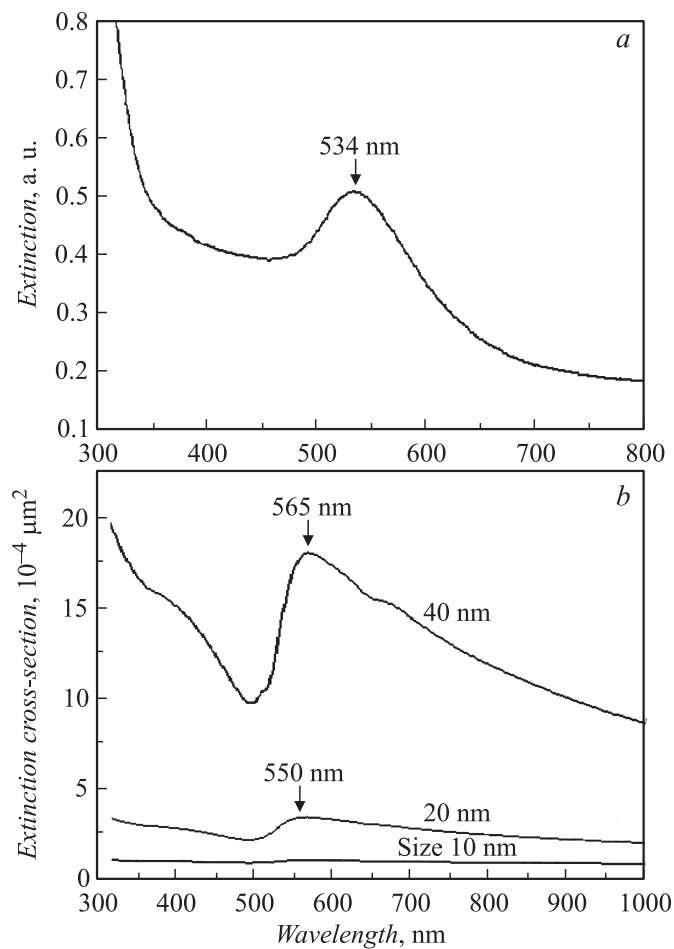


Рис. 2. Спектр поглощения полученной композитной пленки (а). Расчетные спектры экстинкции матрицы LiF, содержащей НЧ золота заданного размера (см. текст) (b).

согласии с экспериментальными. При достаточно больших размерах частиц (более 5 nm), в спектре отчетливо проявляется обусловленная плазмонным резонансом НЧ полоса поглощения. Положение макси-

мама полосы меняется, при увеличении размера НЧ, от $\lambda_m = 550$ nm при $d = 20$ nm до $\lambda_m = 565$ nm при $d = 40$ nm. Значения λ_m оказались близкими к положению максимума полосы поглощения, регистрируемого в экспериментальном спектре образца. Наблюдаемое различие может быть обусловлено разными значениями оптических констант матрицы монокристалла LiF, использованными в модельных расчетах, и исследуемой поликристаллической пленки LiF, а также разбросом НЧ по размерам в образце. Данные результаты позволяют заключить, что в композитном материале сформированы НЧ золота, размером порядка 20–40 nm. Нижняя оценка размеров НЧ, определяемая из расчетных оптических спектров, близка к среднему значению ОКР для частиц золота, полученных методом рентгеноструктурного анализа.

Измерение нелинейного поглощения композиционной пленки было проведено методом Z-сканирования одиночным световым пучком по схеме без ограничивающей дифрактограммы [8]. В качестве источника излучения использовался фемтосекундный лазер (Chameleon COHERENT), работающий на длине волны $\lambda_l = 780$ nm. Длительность лазерных импульсов составляла 150 fs при частоте следования 90 MHz. Нормализованное пропускание света, прошедшего через образец, измерялось в зависимости от его положения вдоль оси Z по отношению к фокальной плоскости линзы с фокусным расстоянием 250 mm. Максимальная интенсивность светового пучка в фокальной плоскости линзы сохранялась ниже порога оптического пробоя композиционной пленки, приводящего к необратимому изменению ее характеристик. Оптическая выходная средняя мощность используемого лазера варьировалась в диапазоне 100–400 mW. Зависимость нормализованного пропускания от координаты Z приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что при мощности лазера, превышающей 100 mW, в пленке наблюдается нелинейное насыщенное поглощение, которое возрастает с ростом прикладываемой мощности излучения. Причем нелегированная пленка LiF, т.е. без НЧ золота, таким нелинейным поглощением не обладает.

Нелинейное оптическое поглощение, показанное на рис. 3, сопоставимо с нелинейным эффектом, ранее наблюдавшимся в кристаллических матрицах разного типа, содержащими НЧ золота [9]. Однако при этом следует отметить, что в экспериментах [9] длина волны зондирующего лазерного излучения 532 nm была близка к положению максимума полосы плазмонного резонанса НЧ золота, лежащей для используемых матриц в интервале длин волн 500–540 nm, что обу-

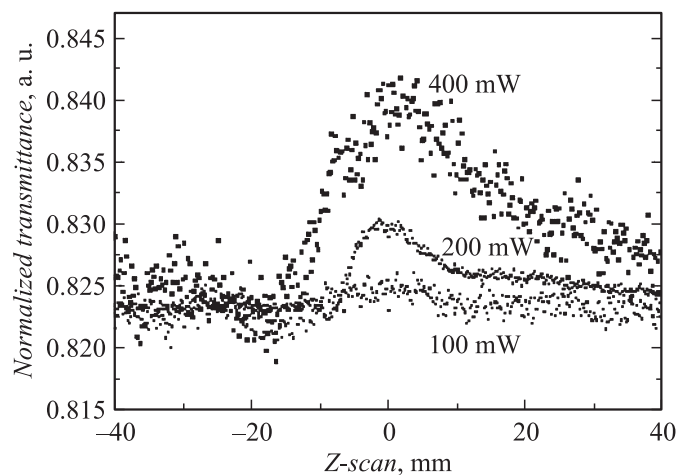


Рис. 3. Зависимость нормализованного пропускания композитной пленки в схеме Z-сканирования для различной мощности зондирующего лазерного излучения.

словливает достаточно интенсивное взаимодействие излучения лазера с НЧ. В то же время в настоящих экспериментах длина волны лазерного излучения λ_l лежит на длинноволновом крыле полосы плазмонного резонансного поглощения. Можно предполагать, что с приближением λ_l к положению максимума плазмонной полосы наблюдаемое нелинейное насыщенное поглощение будет усилено.

Таким образом, приведенные в работе результаты показывают, что синтезированный композиционный материал на основе поликристаллической пленки LiF, содержащей НЧ золота, проявляет требуемый для решения различных задач эффект насыщенного нелинейного оптического поглощения. Такие материалы могут найти применение в качестве устройств для синхронизации мод лазерного излучения, а также оптических ограничителей, функционирующих на фемтосекундных импульсах зондирующего лазерного излучения. Учитывая высокую технологичность использованного метода, а также отмеченные выше особенности LiF, можно сделать заключение о перспективности проведенных исследований для создания нового класса композитных оптических сред с нелинейными свойствами.

Данные исследования были выполнены при поддержке Российской программы ОФН РАН „Новые материалы и структуры“, а также частично поддержаны Немецкими научными фондами им. Александра фон Гумбольдта и DAAD. Работа выполнена при финансировании Министерства образования и науки РФ (программа „Научные и научно-педагогические кадры для инновационной России“ Госконтракты № П1433, № 02.740.11.0797).

Список литературы

- [1] *Sarychev A., Shalaev V.* Electrodynamics of metamaterials. New York: World Sci. Publ. 2007.
- [2] *Ballesteros J.M., Serna R., Solis J.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 2445–2451.
- [3] *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л.* и др. // *ФТТ.* 2003. Т. 45. С. 1292–1298.
- [4] *Stepanov A.L.* Ion-synthesis of silver nanoparticles and their optical properties. New York: Nova Sci. Publ. 2011.
- [5] *Monteali R.M., Marolo T., Montecchi M.* et al. // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 2010. V. 268. P. 2866–2869.
- [6] *Baldacchini G.* // *Journal of Luminescence.* 2002. V. 100. P. 333–343.
- [7] *Guinebretière René.* X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. Paris: ISTE Ltd, 2007.
- [8] *Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H.* et al. // *IEEE. J. Quant. Electr.* 1999. V. 26. P. 760–769.
- [9] *Ряснянский А.И., Palmant R., Debrus S.* et al. // *ФТТ.* 2009. Т. 51. В. 1. С. 52–56.