

# ИНДУЦИРОВАННОЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2011 г. А. В. Афанасьев<sup>\*</sup>; А. П. Александров<sup>\*</sup>, канд. физ.-мат. наук;  
А. Е. Мочалова<sup>\*\*</sup>, канд. хим. наук; Н. А. Агарева<sup>\*</sup>; Н. В. Сапогова<sup>\*</sup>;  
Л. А. Смирнова<sup>\*\*</sup>, доктор хим. наук; Н. М. Битюрин<sup>\*</sup>, доктор физ.-мат. наук

\* Институт прикладной физики РАН, г. Нижний Новгород

\*\* Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород

E-mail: ava@ufp.appl.sci-nnov.ru

Исследовано воздействие ультрафиолетового излучения на полимерные материалы, содержащие прекурсоры золота и гибридных органо-неорганических материалов на основе оксида титана. Показано, что изменения спектра поглощения в видимом диапазоне сопровождаются значительным изменением их линейных и нелинейных оптических свойств в инфракрасной области спектра. Для определения быстрой электронной кубической оптической восприимчивости в инфракрасной части спектра использовался метод двухволнового смешения фемтосекундных лазерных импульсов со спектральным разрешением. Найденные значения нелинейного показателя преломления в 100–300 раз превосходят значения для кварца. По дифракционной эффективности тонких дифракционных решеток, сформированных под воздействием ультрафиолета, определено изменение линейного показателя преломления на уровне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$ .

**Ключевые слова:** кубическая оптическая восприимчивость, золотые наночастицы, гибридные материалы, оксид титана, дифракционные решетки.

Коды OCIS: 190.4710, 190.4223, 050.5080, 050.1950, 220.4000

Поступила в редакцию 18.02.2011

## Введение

Наноструктурирование материалов приводит к существенному изменению их физических и химических свойств и является основой многочисленных современных нанотехнологий [1]. В работах [2, 3] показано, что при ультрафиолетовом (УФ) облучении полимерных пленок, содержащих прекурсоры золота, с последующим отжигом в материале возникают наночастицы золота, что приводит к появлению полосы плазмонного резонанса в оптической области спектра [4].

При УФ облучении органо-неорганических гибридных материалов на основе оксида титана [5, 6] образуются  $Ti^{3+}$ -центры, которые имеют характерную полосу поглощения в оптическом диапазоне.

В настоящем сообщении показано, что в этих материалах изменение оптических спектров приводит к существенному изменению

линейных и нелинейных оптических свойств в диапазоне длин волн около 1,5 мкм. Это связано с тем, что в силу наличия большого количества подвижных электронов эти модифицированные среды обладают значительными нелинейно-оптическими характеристиками, которые обеспечиваются быстрым электронным механизмом нелинейности. Определение нелинейных оптических коэффициентов среды проведено при помощи высокочувствительных методов определения кубической оптической восприимчивости, основанных на взаимодействии в среде фемтосекундных лазерных импульсов эрбиевого лазера в диапазоне длин волн 1550–1600 нм. Метод двухволнового смешения со спектральным разрешением основан на анализе изменений спектральной компоненты тестирующего импульса, обусловленных фазовой кросс-модуляцией. Анализ изменений структуры тестового пучка при изменении интенсивностей взаимодействующих волн за

счет перемещения образца вдоль фокальной области лежит в основе применяемого метода  $z$ -сканирования. Изменение задержки между взаимодействующими импульсами позволяет определять времена протекания процессов в исследуемой области, а также проверить влияние медленных механизмов нелинейности.

Выявление наведенного показателя преломления проводилось путем исследования дифракции Рамана–Ната на записанных структурах. Полученные посредством облучения пленок через приложенную или спроектированную маску дифракционные решетки использовались в серии экспериментов с применением лазеров видимого и инфракрасного диапазонов. По полученным дифракционным эффективностям преобразования света в различные порядки были определены параметры решетки и вычислено значение наведенного показателя преломления в материале. Результаты измерений показывают хорошее качество тестируемых решеток. Дополнительно исследовались объемные структуры, приводящие к сложной трансформации лазерного пучка.

Таким образом, в работе продемонстрировано существенное УФ-индуцированное изменение линейных и нелинейных оптических свойств материалов в инфракрасном диапазоне (1550–1600 нм) длин волн, что может быть перспективным для использования в приборах фотоники.

### Исследуемые материалы

Исследуемые образцы с золотыми наночастицами представляли собой тонкие пленки на основе полиметилметакрилата с характерной толщиной 15–50 мкм, полученные методом полива. Массовая доля золота в полимерной композиции составляла от 1 до 6 процентов. Облучение ультрафиолетом исходных пленок, содержащих  $\text{HAuCl}_4$ , с последующим отжигом при температуре 60–80 °C, приводит к формированию наночастиц золота в объеме ПММА [2, 3]. На приведенных спектрах поглощения пленок полиметилметакрилата на разных стадиях обработки образца (рис. 1) видно, что в результате термической обработки происходит появление характерной полосы поглощения, соответствующей плазмонному резонансу в наночастицах золота определенного размера [4]. По положению максимума было определено, что средний диаметр сформировавшихся в полимерной матрице наночастиц составляет

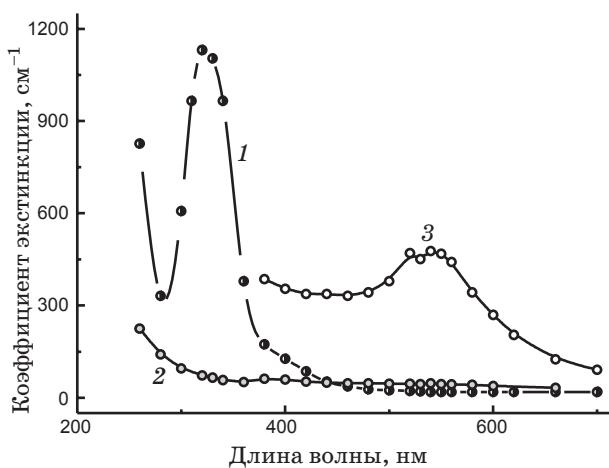


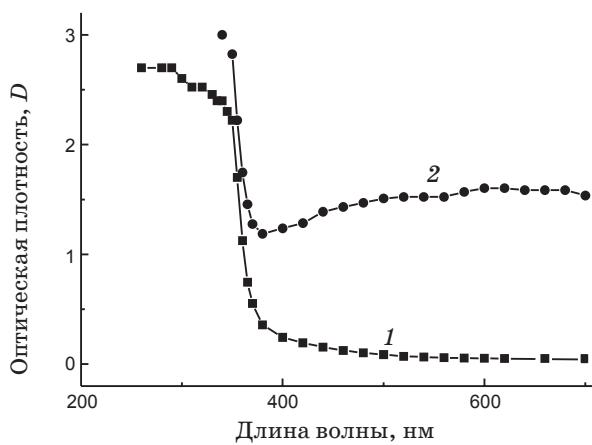
Рис. 1. Спектры поглощения пленок полиметилметакрилата на разных стадиях приготовления образца. 1 – стадии исходной композиции, 2 – стадии облучения ультрафиолетовой лампой, 3 – стадии термической обработки образца.

около 50 нм. Нами были проведены исследования получившихся частиц в приповерхностном слое при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL. С учетом размера сканирующего пучка и особенностей рассеяния электронов за счет накапливающегося поверхностного заряда по измерениям был сделан вывод, что диаметр имеющихся крупных частиц не превосходит 80 нм, что согласуется с представленным выше результатом.

Размер наночастиц обеспечивает масштаб делокализации электронов, сопоставимый с размерами молекул лучших органических нелинейно-оптических материалов. Это обеспечивает большой наведенный дипольный момент, отвечающий в итоге за нелинейно-оптические свойства.

Органо-неорганические гибридные материалы на основе  $\text{TiO}_2$ -гелей [5, 6] демонстрируют высокую фоточувствительность на длине волны третьей гармоники Nd:YAG-лазера [7]. Облучение на этой длине волны приводит к формированию  $\text{Ti}^{3+}$ -центров. При таком процессе образец становится практически непрозрачным в видимом диапазоне длин волн, что продемонстрировано на рис. 2, однако в ИК области спектра поглощение меняется незначительно. Толщина образцов не превосходила 0,5 мм.

Для изготовления дифракционных решеток при определении наведенного линейного показателя преломления использовали специально



**Рис. 2.** Спектры поглощения для гибридных материалов на основе оксида титана. 1 – до ультрафиолетового облучения, 2 – после ультрафиолетового облучения.

подготовленные методом центрифугирования слои материалов с толщинами, составляющими несколько микрон.

Высокие пороги оптического разрушения материалов, возможность локализации с субмикронной точностью и стабильность исследуемых комплексов выгодно выделяют их на фоне других перспективных органических материалов. Получаемые структуры в объеме защищены от поверхностного повреждения. При этом материал образцов легко обрабатывается, является прозрачным для различных оптических диапазонов, в том числе на длинах волн, используемых в волоконных линиях связи, что делает возможным их практическое применение.

### Определение наведенной кубической оптической восприимчивости

Применение фемтосекундных лазерных импульсов позволяет непосредственно выделить вклад в оптическую нелинейность механизма быстрой электронной нелинейности. Идея выделения быстрой кубической нелинейности состоит в том, чтобы в различных условиях эксперимента все нелинейности, кроме электронной, проявляли себя идентично. Отсюда возникает метод, при котором импульс накачки, возмущающий среду, и пробный импульс, служащий для анализа произошедших изменений, задержаны друг относительно друга на интервал времени от нескольких фемтосекунд

до пикосекунд. При этом действие большинства механизмов оптической нелинейности (керровской, ориентационной, тепловой и других) не зависит от величины задержки, а все отличие изменений в среде обусловлено только процессами, протекающими за фемтосекундные времена. Описанный далее метод двухвольнового смешения со спектральным разрешением впервые описан в работе [8] и основан на анализе изменения спектра, связанного с нелинейным набегом фазы и нелинейным поглощением, для пробного импульса в зависимости от времени задержки импульса накачки. Таким образом, фазы накачки и пробного импульса меняются при прохождении через нелинейную среду за счет фазовых самомодуляции и кросомодуляции. При этом можно выделить контрастные изменения фазы, а следовательно, и спектральных компонент, пробного импульса в присутствии накачки и в ее отсутствие. Для анализа целесообразно выбирать импульс меньшей интенсивности, поскольку для пробного импульса за счет соотношения интенсивностей фаза и спектр меняются при варьировании задержки между импульсами более заметно, чем для накачки.

Для описания взаимодействия двух импульсов длительностью 100 фс на длине волны около 1550 нм учитывались следующие эффекты: фазовая самомодуляция волны большей интенсивности, фазовая кросомодуляция волны меньшей интенсивности, линейное и двухфотонное поглощение в среде, исходное наличие фазовой модуляции падающих импульсов. При этом пренебрегали дисперсией групповой скорости в нелинейной среде, что может быть оправдано, во-первых, малыми коэффициентами дисперсии в инфракрасном диапазоне, а во-вторых, малой толщиной нелинейной среды. Также пренебрегалось изменением по-перечной компоненты волнового вектора, поскольку взаимодействие импульсов рассматривается в тонком слое центра фокальной перетяжки лазерных пучков. В ходе эксперимента образец остается неподвижным относительно области пересечения лазерных пучков, а возникающие набеги фазы, как будет показано в дальнейшем, очень малы, что позволяет пренебречь и самофокусировкой. Поэтому распределение интенсивности учитывалось лишь как эффективный сомножитель при вычислении нелинейно-оптических коэффициентов.

Таким образом, уравнения для интенсивности и фазы для анализа взаимодействия двух

импульсов при прохождении лазерного излучения через слой нелинейно-оптической среды можно записать в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial I_{pu}}{\partial z} + \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial I_{pu}}{\partial t} = -(\alpha + \beta I_{pu})I_{pu}, \\ \frac{\partial \Phi_{pu}}{\partial z} + \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial \Phi_{pu}}{\partial t} = k\gamma I_{pu}, \\ \frac{\partial I_p}{\partial z} + \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial I_p}{\partial t} = -(\alpha + 2\beta I_{pu})I_p, \\ \frac{\partial \Phi_p}{\partial z} + \frac{1}{u} \cdot \frac{\partial \Phi_p}{\partial t} = 2k\gamma I_{pu}. \end{array} \right. \quad (1)$$

Индексы  $p$  и  $pu$  соответствуют пробному импульсу и импульсу накачки соответственно,  $u=c/n$ ,  $\gamma = 4\pi n_2/cn$  – коэффициент, пропорциональный нелинейному показателю преломления,  $\alpha$  – линейное поглощение,  $\beta$  – нелинейное двухфотонное поглощение в среде [8].

Полное решение системы уравнений может быть найдено в приближении медленно меняющихся амплитуд при помощи перехода в сопутствующую систему координат, что позволяет найти формулы пересчета фаз и амплитуд пробной и сильной волн при взаимодействии.

Предположение слабой нелинейности приводит к незначительному нелинейному набегу фаз, составляющему порядка 0,01 радиан. Для сопоставления изменений спектральной компоненты на фиксированной заранее выбранной отстройке  $\delta$  от центральной частоты в зависимости от задержки между импульсами  $\tau$  найдем относительное изменение величины спектральной компоненты  $\Delta T/T$ :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{|E_p(\delta, \tau)|^2 - |E_p(\delta, \tau = \infty)|^2}{|E_p(\delta, \tau = \infty)|^2}. \quad (2)$$

Эта характеристика определяется непосредственно в эксперименте.

Рассмотрим импульсы с гауссовой огибающей во времени, длительность импульса составляет  $t_0$ . Тогда теоретическая зависимость относительного изменения спектральной компоненты тестирующего импульса примет вид:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \exp\left(-\frac{2\tau^2}{3t_0^2}\right) \exp\left(\frac{\delta^2 t_0^2}{6}\right) \times \left(2\Delta\Phi \sin\left(\frac{2\delta\tau}{3}\right) - q \cos\left(\frac{2\delta\tau}{3}\right)\right), \quad (3)$$

где  $\Delta\Phi = k\gamma I_{pu}L$  – нелинейный набег фазы, а  $q = \beta I_{pu}L$  – параметр, связанный с двухфотонным поглощением.

Как следует из формулы (3), при одних и тех же значениях кубической оптической восприимчивости, которым соответствуют  $\Delta\Phi$  и  $q$ , можно получить существенно большее измеряемое значение относительного изменения спектральной компоненты за счет увеличения частотной отстройки  $\delta$ . Но вместе с тем с этой отстройкой, начиная с определенного момента, начинают быстро расти случайные шумы, присутствующие в лазерной системе, а также сильнее сказываются сторонние помехи. Исходя из этого, далее будет описан выбор наилучшего спектрального диапазона для проведения измерений.

Разделение вкладов в изменение спектральных компонент может быть легко реализовано за счет свойств функций, входящих в зависимость  $\Delta T/T$  от относительной задержки между сильным импульсом накачки и слабым тестирующим импульсом. Для нахождения действительной части нелинейности необходимо выделить нечетную часть функции, а для нахождения мнимой части нелинейности необходимо анализировать четную часть зависимости.

Вклад тепловой нелинейности не вносит существенных поправок в силу целого ряда причин. Сформированная дополнительная дефокусирующая линза за счет теплового расширения материала и зависимости показателя преломления от температуры является квазистационарной в силу постоянной большой частоты следования импульсов (28 МГц). Кроме того, метод двухвольнового смешения со спектральным разрешением выявляет нелинейный отклик на контрасте относительного изменения спектральной компоненты пробного импульса в присутствии импульса накачки или при задержке, при которой не происходит перекрытия импульсов, но которая существенно меньше, чем время между импульсами. Тепловое воздействие на среду таких пар импульсов представляется абсолютно идентичным. В качестве обобщения можно сделать вывод, что в ходе такого взаимодействия лазерных импульсов сказываются лишь те нелинейности, времена установления которых менее времени задержки между импульсом накачки и пробным импульсом. Временное разрешение метода составляет около 100 фс. Такие времена имеет лишь электронная оптическая нелинейность. То есть после измерений можно с уверенностью выделить требуемый вклад нужного механизма оптической нели-

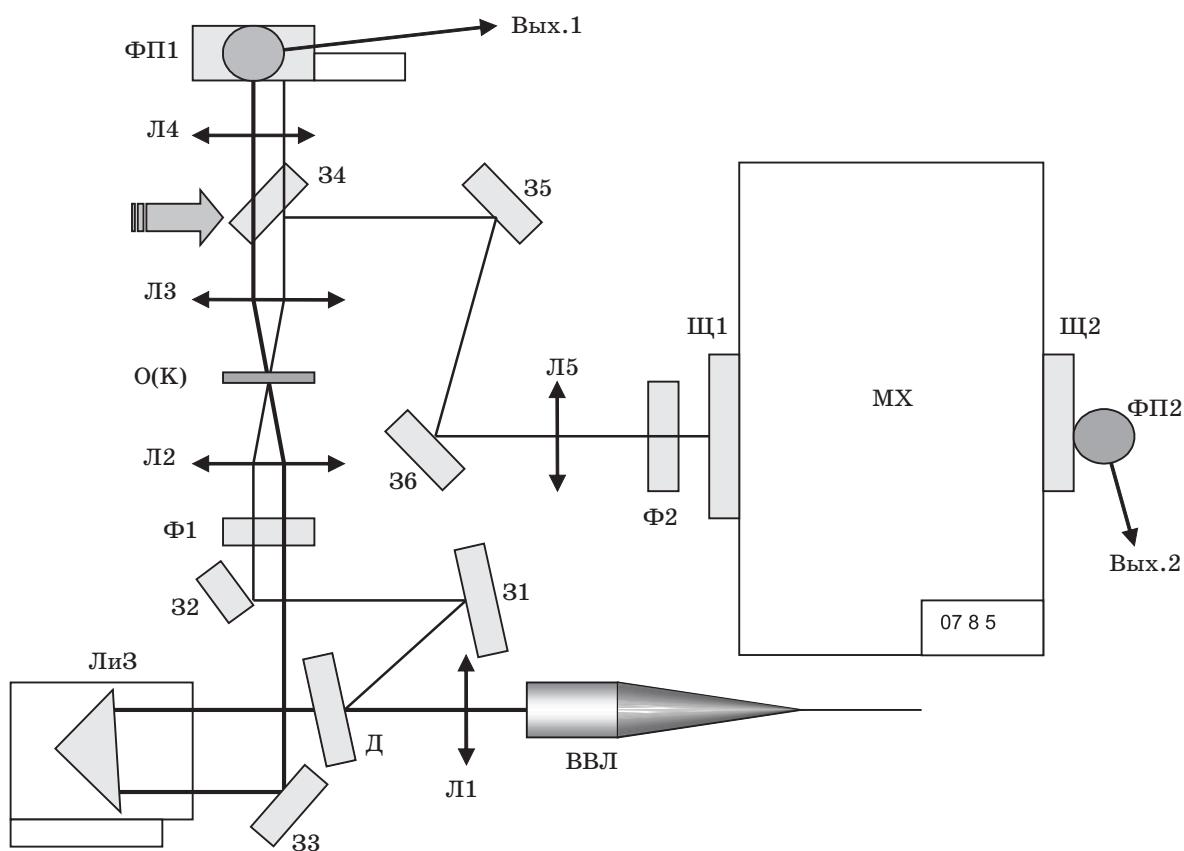
нейности, связанного не с внешними факторами, а со свойствами самой среды.

Обратимся к экспериментальной реализации метода двухволнового смешения со спектральным разрешением. Имеющийся в нашем распоряжении фемтосекундный лазер имеет недостаточно высокую интенсивность, чтобы проводить измерения без фокусировки луча в образец. Длина фокальной перетяжки и особенности метода диктуют ограничения на толщину исследуемых образцов, которая не должна превосходить 1 мм, что согласуется с представленным выше описанием исследуемых материалов.

Приведем краткое описание назначения элементов и функционирования установки для проведения измерений кубической оптической восприимчивости методом двухволнового смешения со спектральным разрешением. Схема экспериментальной установки на основе во-

локонного эрбииевого лазера представлена на рис. 3. Установка состоит из четырех блоков, отличающихся своим функциональным назначением.

Блок волоконного лазера включает в себя сам волоконный эрбииевый лазер, генерирующий на центральной длине волны 1570 нм импульсы длительностью 100 фс, следующие с частотой повторения 28 МГц. Средняя выходная мощность лазера 100 мВт. По оптическому волокну излучение подается к установке, где после выхода при помощи линзы Л1, выступающей в качестве коллиматора, формируется лазерный пучок диаметром 2 мм. С делителя Д начинается второй блок, в котором происходит разделение пучка на два пучка неравной энергетики. Делитель Д представляет собой зеркало, имеющее на длине волны 1570 нм коэффициент отражения 10%. Таким образом, формируются сильный пучок (или пучок накач-



**Рис. 3.** Оптическая схема установки для определения кубической оптической восприимчивости методом двухволнового смешения со спектральным разрешением. ВВЛ – волоконный выход эрбииевого лазера, Л1 – коллимационная линза, Д – делитель пучка, ЛиЗ – линия задержки с микрометрическим винтом, 31–36 – зеркала с высоким коэффициентом отражения, Ф1–Ф2 – светофильтры, Л2–Л5 – линзы, ФП1, ФП2 – фотоприемники (диоды ФД24 и РД1180), ФП1 – волоконный вход в спектрометр S150A, О(К) – исследуемый образец или кристалл ВВО при настройке, МХ – монохроматор МДР12 с входной (Ш1) и выходной (Ш2) щелями.

ки) и слабый пучок (сигнальный или пробный), отличающиеся по мощности в 8 раз. Пучок накачки проходит через линию задержки, обеспечивающую точность взаимного следования импульсов до 7 фс, что позволяет изменять порядок следования импульсов при дальнейшем прохождении схемы, а также регулировать временной интервал следования между ними, в том числе и совмещать во времени импульсы обоих пучков. Фильтр Ф1 отсекает остаточное излучение на длине волны накачки лазера (980 нм). Третий блок служит для повышения интенсивности в области взаимодействия пучков, это достигается при помощи конфокальной системы линз с фокусным расстоянием 4 см, обеспечивающим пересечение пучков в перетяжке диаметром 30 мкм, где в случае помещения туда нелинейной среды происходит взаимодействие пучков. После выхода излучения из образца через вторую линзу в конфокальной схеме происходит снова формирование двух пучков, которые поступают в схему регистрации. Для определения спектральных изменений, произошедших за счет фазовой кросс-модуляции в пробном пучке, используется схема на основе монохроматора МДР-12. На выходе монохроматора установлен экранированный от помех фотодиод PD1180, регистрирующий излучение в инфракрасном диапазоне. Сигнал с фотодиода (Вых. 2) поступает на осциллограф или вольтметр. Для определения энергетических характеристик используются такие же фотодиоды, установленные в качестве фотоприемника ФП1, откалиброванные при помощи измерителя мощности ИМО-2. Для настройки качественного пространственного совмещения пучков используется метод генерации второй гармоники лазерного излучения в кристалле ВВО. Излучение на длине волны 785 нм регистрируется при помощи фотодиода ФД-24. Наилучшее перекрытие пучков определяется по максимуму генерации второй гармоники точно посередине между пучками (неколлинеарная генерация второй гармоники).

Анализ временных и спектральных характеристик лазерного излучения показал хорошее качество генерируемых импульсов для использования в теоретическом обосновании метода гауссовой формы импульса. Для наиболее качественного проведения эксперимента требовалось выделить наиболее стабильную область спектра генерации лазера, которая при этом достаточно далеко отстояла бы от центральной

длины волны. По многочисленным наблюдениям этим условиям наилучшим образом удовлетворили длины волн в окрестностях 1525 и 1610 нм.

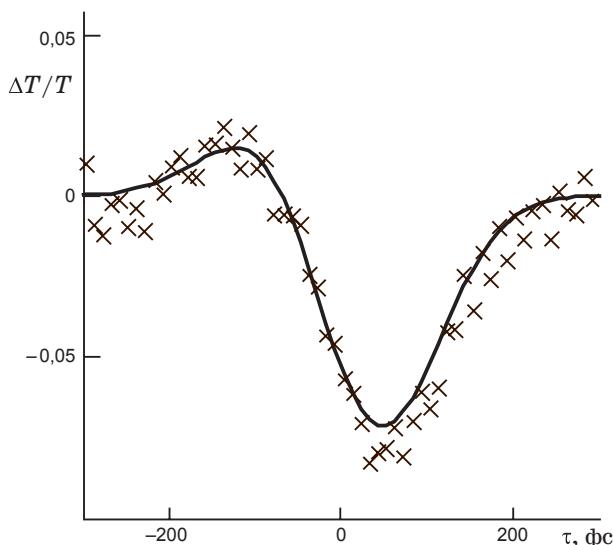
Полные возможности экспериментальной установки не исчерпываются описанным выше методом определения кубической оптической восприимчивости. При имеющейся конфигурации возможны: определение линейного поглощения образцов в спектральном диапазоне лазера, спектроскопия с временным разрешением методом сигнал-накачка, а также выявление нелокальных эффектов в образце с пространственным разрешением до 30 мкм. При модификации схемы по типу взаимодействия импульсов в коллинеарную схему дополнительно возможно определение мнимой части кубической оптической восприимчивости (двухфотонного поглощения) образцов методом полноапертурного двухволнового  $z$ -сканирования. Из-за меньшей чувствительности метода  $z$ -сканирования детектировать действительную часть кубической оптической восприимчивости на фоне шумов не удалось.

Относительное изменение спектральной компоненты тестирующего импульса в методе двухволнового смешения со спектральным разрешением в зависимости от задержки от импульса накачки на длине волны 1526 нм и аппроксимационная кривая представлены на рис. 4. Для получения меньшего разброса экспериментальных данных было проведено усреднение по 5 значениям, непосредственно полученным в эксперименте.

Чувствительность схемы определения нелинейного показателя преломления и двухфотонного поглощения в образце, достигнутая в ходе измерений, составила для нелинейного показателя преломления  $\Delta n_2 = 2 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт, для двухфотонного поглощения —  $\Delta\beta = 10^{-9}$  см/Вт.

Дальнейшее повышение чувствительности метода возможно путем усреднения существенно большего количества экспериментальных данных, что позволяет улучшить оба параметра примерно на порядок. Однако подобный набор статистики оказывается длительным по времени и, как оказалось в дальнейшем, не требуется для проведения наших исследований. Выбор такой точности диктуется тем, что не требуется сильное превышение точности над статистическим разбросом этих параметров у нескольких идентичных образцов.

По полученным экспериментальным кривым были найдены нелинейно-оптические ко-



**Рис. 4.** Экспериментальные данные, полученные методом двухволнового смешения со спектральным разрешением, и теоретическая аппроксимация относительного изменения спектральной компоненты тестирующего импульса в зависимости от задержки между импульсом накачки и тестирующим импульсом на длине волны 1526 нм.

эффективности для образцов на основе ПММА с золотыми наночастицами, составляющими по массе около 5%. Значение нелинейного показателя преломления составило  $n_2 = -1,3 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{Вт}$ , что в 300 раз больше нелинейности кварца и всего в 2 раза меньше нелинейности халькогенидного стекла AsSe. Величина двухфотонного поглощения для этих образцов составила  $\beta = 8 \times 10^{-9} \text{ см}/\text{Вт}$ . Проведенные измерения методом полноапертурного  $z$ -сканирования зафиксировали величину двухфотонного поглощения на уровне  $\beta = 1,5 \times 10^{-8} \text{ см}/\text{Вт}$  с достаточно большой ошибкой метода измерения, превосходящей  $5 \times 10^{-9} \text{ см}/\text{Вт}$ .

Нелинейно-оптические свойства гибридных материалов на основе оксида титана с высокой концентрацией  $\text{Ti}^{3+}$  центров характеризуются нелинейным показателем преломления на уровне  $n_2 = -5 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ , что в 100 раз больше нелинейности кварца и в 6 раз меньше нелинейности халькогенидного стекла AsSe, и двухфотонным поглощением  $\beta = 3 \times 10^{-9} \text{ см}/\text{Вт}$ . По линейному поглощению на длине волны 600 нм, равному  $25 \text{ см}^{-1}$ , можно оценить концентрацию  $\text{Ti}^{3+}$  центров, которая составляет  $2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Исходя из это-

го величины  $n_2$  и  $\beta$ , приходящиеся на одну частицу в кубическом сантиметре, равны  $-2,5 \times 10^{-33} \text{ см}^5/\text{Вт}$  и  $1,5 \times 10^{-28} \text{ см}^4/\text{Вт}$  соответственно. Или в пересчете на один фотон на длине волны 1,55 мкм составляют  $-3,2 \times 10^{-52} \text{ см}^5$  и  $1,9 \times 10^{-47} \text{ см}^4 \text{ с}$ .

Проведенные исследования кубической оптической восприимчивости на стадиях подготовления образцов показали при используемых чувствительностях метода практически полное отсутствие нелинейности. Нелинейный показатель преломления и двухфотонное поглощение составили  $|n_2| < 2 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$  и  $\beta < 10^{-9} \text{ см}/\text{Вт}$  как для полимерных материалов, в которых в дальнейшем были получены золотые наночастицы, так и для гибридных материалов на основе оксида титана до облучения. Таким образом имеется сильный контраст оптических нелинейных свойств в облученных и необлученных частях образцов.

Иных механизмов оптической нелинейности (например, ориентационного, связанного с возможным ограниченным переупорядочиванием органических молекул полимерной матрицы по ориентациям) выявлено не было. Были сделаны специальные эксперименты, нацеленные на обнаружение кубической оптической восприимчивости с временами установления до 100 пикосекунд, не приведшие к обнаружению нелинейного показателя преломления и двухфотонного поглощения в пределах указанной выше погрешности.

Было проконтролировано отсутствие сильной оптической нелинейности порядка более высокого, чем третий. Для этого путем изменения интенсивности воздействующего излучения изучалось изменение данных эксперимента в методе двухволнового смешения со спектральным разрешением. В пределах погрешности не было выявлено зависимости компонент кубической оптической восприимчивости от интенсивности лазерного излучения.

### Определение изменения линейного показателя преломления

Для определения малых по величине изменений линейного показателя преломления в образцах органо-неорганических гибридных материалов на основе оксида титана и полимерных материалов с золотыми нанокластерами в работе анализируется эффективность записанных в пленках дифракционных решеток. Предполагается, что в таких решетках основ-

ным механизмом, отвечающим за дифракцию в ИК диапазоне длин волн, является разный фазовый набег проходящего через образец лазерного излучения в модифицированной и немодифицированной областях. Запись решеток производилась двумя способами. В первом случае (рис. 5) образец облучался ультрафиолетом через шаблон, представляющий собой металлическую решетку с периодом 8 или 20 мкм. Микрофотографии таких записанных решеток представлены на рис. 6. Важно отметить, что при создании решеток данным способом требуется избегать контакта шаблона с поверхностью образца, иначе возникает рельефная решетка, не позволяющая определять малые отклонения показателя преломления. Для создания решеток с другими масштабами в тонких образцах использовался проекционный метод, в котором решетка через систему линз воспроизводилась в плоскости образца.

Для определения типа дифракции в случае проходящего света требуется сопоставить имеющиеся масштабы, в частности, важно, как соотносятся между собой период решетки  $\Lambda$ , длина волны используемого излучения  $\lambda$ , толщина решетки  $d$  и показатель преломления  $n$ . Для всех проводимых измерений оказалось, что

$$Q = \frac{2\pi d \lambda}{n \Lambda^2} < 0,1. \quad (4)$$

Таким образом, параметр  $Q$  соответствует тонкой фазовой дифракционной решетке. Как будет показано далее, амплитудной модуляции света в ИК диапазоне оказывается недостаточно для полученных значений эффективности преобразования излучения в  $\pm 1$  порядки, следовательно, наблюдаемая дифракция Рамана–Ната обеспечивается за счет различных фазовых набегов в толще решетки.

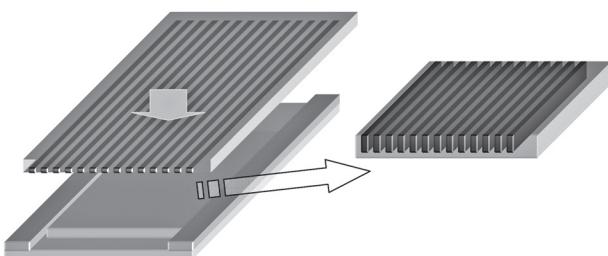


Рис. 5. Схема формирования дифракционной решетки при помощи ультрафиолетового облучения.

Толщина решетки однородна по большой области плоскости, тогда исходя из эффективности решетки можно определить изменение показателя преломления. В приближении небольшой эффективности  $\eta$  перераспределения излучения в  $\pm 1$  порядки дифракции можно записать:

$$\frac{I_1}{I_p} = \eta = \left( \frac{2}{\pi} \right)^2 \sin^2 \left( \frac{\pi^2 \Delta n d}{2\lambda} \right). \quad (5)$$

Из этой формулы следует выражение для изменения показателя преломления:

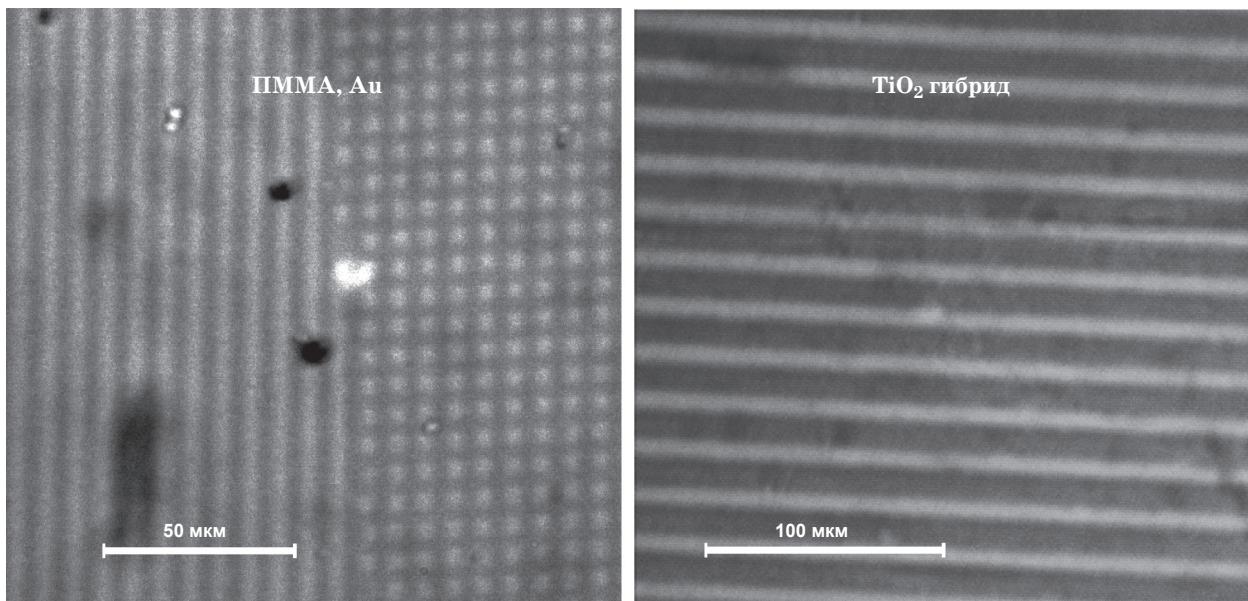
$$\Delta n = \frac{2\lambda}{\pi^2 d} \arcsin \left( \frac{\pi}{2} \sqrt{\eta} \right). \quad (6)$$

Для наблюдения дифракции в записанных решетках были собраны экспериментальные установки, источниками излучения в которых служили инфракрасный лазерный диод, волоконный эрбьевый лазер, а для контроля образцов применялись лазерные диоды видимого диапазона, работающие на длинах волн 670 нм и 532 нм. Для проверки отсутствия возникающего на поверхности рельефа использовался сигнал в отраженном свете.

Дифракционные решетки из полимерных материалов, содержащие золотые наночастицы, продемонстрировали наилучшую эффективность на уровне 1,8%, что соответствует изменению показателя преломления  $4 \times 10^{-5}$ . Достигнутая эффективность дифракционных решеток из гибридных материалов на основе оксида титана составила 1,5%, при этом изменение показателя преломления оказалось равным  $7 \times 10^{-5}$ . По вычисленной из линейного поглощения на длине волны 600 нм концентрации  $Ti^{3+}$  центров, составившей  $4,4 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , величина изменения показателя преломления на 1 центр составила  $1,6 \times 10^{-24}$ .

По имеющимся данным слабого поглощения в инфракрасном диапазоне длин волн была вычислена максимальная эффективность преобразования излучения в первые максимумы, которая оказалась менее 0,3%, что при измеренных эффективностях на уровне 1,5–2% доказывает преобладание дифракции из-за периодического пространственного изменения показателя преломления.

Для проверки возможности одновременной записи нескольких решеток в одном образце были записаны 2 решетки в перпендикулярных направлениях (рис. 6). Дифракция видимого света показала высокое качество записанной структуры.



**Рис. 6.** Микрофотографии полученных дифракционных решеток.

### Выводы

На базе теоретического обоснования создана экспериментальная установка для определения кубической оптической восприимчивости в ИК диапазоне методами двухвольнового смешения со спектральным разрешением и полноапертурного  $z$ -сканирования. Исходя из имеющегося оборудования выбраны необходимые параметры для обеспечения наилучшей чувствительности и стабильности результатов.

Показано, что в модифицированных образцах органо-неорганических гибридных материалов на основе оксида титана и полимерных материалов с формирующими золотыми нанокластерами появляется исходно отсутствовавшая кубическая оптическая восприимчивость, в 100–300 раз превышающая значения нели-

нейности для кварца. Характерное время активации быстрой электронной нелинейности не превосходит 100 фс.

Продемонстрировано создание дифракционных решеток с помощью УФ облучения, работающих на похождение в инфракрасном диапазоне и обеспечивающих эффективность дифракции Рамана–Ната на уровне 1,5–2%, что соответствует изменению показателя преломления на  $10^{-5}$ – $10^{-4}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00665-а), программы Президиума РАН “Сверхсильные световые поля и их приложения”, федеральных целевых программ Министерства образования и науки РФ “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (ГК 16.740.11.0018 от 01.09.2010 и ГК П560 от 17.05.2010).

\* \* \* \* \*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Битюрин Н.М. Формированиеnanoструктур на поверхности и в объеме твердых тел с помощью лазерного излучения // Квант. электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 955–965.
2. Alexandrov A., Smirnova L., Yakimovich N., Sapogova N., Soustov L., Kirsanov A., Bityurin N. UV-initiated growth of gold nanoparticles in PMMA matrix // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 248. P. 181–184.
3. Смирнова Л.А., Александров А.П., Якимович Н.О., Сапогова Н.В., Кирсанов А.В., Соустов Л.В., Битюрин Н.М. УФ-индуцированное формирование наноразмерных частиц золота в полиметилметакрилатной матрице // Доклады Академии наук. 2005. Т. 400. № 6. С. 779–781.
4. Link S., El-Sayed M.A. Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. № 40. P. 8410–8426.

5. Kameneva O., Kuznestov A., Smirnova L.A., Rozes L., Sanchez C., Alexandrov A., Bityurin N., Marteau Ph., Kanaev A. New photoactive organic-inorganic materials based on titanium-oxo-PHEMA nanocomposites exhibiting mixed valence properties // J. Mat. Chem. 2005. V. 15. P. 3380–3383.
6. Каменева О.В., Кузнецов А.И., Смирнова Л.А., Розес Л., Санчес К., Канаев А., Александров А.П., Битюрин Н.М. Новые гибридные органо-неорганические материалы на основе полититаноксидного геля с эффективным УФ-индуцированным разделением зарядов // Доклады Академии наук. 2006. Т. 407. № 1. С. 29–31.
7. Kuznetsov A.I., Kameneva O., Bityurin N., Rozes L., Sanchez C., Kanaev A. Laser-induced photopatterning of organic-inorganic TiO<sub>2</sub> based hybrid materials with tunable interfacial electron transfer // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 1248–1257.
8. Kang I., Krauss T., Wise F. Sensitive measurements of nonlinear refraction and two-photon absorption by spectrally resolved two-beam coupling // Opt. Lett. 1997. V. 15. № 14. P. 1077–1079.