

УДК 535.241.13:621.373.826

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛСТЫХ КОМПОЗИТНЫХ СРЕД С НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ.

I. САМОДЕФОКУСИРОВКА ИЗЛУЧЕНИЯ ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНОВ

© 2005 г. А. А. Остросаблина; А. И. Сидоров, доктор физ.-мат. наук

НИИ лазерной физики, Санкт-Петербург

Представлены экспериментальные и теоретические результаты исследования взаимодействия импульсного лазерного излучения с толстыми композитными средами, содержащими наночастицы диоксида ванадия (VO_2). Установлено, что обратимый фазовый переход полупроводник–металл, происходящий в наночастицах VO_2 под действием излучения, может приводить к самодефокусировке излучения видимого и ближнего ИК диапазонов за счет образования светоиндуцированной динамической линзы. Проведен анализ влияния интенсивности излучения на динамику данных процессов. Показана роль светоиндуцированного поглощения и рассеяния в формировании нелинейно-оптического отклика.

Коды OCIS: 190.3970, 270.5950.

Поступила в редакцию 28.12.2004.

Введение

Диоксид ванадия, обладающий обратимым фазовым переходом (ФП) полупроводник–металл [1, 2], является перспективным материалом для создания оптических переключателей и модуляторов [3, 4], записи динамических голограмм [5] и ограничителей излучения [6]. Как правило, VO_2 в таких устройствах используется в виде тонкой поликристаллической пленки, что связано с его высоким коэффициентом поглощения в полупроводниковой фазе [7, 8]. В то же время известно, что в композитных средах возможности изменения оптических свойств среды и их оптимизации значительно расширяются [9]. Поэтому в последние годы появился интерес к созданию и исследованию оптических композитов, содержащих наночастицы VO_2 . Так, проведены экспериментальные исследования оптических свойств наночастиц VO_2 в стекле [10] и искусственном опале [11], а также теоретический анализ многослойных интерферометров, содержащих композитные пленки с наночастицами VO_2 [12]. Однако и в этих случаях изучались относительно тонкие слои композитного материала – менее 100 нм.

В данной работе представлены результаты исследования нелинейно-оптического отклика толстых ($d \gg \lambda$) композитных сред с наночастицами VO_2 . В таких средах существенными становятся продольные эффекты, которые могут приводить к пространственной модуляции прошедшего излучения. Динамика данных процессов и их особенности изучались

в рамках предложенной теоретической модели для гауссова пучка. Нелинейно-оптический отклик композитных сред исследовался экспериментально в видимом ($\lambda = 0,53$ мкм) и ближнем ИК ($\lambda = 1,06$ и $1,54$ мкм) диапазонах.

Теоретическая модель

В основу теоретической модели был положен тот факт, что нанокристаллы VO_2 обладают ФП полупроводник–металл при уменьшении их размера, по крайней мере, до 10 нм [13]. Благодаря малому размеру частиц для нахождения эффективной диэлектрической проницаемости композита может быть использовано приближение эффективной среды [9]. В этом случае для двухкомпонентного композита связь между эффективной диэлектрической проницаемостью композита $\epsilon_{\text{эф}}$ и диэлектрическими проницаемостями его компонентов описывается уравнением

$$p \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{эф}}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{\text{эф}}} + (1 - p) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{\text{эф}}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{\text{эф}}} = 0. \quad (1)$$

Здесь ϵ_1 и ϵ_2 – диэлектрические проницаемости наночастиц и окружающей среды, p – объемная концентрация наночастиц. При моделировании использовались оптические константы VO_2 из [7] с учетом их спектральной дисперсии и изменения при ФП.

При воздействии на VO_2 излучения с энергией квантов $h\nu > E_g$ ($E_g \approx 0,8$ эВ – ширина запрещенной зоны VO_2 в полупроводниковой фазе) ФП происхо-

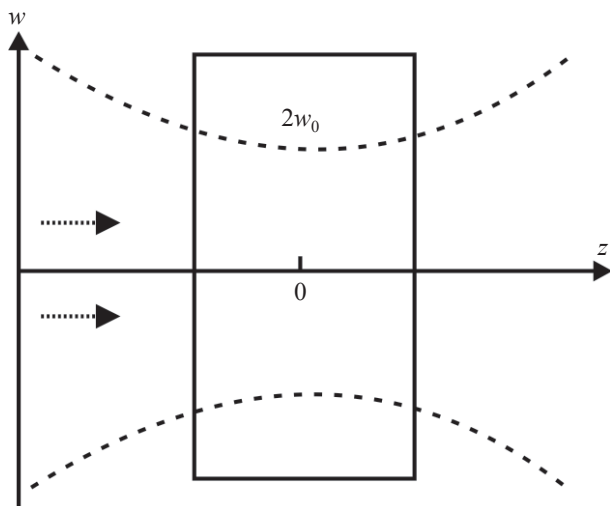


Рис. 1. Геометрия гауссова пучка в нелинейной среде.

дит за счет фотогенерации свободных носителей заряда [14]. При $h\nu < E_g$ ФП инициируется в основном тепловыделением при поглощении излучения [1]. До настоящего времени еще не создано теоретической модели, адекватно описывающей ФП в VO_2 , инициированный электронными процессами при $h\nu > E_g$. Поэтому моделирование проводилось на основе тепловой модели для $\lambda = 1,54$ мкм ($h\nu < E_g$). На температуру ФП оказывают влияние как размер нанокристаллов, так и наличие в них примесей и дефектов. Поэтому в модели предполагалось, что размеры наночастиц имеют разброс, приводящий к уширению температурного интервала ФП во всем композите. Расчет температуры наночастицы проводился в приближении поглощающей сферы, находящейся в идеальном тепловом контакте с окружающей средой [15]. При этом в температурном интервале ФП учитывалось изменение коэффициента поглощения наночастицы с ростом температуры.

Нелинейно-оптические свойства композита описывались для гауссова пучка в безаберрационном приближении [16]. Данное приближение справедливо при малом изменении показателя преломления среды под действием излучения и при условии квадратичного закона пространственной модуляции нелинейной добавки к показателю преломления в поперечном сечении пучка. Расчеты проводились для сфокусированного пучка с перетяжкой, расположенной в центре среды (рис. 1). Радиус пучка определялся по уровню $1/e$. Толщина среды составляла 5 мм, радиус пучка в перетяжке 50 мкм, длительность лазерного импульса 20 нс. В модели учитывалось влияние изменения эффективного коэффициента поглощения среды на амплитуду проходящего излучения.

Так как при ФП в наночастицах VO_2 происходит не только изменение показателя преломления и по-

глощения, но и изменение светорассеяния, необходимо было провести оценку, насколько существенным является его вклад в нелинейный отклик среды. Коэффициент экстинкции композита, состоящего из наночастиц и прозрачной матрицы, в приближении однократного рассеяния определяется как

$$\alpha = (\sigma_a + \sigma_s)N, \quad (2)$$

где N – концентрация наночастиц. Сечения поглощения σ_a и рассеяния σ_s наночастиц определялись в приближении сферических наночастиц из выражений [17]

$$\sigma_a = \frac{8\pi^2 \sqrt{\epsilon} r^3}{\lambda} \text{Im}(\delta), \quad \sigma_s = \frac{128\pi^5 \epsilon^2 r^6}{\lambda^4} |\delta|^2, \quad (3)$$

$$\delta = 4\pi r^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon}{\epsilon_p + 2\epsilon}.$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_p – диэлектрическая проницаемость частицы, r – радиус частицы, δ – поляризуемость частицы, λ – длина волны излучения.

Самодефокусировка излучения в композите с наночастицами диоксида ванадия

ФП в VO_2 сопровождается существенным изменением его комплексного показателя преломления $n^* = n - ik$ (см. таблицу). Это приводит к изменению эффективного показателя преломления среды с наночастицами VO_2 : $\Delta n_{\text{эф}} = n_{\text{эф}}(75^\circ\text{C}) - n_{\text{эф}}(50^\circ\text{C})$. Знак $\Delta n_{\text{эф}}$ определяется дисперсионными характеристиками VO_2 и их изменением при ФП. Так, для спектрального интервала 2–12 мкм $\Delta n_{\text{эф}} > 0$, а для спектрального интервала 0,5–2 мкм $\Delta n_{\text{эф}} < 0$. Из таблицы видно, что при концентрации наночастиц 0,1–0,01% среда имеет низкий эффективный коэффициент поглощения. Так, для $p = 0,01\%$ и $\lambda = 1,54$ мкм линейный (при $I_0 \rightarrow 0$) коэффициент пропускания среды с толщиной 5 мм равен 83%. В то же время $\Delta n_{\text{эф}}$ по абсолютной величине достигает 8×10^{-4} – 2×10^{-5} . На основании этого можно сделать предварительный вывод, что в толстом композитном материале с наночастицами VO_2 при ФП возможна самодефокусировка излучения видимого и ближнего ИК диапазонов.

Из приведенных в таблице данных также следует, что сечение рассеяния наночастиц VO_2 даже в металлической фазе на 3–4 порядка меньше сечения поглощения. Следовательно, учитывая (2), можно сделать вывод, что изменение сечения рассеяния при ФП вносит пренебрежимо малый вклад в нелинейный отклик композитной среды.

На рис. 2а показана временная эволюция лазерного пучка внутри среды при интенсивности падаю-

Характеристика	0,53 мкм	1,06 мкм	1,54 мкм
Комплексный показатель преломления VO ₂ *	3,1 – i0,41 (50)	3,1 – i0,5 (50)	3,2 – i0,17 (50)
$\Delta n_{\text{эф}}$ ($p = 0,1\%$)	$-2,6 \times 10^{-4}$	$-3,8 \times 10^{-4}$	$-8,3 \times 10^{-4}$
$k_{\text{эф}}$ ($p = 0,1\%$) **	2×10^{-4}	$2,5 \times 10^{-4}$	$8,1 \times 10^{-5}$
$\Delta n_{\text{эф}}$ ($p = 0,01\%$)	-2×10^{-5}	$-6,4 \times 10^{-5}$	$-6,2 \times 10^{-5}$
$k_{\text{эф}}$ ($p = 0,01\%$) **	$1,7 \times 10^{-5}$	2×10^{-5}	7×10^{-6}
σ_a , см ^{2***}	3×10^{-16}	$7,1 \times 10^{-16}$	$5,2 \times 10^{-16}$
σ_s , см ^{2***}	$1,1 \times 10^{-21}$	3×10^{-22}	$1,5 \times 10^{-22}$

* В скобках указана температура в градусах Цельсия.

** Для композита с наночастицами VO₂ в полупроводниковой фазе.

*** Для сферических наночастиц VO₂ ($r = 20$ нм) в металлической фазе. Показатель преломления среды 1,6.

щего излучения $I_0 = 60$ МВт/см², $\lambda = 1,54$ мкм и $p = 0,01\%$. Из рисунка видно, что с увеличением времени воздействия излучения область перетяжки смещается навстречу пучку, а радиус пучка на выходе из среды возрастает. Изменение эффективного показателя преломления среды на оси пучка иллюстрирует рис. 2б. Наиболее сильное изменение показателя преломления происходит вблизи передней поверхности среды даже на начальной стадии формирования нелинейного отклика. Это существенным образом отличается от пространственной динамики показателя преломления при самодефокусировке в непоглощающих средах. При отсутствии поглощения максимальное изменение $\Delta n_{\text{эф}}$ на начальной стадии процесса происходит в центре перетяжки и затем максимум $\Delta n_{\text{эф}}$ смещается на-

встречу пучку [18]. Таким образом, наличие поглощения в среде и его изменение во времени оказывают сильное влияние на динамику самодефокусировки. Из рис. 2б можно также сделать вывод, что для $p = 0,01\%$ уменьшение толщины среды в 2 раза не окажет существенного влияния на эффективность дефокусировки. В то же время такое уменьшение толщины дает возможность увеличить линейный коэффициент пропускания до 90%.

На рис. 3 показано влияние интенсивности падающего излучения на процесс дефокусировки. Заметное увеличение радиуса пучка на задней поверхности среды происходит уже при $I_0 = 5$ МВт/см². При увеличении интенсивности происходит дальнейшее расширение пучка, причем интенсивность на оси пучка уменьшается как за счет увеличения

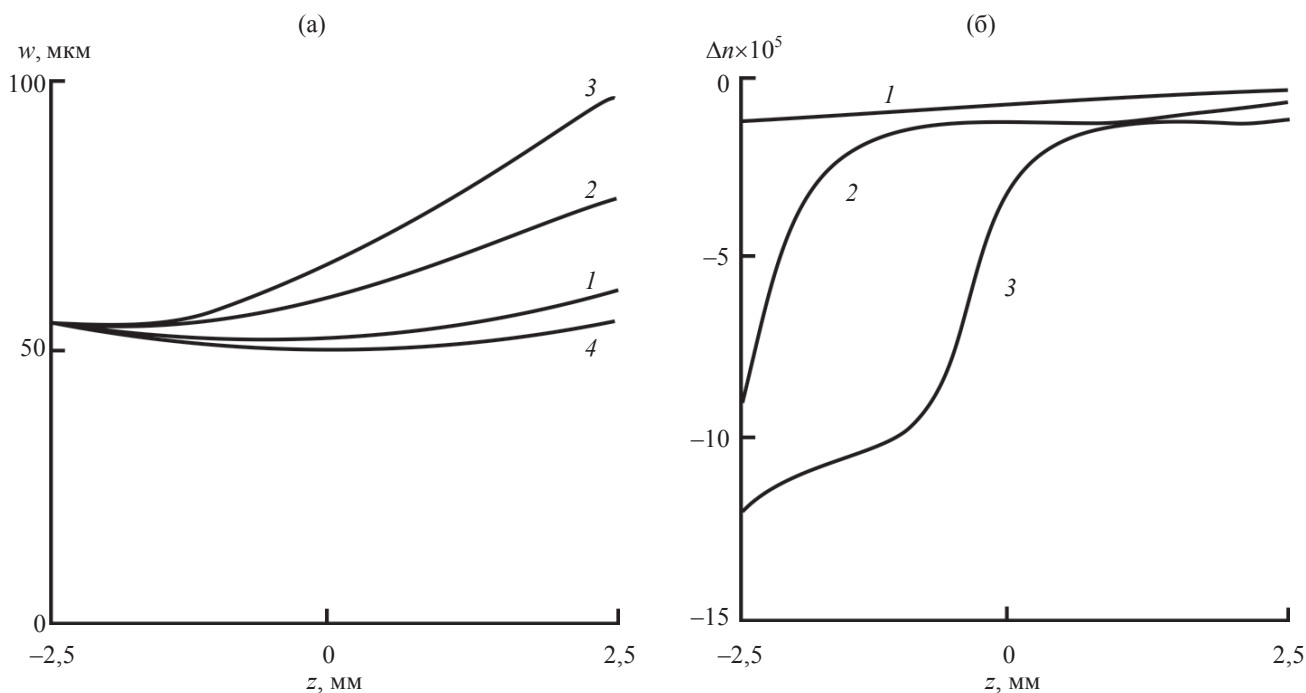


Рис. 2. Дефокусировка излучения (а) и профиль нелинейной добавки к показателю преломления (б) в композитной среде с наночастицами VO₂. $\lambda = 1,54$ мкм, $I_0 = 60$ МВт/см². $\tau = 4$ (1), 8 (2), 20 (3), 0 нс (4).

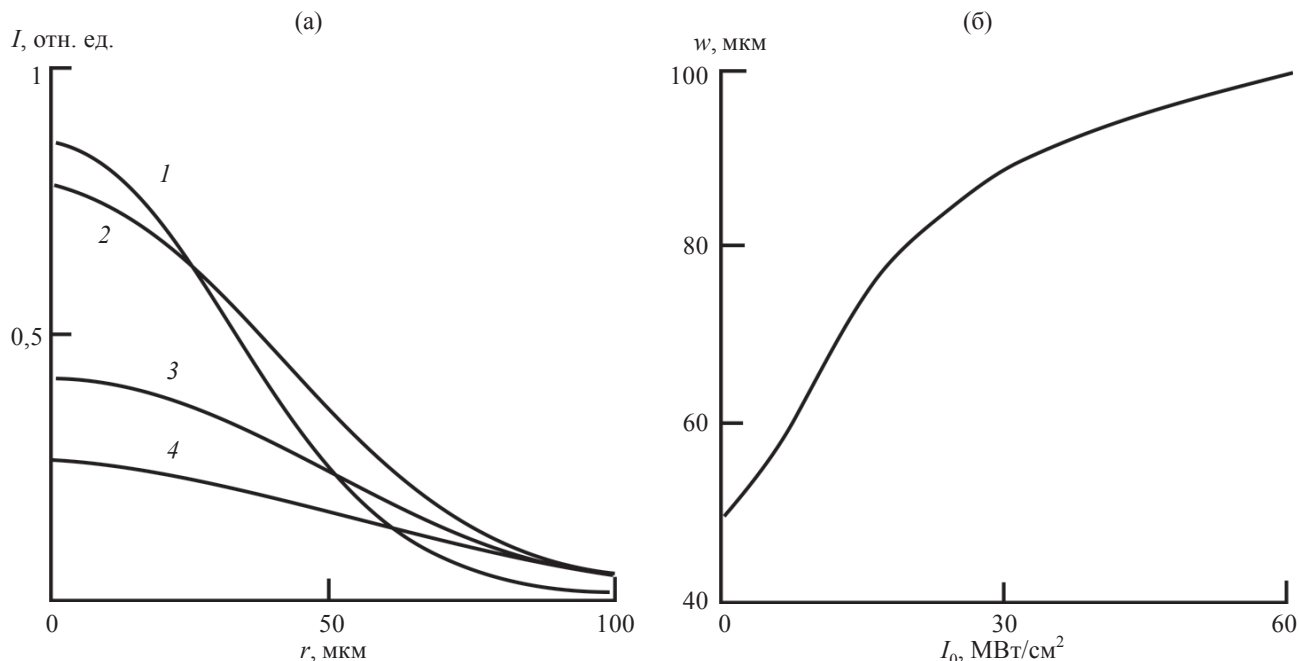


Рис. 3. а – поперечный профиль пучка на выходе из нелинейной среды. $I_0 = 5$ (1), 10 (2), 30 (3), 60 МВт/см² (4). б – радиус пучка на выходе из нелинейной среды. $\lambda = 1,54$ мкм, $\tau = 20$ нс.

его радиуса, так и за счет увеличения эффективного коэффициента поглощения. Зависимость $w(I_0)$ имеет наибольшую крутизну при малой интенсивности излучения (рис. 3б). По мере увеличения интенсивности крутизна уменьшается в связи с завершением перехода наночастиц VO_2 из полупроводникового в металлическое состояние.

Экспериментальное исследование композитных сред с наночастицами VO_2 проводилось на длинах волн 1,54, 0,53 и 1,06 мкм. Источниками излучения служили лазер на эрбиевом стекле ($\tau_{\text{имп}} = 20$ нс) и YAG:Nd-лазер ($\tau_{\text{имп}} = 10$ нс). Наночастицы VO_2 изготавливались путем термического разложения порошка гидроксида ванадия. Полученный продукт представлял собой смесь VO_2 и V_2O_5 . Пентоксид ванадия частично удалялся из смеси путем ее многократной промывки в этиловом спирте. Наночастицы VO_2 , имеющие средний размер 30–50 нм, выделялись из порошка посредством отмучивания в гексане. Контроль размера наночастиц проводился с помощью электронного микроскопа. Затем наночастицы с объемной концентрацией 0,01–0,05% вводились в оптический эпоксидный компаунд. Толщина образцов составляла 5 мм. Линейный коэффициент пропускания образцов на длине волны 1,54 мкм был равен 60%.

Оптическая схема измерений показана на вставке на рис. 4. Образец помещался в фокальной плоскости телескопа с фокусным расстоянием первой линзы 10 см. Прошедшее излучение пропусклось через диафрагму, имеющую коэффициент пропускания 95% при отсутствии дефокусировки. Регист-

рация энергии излучения проводилась с помощью германиевого фотоприемника интегрально по времени в течение лазерного импульса. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

На рис. 4 представлена экспериментальная зависимость энергии прошедшего излучения от энергии падающего излучения для $\lambda = 1,54$ мкм. Из рисунка видно, что оптическая нелинейность композита проявляется в ограничении излучения. Эффект ограничения вызван дефокусировкой излучения, что приводит к уменьшению энергии излучения, проходящей через диафрагму. Нелинейный участок кривой лежит

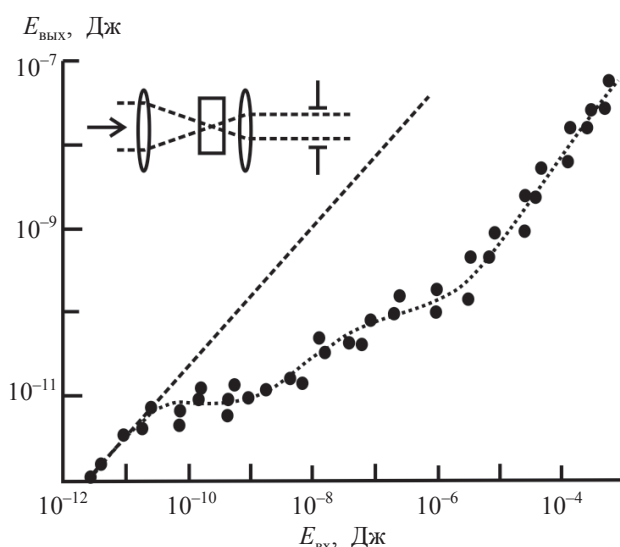


Рис. 4. Ограничение излучения в композитной среде с наночастицами VO_2 . $\lambda = 1,54$ мкм, $\tau = 20$ нс. На вставке – оптическая схема измерений.

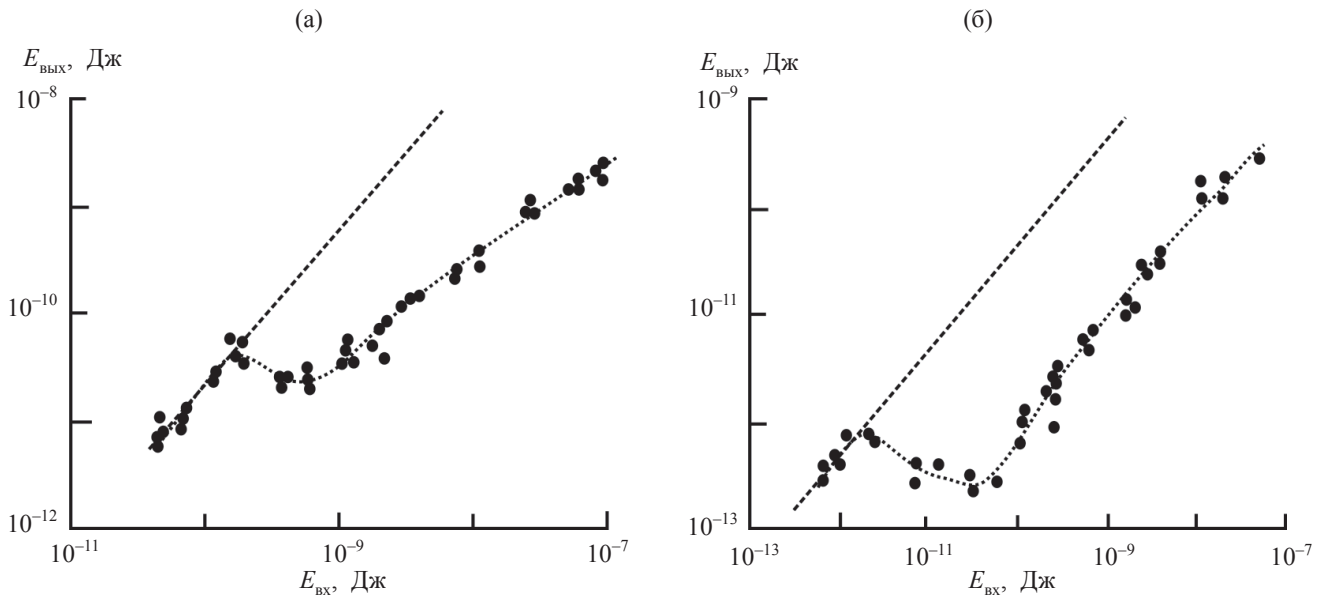


Рис. 5. Ограничение излучения в композитной среде с наночастицами VO_2 . а – $\lambda = 0,53$ мкм, $\tau = 10$ нс; б – $\lambda = 1,06$ мкм, $\tau = 10$ нс.

в интервале от $E_{\text{вх}} = 20$ пДж до $E_{\text{вх}} = 2$ мкДж, что соответствует динамическому диапазону ограничения 10^5 . На нелинейном участке кривой видны две области с ярко выраженным эффектом ограничения – в интервалах энергии 20 пДж–4 нДж и 50 нДж–2 мкДж. Сравнение начальных энергий данных областей ограничения с результатами расчета (см. выше) позволяет сделать вывод, что с тепловым механизмом ФП связана только вторая область ограничения. Возникновение первой, низкопороговой, области связано с электронным механизмом ФП – в результате однофотонной фотогенерации свободных носителей заряда с глубоких примесных уровней в запрещенной зоне VO_2 , образованных дефектами и неконтролируемыми примесями. Прекращение ограничения излучения при $E_{\text{вх}} > 2$ мкДж происходит в результате перехода всех наночастиц VO_2 в области воздействия излучения в металлическое состояние.

На рис. 5 представлены результаты экспериментов на $\lambda = 0,53$ и 1,06 мкм. В данном случае наблюдается только низкопороговая область ограничения, связанная с электронным механизмом ФП – в результате однофотонной межзонной фотогенерации носителей заряда при $h\nu > E_g$. Пороги и динамические диапазоны ограничения излучения в данном случае равны соответственно 150 пДж и 10 для $\lambda = 0,53$ мкм и 1,7 пДж и 30 для $\lambda = 1,06$ мкм. Уменьшение порога возникновения оптической нелинейности с увеличением длины волны от 0,53 до 1,06 мкм вызвано увеличением изменения показателя преломления VO_2 при ФП (см. таблицу). В то же время порог ограничения на $\lambda = 1,54$ мкм больше, чем на $\lambda = 1,06$ мкм. Причиной этого являются разные механизмы фотогенерации носителей заря-

да – вероятность фотоионизации глубоких примесных уровней меньше, чем вероятность межзонных переходов под действием излучения с $h\nu > E_g$. Малое изменение коэффициента поглощения при ФП на длине волны 0,53 мкм (см. таблицу) слабо влияет на нелинейный отклик среды. Однако с увеличением длины волны влияние модуляции коэффициента поглощения увеличивается и она начинает вносить заметный вклад в ограничение излучения наряду с самодефокусировкой. Пороги ограничения в среде с наночастицами VO_2 близки к порогам ограничения при самодефокусировке излучения в примесных монокристаллах ZnSe и GaAs [19].

Выводы

Представленные результаты показывают, что композитные среды с наночастицами VO_2 обладают оптической нелинейностью, приводящей к самодефокусировке наносекундных лазерных импульсов видимого и ближнего ИК диапазонов. Порог возникновения оптического отклика для сфокусированного пучка лежит в диапазоне 2–150 пДж. Эффект самодефокусировки определяется светоиндуцированным фазовым переходом полупроводник–металл в наночастицах VO_2 . При концентрации наночастиц 0,01–0,1% такие среды обладают высоким коэффициентом пропускания при толщине до нескольких миллиметров, что делает их пригодными для практического использования в качестве ограничителей лазерного излучения и оптических переключателей.

Авторы выражают благодарность О.П. Виноградовой за помощь при проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А. Фазовый переход полупроводник–металл и его применение. Л.: Наука, 1979. 183 с.
2. Bruckner W., Opperman H., Reichelt W. et al. Vanadiumoxide. Berlin: Akademie-Verlag, 1983. 252 p.
3. Chivian J.C., Scott M.W., Case W.E. An improved scan laser with a VO₂ programmable mirror // IEEE J. Quant. Electron. 1985. V. 21. № 4. P. 383–390.
4. Коновалова О.П., Сидоров А.И., Шаганов И.И. Интерференционные системы управляемых зеркал на основе диоксида ванадия для спектрального диапазона 0,6–10,6 мкм // Оптический журнал. 1999. Т. 66. № 5. С. 13–21.
5. Бугаев А.А., Захарченя Б.П. Окисная пленка ванадия как регистрирующая среда для голографии // Квант. электрон. 1979. Т. 6. В. 7. С. 1459–1465.
6. Данилов О.Б., Климов В.А., Сидоров А.И. и др. Оптическое ограничение излучения среднего ИК диапазона в пленках диоксида ванадия // ЖТФ. 2003. Т. 73. № 1. С. 79–83.
7. Chain E.E. Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films // Appl. Opt. 1991. V. 30. № 19. P. 2782–2787.
8. Tazawa M., Jin P., Tanemura S. Optical constants of V_{1-x}W_xO₂ films // Appl. Opt. 1998. V. 37. № 10. P. 1858–1861.
9. Stroud D., van Wood E. Decoupling approximation for the nonlinear-optical response of composite media // JOSA. B. 1989. V. 6. № 4. P. 778–786.
10. Lopez R., Boatner L.A., Haynes T.E. et al. Synthesis and characterization of size-controlled vanadium dioxide nanocrystals in a fused silica matrix // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 7. P. 4031–4036.
11. Акимов А.В., Вирченко А.В., Голубев В.Г. и др. Перестройка спектров брэгговской дифракции в композициях опал–VO₂ под действием лазерных импульсов // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 2. С. 231–234.
12. Остросаблина А.А., Сидоров А.И. Оптические свойства управляемых многослойных интерферометров с наночастицами диоксида ванадия // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 7. С. 3–8.
13. Lopez R., Haynes T.E., Boatner L.A. et al. Size effects in the structural phase transition of VO₂ nanoparticles // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 6. P. 224113-1-5.
14. Becker M.F., Buckman A.B., Walser R.M. et al. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂ // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 5. P. 2404–2408.
15. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964. 487 с.
16. Sheik-Bahae M., Said A.A., Hagan D.J. et al. Nonlinear refraction and optical limiting in thick media // Opt. Engin. 1991. V. 30. № 8. P. 1228–1235.
17. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.
18. Сидоров А.И. Динамика фотоиндуцированной линзы в примесном полупроводнике вблизи порога оптического ограничения // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 7. С. 77–80.
19. Багров И.В., Жевлаков А.П., Михеева О.П. и др. Низкопороговое ограничение инфракрасного излучения в примесных полупроводниках // Оптический журнал. 2002. Т. 69. № 2. С. 15–20.