

М.С. БРОДИН,¹ С.А. МУЛЕНКО,² В.І. РУДЕНКО,¹ В.Р. ЛЯХОВЕЦЬКИЙ,¹
М.В. ВОЛОВИК,¹ Н. СТЕФАН³

¹ Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

² Інститут металофізики НАН України
(Просп. Академіка Вернадського 36, Київ-142, Україна)

³ National Institute for Laser, Plasma and Radiation Physics
(PO Box MG-54, RO-77125, Magurele, Romania)

ОПТИЧНА КУБІЧНА НЕЛІНІЙНІСТЬ ТОНКИХ ПЛІВОК Fe₂O₃ І Cr₂O₃, СИНТЕЗОВАНИХ МЕТОДОМ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАДЖЕННЯ

УДК 535

Проведено вимірювання спектрів екстинкції та параметрів оптичної кубічної нелінійності тонких плівок Fe₂O₃ та Cr₂O₃, осаджених на скляні підкладки методом імпульсного лазерного напилення. Дослідження оптичної кубічної нелінійності проводилось з використанням фемтосекундного випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 800$ нм з тривалістю імпульсів $\tau = 180$ фс. Оцінені за спектрами екстинкції ширини заборонених зон дорівнюють, відповідно, $E_g \sim 2,4$ eV і $2,2$ eV для плівок Fe₂O₃, синтезованих на підкладку при температурах 293 K і 800 K та $E_g \sim 3$ eV для плівок Cr₂O₃, осаджених на підкладку, нагріту до 800 K. Отримано досить високі значення коефіцієнтів рефрактивної нелінійності $Re\chi^{(3)} \sim 10^{-6}$ esu для плівок Fe₂O₃ і $Re\chi^{(3)} \sim 10^{-7}$ esu для плівок Cr₂O₃. Визначені величини $Im\chi^{(3)}$ становили по порядку для Fe₂O₃ – 10^{-6} – 10^{-7} esu, а для плівок Cr₂O₃ – 10^{-8} esu. Запропоновані можливі механізми рефрактивної нелінійності.

Ключові слова: оксиди, напівпровідники, тонкі плівки, нелінійно-оптичні властивості, імпульсне лазерне осадження.

1. Вступ

Для потреб сучасної оптоелектроніки важливим завданням залишається пошук нелінійно-оптичних середовищ з великою кубічною нелінійністю при високій швидкодії цієї нелінійності. Останнім часом у низці робіт [1–6] було показано, що низьковимірні структури (тонкі плівки, композити наночастинок) оксидів перехідних металів, зокрема Fe₂O₃, характеризуються досить високою рефрактивною нелінійністю і становлять значний практичний інтерес. Так, в роботі [1] для аморфних плівок Fe₂O₃, виготовлених золь-гель методом, отримано коефіцієнт кубічної нелінійної сприйнятливості на довжині хвилі лазера $\lambda = 480$ нм і тривалості лазерного імпульсу $\tau = 180$ фс $\chi^{(3)} = 2 \cdot 10^{-9}$ esu. Для кристалічних плівок α -Fe₂O₃ і γ -Fe₂O₃, синтезованих тим самим

методом при використанні наносекундного лазерного випромінювання $\lambda = 1,9$ мкм, $\tau = 10$ нс, визначено, відповідно, $\chi^{(3)} = 5,8 \cdot 10^{-11}$ esu і $\chi^{(3)} = 2,1 \cdot 10^{-11}$ esu [3]. В роботі [6] для плівок Fe₂O₃, виготовлених методом лазерної абляції, для пікосекундного лазерного випромінювання ($\lambda = 532$ нм; $\tau = 30$ пс) одержана $\chi^{(3)} = 5 \cdot 10^{-6}$ esu. Наявні дані показують, що величина кубічної нелінійності плівок Fe₂O₃ істотно залежить від методів виготовлення плівок, їх структури та параметрів використовуваного при вимірюваннях лазерного випромінювання. Тому є важливим отримання даних щодо нелінійно-оптичного відгуку плівок Fe₂O₃, вирощених методом імпульсного лазерного напилення, при дії на них лазерних імпульсів фемтосекундної тривалості. Fe₂O₃ – напівпровідник з шириною забороненої зони $E_g = 2,2$ eV [7], прозорий у видимій області спектра. З метою пошуку нелінійно-оптичного матеріалу з більш широкою областю прозорості ми розглянули також оксид хрому Cr₂O₃, ширина забороне-

© М.С. БРОДИН, С.А. МУЛЕНКО, В.І. РУДЕНКО,
В.Р. ЛЯХОВЕЦЬКИЙ, М.В. ВОЛОВИК,
Н. СТЕФАН, 2016

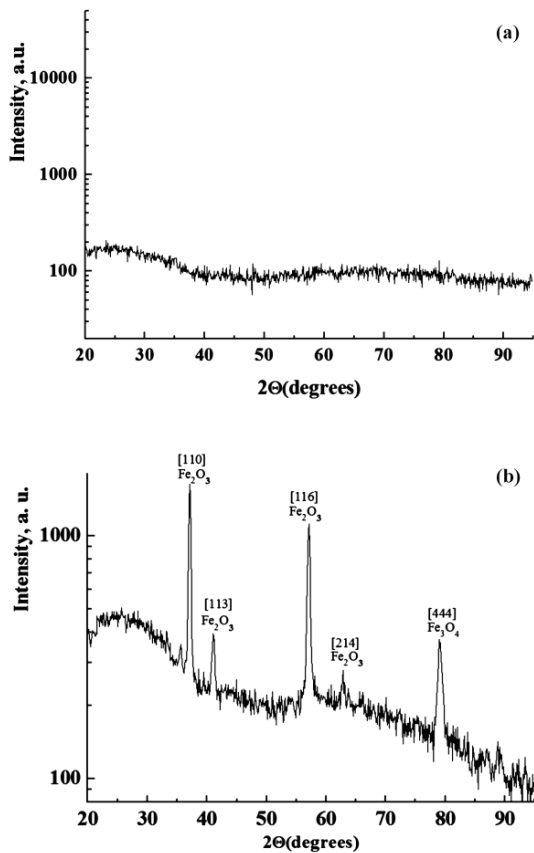


Рис. 1. XRD діаграма нанорозмірних Fe_2O_3-x плівок, осаджених методом реактивного імпульсного лазерного осадження на SiO_2 підкладки: *a* – при $T_s = 293$ К, $P_{\text{O}_2} = 0,1$ Па, *b* – при $T_s = 800$ К, $P_{\text{O}_2} = 0,1$ Па

ної зони якого $E_g = 3,4$ еВ [8]. Це матеріал – перспективний для створення селективних поглинаючих плівок для перетворення сонячної енергії та ін. [9]. У роботах, виконаних раніше, вивчалися лінійні оптичні та спектральні властивості тонких плівок Cr_2O_3 , виготовлених, зокрема, методом хімічного парового осадження [10], хімічного піролізного напилення [11], що показали деяку залежність форми спектрів від способу виготовлення плівок. Нелінійно-оптичні властивості плівок Cr_2O_3 на відміну від Fe_2O_3 , досліджені не достатньо. Зокрема, не вдалося знайти робіт по дослідженню кубічної оптичної нелінійності в плівках Cr_2O_3 . Хоча, відомі теоретичні [12] і експериментальні [13] дослідження квадратичної нелінійності (генерація другої гармоніки). В даній роботі за допомогою фемтосекундного лазерного випроміню-

вання ($\lambda = 800$ нм; $\tau = 180$ фс) були проведені вимірювання коефіцієнта кубічної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ аморфних і кристалічних плівок Fe_2O_3 та Cr_2O_3 , синтезованих методом імпульсного лазерного напилення при різних температурах підкладки і різному тиску кисню в вакуумній камері. Проведено аналіз можливих механізмів кубічної нелінійності досліджених плівок.

2. Експеримент

2.1. Технологія виготовлення зразків

Нанорозмірні плівки оксиду заліза і хрому були синтезовані методом реактивного імпульсного лазерного осадження в вакуумному реакторі з нержавіючої сталі на підкладках SiO_2 . Щоб уникнути забруднення, перед кожним осадженням камера відкачувалась до залишкового тиску $\sim 4,5 \cdot 10^{-5}$ Па. В камеру вводився чистий кисень (99,999%), динамічний тиск якого стабілізувався на значеннях 0,1, 0,5 або 1,0 Па. Чистий Fe (99,5%) вносився з мішені за допомогою випромінювання KrF ($\lambda = 248$ нм) імпульсного ексимерного лазера з густиною енергії 4,0 Дж/см², частотою імпульсів 10 Гц, тривалістю імпульсу ~ 25 нс. Кожна плівка осаджувалась при певній кількості лазерних імпульсів, відповідно, 4000, 5000 і 6000, та при встановлених послідовних значеннях кисневого тиску в реакторі. Щоб уникнути пробою і забезпечити плавність процесу абляції, мішень оберталася на частоті обертання 3 Гц. Перед кожним осадженням поверхня мішені очищалась 3000 лазерними імпульсами при закритій підкладці.

Потік винесених іонів заліза збирався на SiO_2 підкладці, очищеній в ультразвуковій ванні з етанолом і деіонізованою водою. Підкладка розміщувалась паралельно мішені, на відстані 45 мм. Товщина осаджених плівок вимірювалась профілометром “Tensor Instruments” модель “Alpha-step 100” з похибкою 5%. Рентгенографічний аналіз плівок Fe_2O_3 , проведений за допомогою рентгенівського дифрактометра (XRD) “Stoe” при 45 кВт і 33 мА (Cu K α випромінювання), показав, що плівки, осажені на підкладку SiO_2 при кімнатній температурі ($T_s = 293$ К), мають аморфну структуру, а плівки, осажені на нагріту до температури $T_s = 800$ К підкладку – полікристалічну структуру. Це видно з рис. 1, на якому представлені XRD діаграми цих двох типів плівок.

Дослідження показали, що плівки, отримані при більш високому тиску кисню, містять більшу кількість окисленого заліза чи хрому, ніж при меншому тиску. До того ж, чим більше тиск кисню, тим менша товщина осадженої на підкладці SiO_2 плівки при такому ж числі лазерних імпульсів. Необхідно відзначити, що в полікристалічних плівках, крім основної фази Fe_2O_3 , присутня також в меншій кількості фаза Fe_3O_4 з шириною забороненої зони $E_g = 0,1$ eV [14]. Рентгеноструктурний аналіз плівок Cr_2O_3 , на жаль, проведений не був.

2.2. Експериментальна методика оптичних досліджень

Спектри екстинкції в діапазоні від 300 нм до 1100 нм були виміряні за допомогою монохроматора MDR-6. Коефіцієнти поглинання зразка обчислювалися за відомою формулою

$$\alpha = \frac{1}{L} \ln \frac{(1 - R)^2}{T}, \quad (1)$$

де T – пропускання зразка, L – його товщина, R – відбивання від поверхні зразка, що оцінювалось за величиною показника заломлення $n_0 = 2,75$ для Fe_2O_3 і $n_0 = 2,5$ для Cr_2O_3 [15].

Дослідження оптичної нелінійності проводились за допомогою відомої методики Z -scan [16]. Схема установки наведена на рис. 2.

В експерименті використовувався титан-сапфіровий лазер з довжиною хвилі генерації $\lambda = 800$ нм, частотою повторення імпульсів 75 МГц і тривалістю імпульсу $\tau = 180$ фс. Лазерний пучок фокусувався лінзою з фокусною відстанню 35 см. Діаметр переглядки для різних випадків становить 36 мкм і 29 мкм. Інтенсивність лазерного пучка у фокусі I_0 дорівнювала, відповідно, 0,3 і 0,9 ГВт/см², а пропускання діафрагми $S = 0,169$ і $S = 0,121$. Коефіцієнт нелінійності показника заломлення n_2 , і дійсна частина кубічної нелінійної сприйнятливості $Re\chi^{(3)}$ обчислювалися за даними нормалізованого пропускання для схеми з закритою діафрагмою (СА) Z -scan експерименту, за допомогою відомих виразів [16, 17]:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v} \lambda}{0,406(1 - S)^{0,27} 2\pi I_0 L_{\text{eff}}}, \quad (2)$$

$$Re\chi^{(3)} \text{ (esu)} = \frac{3n_0^2 n_2}{160\pi^2} \text{ (м}^2\text{ВТ}^{-1}\text{)}, \quad (3)$$

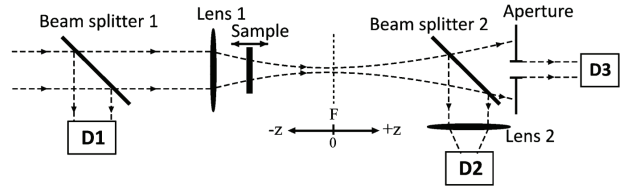


Рис. 2. Схема експериментальної установки для вимірювання параметрів кубічної нелінійності

де $\Delta T_{(p-v)}$ – нормалізована різниця між максимумом і мінімумом пропускання для схеми СА, S – пропускання діафрагми (частина випромінювання, яке попадає на фотодіод), I_0 – інтенсивність світла в точці фокусування, n_0 – лінійний показник заломлення, $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ – ефективна довжина зразка.

Для випадку схеми з відкритою діафрагмою (ОА), величини коефіцієнтів нелінійного поглинання β розраховувались, виходячи з апроксимації отриманих нормалізованих даних пропускання за допомогою рівняння [14]:

$$T(z) = -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{[1 + z^2/z_0^2]} \quad \text{при} \quad |q_0| \ll 1, \quad (4)$$

де $q_0(z) = \beta I_0 L_{\text{eff}}$.

Уявна частина коефіцієнта нелінійної сприйнятливості третього порядку $Im\chi^{(3)}$ пов'язана з коефіцієнтом нелінійного поглинання β відповідним рівнянням [16]:

$$Im\chi^{(3)} \text{ (esu)} = \frac{c^2 n_0^2 \beta}{240\pi^2 \omega} \text{ (мВТ}^{-1}\text{)}, \quad (5)$$

де ω – частота світлового поля.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Спектри екстинкції

Спектри екстинкції досліджуваних плівок Fe_2O_3 , синтезованих при різному тиску кисню в камері, відповідно, 0,1 Па; 0,5 Па; 1 Па, наведені на рис. 3, а і 3, б. Рис. 3, а відноситься до аморфних плівок, отриманих на підкладці при температурі $T_s = 293$ К, а рис. 2, б – до полікристалічних плівок, отриманих на підкладці, нагрітій до $T_s = 800$ К. З рис. 3, а видно, що форма кривих екстинкції досліджуваних плівок досить істотно змінюється від зразка до зразка. Крива екстинкції аморфної плівки, отриманої при тиску кисню 0,1 Па, свідчить про плавне спадання поглинання від менших до більших довжин хвиль без

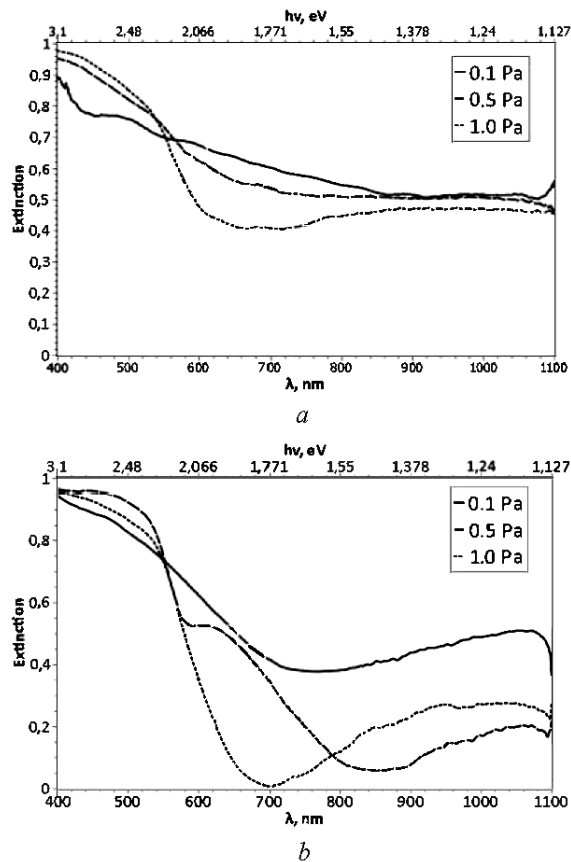


Рис. 3. Спектри екстинкції аморфних плівок Fe_2O_3 (а) та полікристалічних плівок Fe_2O_3 (б), синтезованих при різних тисках кисню в реакторі: 0,1, 0,5 та 1,0 Па

чітко вираженого краю. На кривій аморфної плівки, отриманої при тиску кисню 0,5 Па, сформувалось плече краю в діапазоні 520–680 нм. Плече стало досить різким для плівки, отриманої при тиску кисню 1 Па, і розташоване в проміжку 520–600 нм. Це плече свідчить про наявність в таких плівках квазізабороненої зони. Оцінена за формою плеча, ширина цієї зони E'_g виявилась рівною приблизно 2,4 еВ, близькою до ширини забороненої зони $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [7]. Отже, аморфні плівки можна розглядати як напівпровідники з характерними хвостами густини станів поблизу країв валентної зони і зони провідності, а також набором різних локальних рівнів всередині квазізабороненої зони. Форма кривих екстинкції це підтверджує. В області 900–1000 нм спостерігається плато екстинкції приблизно на однаковому досить високому рівні для всіх трьох плівок.

504

Помітно змінили свою форму криві екстинкції полікристалічних плівок (рис. 3, б). Край поглинання став більш різким, особливо для плівки, вирошеної при максимальному тиску кисню 1 Па, і він дещо зміщений в довгохвильовий бік, порівняно зі спектром аморфного зразка. Звертає на себе увагу поява в спектрі плівки, отриманої при тиску кисню 0,5 Па, досить чітко вираженого “горба” на $\lambda \approx 630$ нм, а також наявність глибоких і широких долин в спектрах плівок, синтезованих при тиску кисню 0,5 Па ($\lambda \approx 700$ нм) і 1 Па ($\lambda \approx 830$ нм). Як відзначалось вище, згідно з рис. 1, б, в полікристалічних плівках Fe_2O_3 , виготовлених при тиску кисню в камері $P_{\text{O}_2} = 0,1$ Па, присутня кристалічна фаза Fe_3O_4 . Це пояснює особливості структури спектра в діапазоні 700–1100 нм (область власного поглинання Fe_3O_4) для цього зразка і підтверджується спектрами поглинання плівок Fe_3O_4 , виміряними у роботі [3].

Були досліджені плівки Cr_2O_3 , осаджені на скляну підкладку: одна з них при температурі 293 К і тиску в камері 0,5 Па, а дві інші осаджені на підкладку, нагріту до температури 800 К при тиску кисню в камері 0,1 Па і 0,5 Па. Можна припустити, по аналогії з Fe_2O_3 , що плівка, осаджена при температурі підкладки 293 К – аморфна, а осаджена при температурі підкладки 800 К – полікристалічна. Криві екстинкції даних плівок, вимірянні в інтервалі 380–1100 нм, показані на рис. 4.

Із рис. 4 видно, що спектри всіх трьох плівок показали наявність більш або менш пологого краю в діапазоні 400–450 нм. Найбільш різкий край відповідає плівці, осадженій при температурі підкладки 800 К і $P_{\text{O}_2} = 0,1$ Па. Плівки, осаджені при $P_{\text{O}_2} = 0,5$ Па, мають більш затягнуті краї. Визначена за положенням і формою краю поглинання величина E_g для плівки, осадженої при тиску кисню в камері наплення 0,1 Па, виявилась рівною 3 еВ. В області спектра 500–1100 нм присутній значний фон затухання з помітними максимумами близько 600 нм і 940 нм пов'язаних, скоріш за все, з наявністю домішкового поглинання.

3.2. Нелінійно-оптичні властивості

3.2.1. Fe_2O_3

Були проведені вимірювання нелінійно-оптичних параметрів для двох груп зразків тонких плівок Fe_2O_3 . Перша група – плівки, осаджені на під-

кладку при температурі 293 К і при тиску кисню в камері синтезу 0,1 Па, 0,5 Па та 1 Па. Друга група – плівки, осаджені на підкладку, нагріту до 800 К при тих же тисках кисню в камері синтезу. Як відзначалося вище, перша група плівок має аморфну структуру, а друга – полікристалічну. На рис. 5 наведені залежності нормалізованого пропускання плівки Fe_2O_3 , осадженої при $T_s = 293$ К і тиску кисню 1 Па, від його положення Z відносно фокуса, в схемі Z -scan, за якими визначались параметри кубічної нелінійності: $Re\chi^{(3)}$, $Im\chi^{(3)}$, n_2 та β . Їх величини для досліджених плівок Fe_2O_3 наведені в табл. 1.

В таблиці введено такі позначення: T_s – температура підкладки, P_{O_2} – тиск кисню в камері, L – товщина зразка, I_0 – інтенсивність у фокусі лінзи.

З таблиці видно, що для аморфних плівок, виготовлених при тиску кисню 0,5 Па і 1 Па, величини $Re\chi^{(3)}$ виявилися на порядок вищими від величин $Re\chi^{(3)}$ для полікристалічних плівок. Знаки $Re\chi^{(3)}$ для всіх зразків – позитивні. Максимальна величина дійсної частини кубічної нелінійної сприйнятливості $Re\chi^{(3)} = 6,45 \cdot 10^{-6}$ esu одержана для аморфної плівки, осадженої при тиску кисню в камері 0,5 Па.

В табл. 1 також наведені коефіцієнти нелінійного поглинання β . Як видно, найменша величина β отримана для аморфної плівки, синтезованої при тиску кисню 0,5 Па, для якої величина $Re\chi^{(3)}$ виявилася найбільшою.

Щодо можливої природи рефрактивної нелінійності, відзначимо таке. Як відомо [18], позитивна рефрактивна нелінійність в напівпровідниках може бути пов'язана з нелінійною поляризацією зв'язаних електронів (“керівська” нелінійність) або з процесами внутрішньозонного розсіяння рівноважних електронів під дією інтенсивного випромінювання світла. Враховуючи форму кривих екстинкції – досить високий фон поглинання, нерізкість краю власного поглинання, можна припустити наявність різних домішкових рівнів у забороненій зоні, зокрема близько до дна зони провідності і, отже наявність значної концентрації рівноважних електронів, термічно збуджених при кімнатній температурі, при якій проводились нелінійно-оптичні вимірювання. На їх наявність вказує також досить значна темнова провідність плівки. Отже, зі значною ймовірністю можна припустити, що рефрактивна нелінійність досліджених плівок в зна-

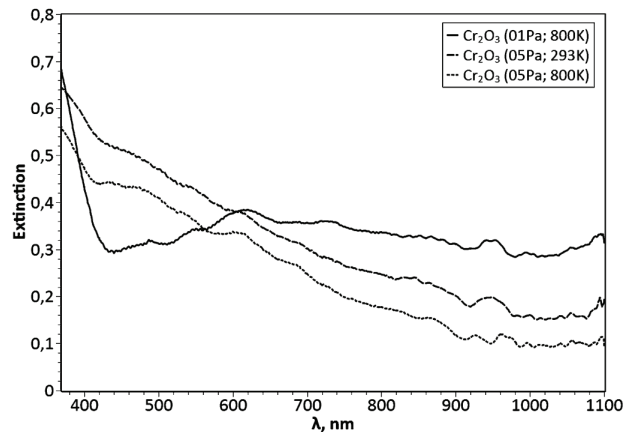


Рис. 4. Спектри екстинкції аморфних плівок і полікристалічних плівок Cr_2O_3 , синтезованих при різних тисках кисню в реакторі

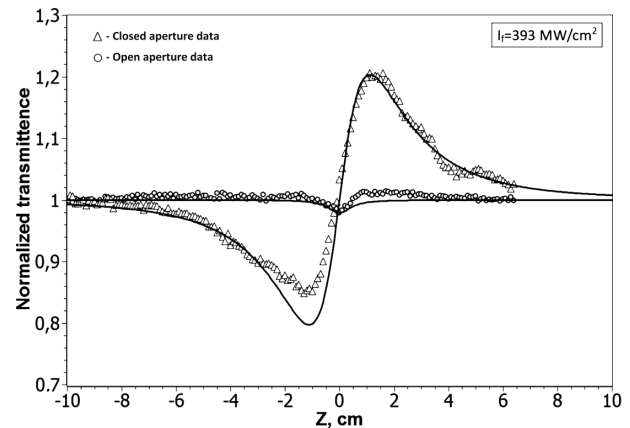


Рис. 5. Z -scan залежності нормалізованого пропускання плівки Fe_2O_3 , осадженої при $T_s = 293$ К і тиску кисню 1 Па, від її положення Z відносно фокуса в фемтосекундному експерименті ($\lambda = 800$ нм). Неперервна лінія є теоретичною апроксимацією

чній мірі пов'язана з внутрішньозонними процесами розсіяння рівноважних носіїв з врахуванням можливої непараболічності зони провідності та через залежність часу релаксації електронів в зоні від їх енергії. При цьому можливий також внесок у величину $Re\chi^{(3)}$ і “керівської” нелінійності.

3.2.2. Cr_2O_3

На рис. 6 наведено криву залежності нормалізованого пропускання плівки Cr_2O_3 , осадженої при $T_s = 800$ К і тиску кисню 0,5 Па, від його положення Z відносно фокуса, в схемі Z -scan.

Таблиця 1. Нелінійно-оптичні параметри досліджених плівок Fe₂O₃

Приклад	T _s , К	P _{O₂} , Па	L, мкм	α, см ⁻¹	I ₀ , ГВт/см ²	n ₂ , см ² /Вт	β, см/Вт	Reχ ⁽³⁾ , esu	Imχ ⁽³⁾ , esu
Fe ₂ O ₃	293	0,1	0,053	1,826 · 10 ⁵	0,393	4,541 · 10 ⁻⁹	2,433 · 10 ⁻⁵	6,524 · 10 ⁻⁷	2,965 · 10 ⁻⁸
Fe ₂ O ₃	293	0,5	0,026	3,429 · 10 ⁵	0,393	4,491 · 10 ⁻⁸	1,433 · 10 ⁻⁴	6,453 · 10 ⁻⁶	1,747 · 10 ⁻⁷
Fe ₂ O ₃	293	1,0	0,013	5,808 · 10 ⁵	0,393	3,288 · 10 ⁻⁸	1,671 · 10 ⁻⁴	4,724 · 10 ⁻⁶	2,037 · 10 ⁻⁷
Fe ₂ O ₃	800	0,1	0,06	1,09 · 10 ⁵	0,866	5,826 · 10 ⁻⁹	2,623 · 10 ⁻⁵	8,37 · 10 ⁻⁷	3,197 · 10 ⁻⁸
Fe ₂ O ₃	800	0,5	0,045	0,441 · 10 ⁵	0,866	3,97 · 10 ⁻⁹	2,434 · 10 ⁻⁴	5,704 · 10 ⁻⁷	2,967 · 10 ⁻⁷
Fe ₂ O ₃	800	1,0	0,04	1,001 · 10 ⁵	0,351	3,195 · 10 ⁻⁸	3,461 · 10 ⁻⁵	4,59 · 10 ⁻⁷	4,218 · 10 ⁻⁸

Таблиця 2. Нелінійно-оптичні параметри досліджених плівок Cr₂O₃

Приклад	T _s , К	P _{O₂} , Па	L, мкм	α, см ⁻¹	I ₀ , ГВт/см ²	n ₂ , см ² /Вт	β, см/Вт	Reχ ⁽³⁾ , esu	Imχ ⁽³⁾ , esu
Cr ₂ O ₃	800	0,1	0,07	7,232 · 10 ⁴	0,866	6,283 · 10 ⁻¹⁰	7,993 · 10 ⁻⁶	7,46 · 10 ⁻⁸	8,05 · 10 ⁻⁹
Cr ₂ O ₃	293	0,5	0,055	8,595 · 10 ⁴	0,866	1,472 · 10 ⁻⁹	-1,371 · 10 ⁻⁵	1,748 · 10 ⁻⁷	-1,381 · 10 ⁻⁸
Cr ₂ O ₃	800	0,5	0,07	5,891 · 10 ⁴	0,866	1,04 · 10 ⁻⁹	2,578 · 10 ⁻⁵	1,235 · 10 ⁻⁷	2,597 · 10 ⁻⁸

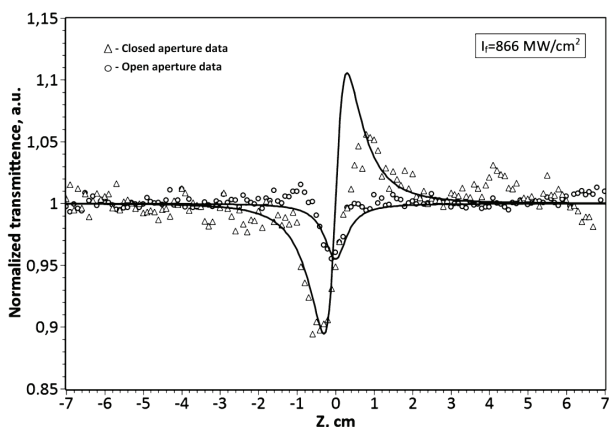


Рис. 6. Z-scan залежності нормалізованого пропускання плівки Cr₂O₃, осадженої при T_s = 800 К і тиску кисню 0,5 Па, від її положення Z відносно фокуса в фемтосекундному експерименті (λ = 800 нм). Неперервна лінія є теоретичною апроксимацією

В табл. 2 наведені величини, визначених із кривих Z-scan, нелінійно-оптичних параметрів досліджених плівок Cr₂O₃ на λ = 800 нм.

Як видно, для всіх зразків рефрактивна нелінійність Reχ⁽³⁾ є додатною, тобто має місце самофокусування. Максимальне значення Reχ⁽³⁾ = 1,75 · 10⁻⁷ esu одержане для аморфної плівки, осадженої при тиску кисню 0,5 Па. Величини Reχ⁽³⁾ для полікристалічних плівок, осаджених при тиску кисню 0,1 Па і 0,5 Па, того самого по-

рядку, але відповідно менші в 2,2 і 1,4 раза від максимального. Порівнюючи ці величини із даними для плівок Fe₂O₃ видно, що вони приблизно на порядок менші.

Як і у випадку плівок Fe₂O₃, природу рефрактивної нелінійності Cr₂O₃ можна пов'язати з сукупним внеском нелінійності, пов'язаної з процесами внутрішньозонного розсіяння вільних рівноважних електронів і нелінійної поляризації зв'язаних електронів. При цьому, враховуючи те, що довжина хвилі діючого лазера – 800 нм, у випадку Cr₂O₃ зміщення від краю поглинання значно більше, ніж для Fe₂O₃ і тому внесок нелінійної поляризації зв'язаних електронів тут може бути меншим, ніж в Fe₂O₃.

4. Висновок

Методом Z-scan за допомогою лазерного випромінювання (λ = 800 нм; τ = 180 фс) проведено вимірювання параметрів кубічної оптичної нелінійності тонких, нанорозмірної товщини, плівок Fe₂O₃ та Cr₂O₃, осаджених способом лазерної абляції на скляні підкладки. В залежності від температури підкладки при нашіленні, плівки Fe₂O₃ і можливо Cr₂O₃ мали або аморфну (T_s = 293 К), або полікристалічну (T_s = 800 К), структуру. Оцінені за спектрами екстинкції ширини заборонених зон становлять, відповідно, E_g ~ 2,4 eВ і E_g ~ 2,2 eВ для плівок Fe₂O₃, синтезованих на підкладки при

температурі 293 К і 800 К та $E_g \sim 3$ еВ для плівок Cr₂O₃, осаджених на підкладку, нагріту до 800 К. Величини коефіцієнтів кубічної нелінійної сприйнятливості $\text{Re}\chi^{(3)}$ плівок Fe₂O₃ відповідно аморфної і полікристалічної структури виявились порядку 10^{-6} esu і 10^{-7} esu. Найвище значення $\text{Re}\chi^{(3)} = 6,45 \cdot 10^{-6}$ esu одержано для аморфної плівки Fe₂O₃, осадженої при тиску кисню в камері напылення 0,5 Па. Всі плівки оксиду заліза показали нелінійне поглинання з коефіцієнтом β порядку 10^{-4} – 10^{-5} см/Вт, натомість плівки Cr₂O₃, отримані при $T_s = 800$ К, виявили нелінійне поглинання $\beta \sim 10^{-5}$ см/Вт, а плівки, напылені при $T_s = 293$ К, показали нелінійне просвітлення. Найбільш ймовірними механізмами рефрактивної нелінійності всіх досліджених зразків представляються “керівська” нелінійність та внутрішньозонне розсіяння рівноважних електронів під дією лазерного випромінювання.

Досить високі значення рефрактивної нелінійності досліджених плівкових матеріалів робить їх перспективними для практичних застосувань в приладах оптоелектроніки.

Робота виконана з використанням лазерної установки лазерного фемтосекундного центру НАН України при Інституті фізики. Автори вдячні співробітникам центру за сприяння при проведенні вимірювань.

1. H.S. Zhou, A. Mito, D. Kundu, and I. Honma, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **19**, 539 (2000).
2. T. Hashimoto, T. Yoko, and S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **101**, 64 (1993).
3. T. Hashimoto, T. Yamada, and T. Yoko, *J. Appl. Phys.* **80**, 3184 (1996).
4. B. Yu, C. Zhu, and F. Gan, *Physica E* **8**, 360 (2000).
5. G. Chatzikyriakos, K. Pliopoulos, A. Bakandritsos, and S. Couris, *Chem. Phys. Lett.* **493**, 314 (2010).
6. S.A. Mulenko, M.S. Brodyn, and V.Ya. Gayvoronsky, *Proc. SPIE* **6161**, 616107 (2006).
7. H. Jiang, R.I. Gomez-Abal, P. Rinke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **82**, 045108 (2009).
8. J.A. Crawford and R.W. Vest, *J. Appl. Phys.* **35**, 2413 (1964).

9. S. Sahoo and C. Binek, *Phil. Mag. Lett.* **87**, 3 (2007).
10. Chun-Shen Cheng, H. Gomi, and H. Sakat, *Phys. Status Solidi A* **155**, 417 (1996).
11. Z.T. Khodair, G.A. Kazem, and A.A. Habeeb, *Iraqi J. Phys.* **10**, 17 (2012).
12. V.N. Muthukumar, R. Valentí, and C. Gros, *Phys. Rev. B* **54**, 433 (1996).
13. R.V. Pisarev, M. Fiebig, and D. Fröhlich, *Ferroelectrics* **204**, 1 (1997).
14. L. Blaney, *Lehigh Rev.* **15**, 5 (2007).
15. R. Shannon, R. Shannon, O. Medenbach, and R. Fischer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 4 (2002).
16. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, and E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Elect.* **26**, 760 (1990).
17. H.M. Gibbs, *Optical Bistability: Controlling Light with Light* (Academic Press, New York, 1985).
18. A.A. Borshch, M.S. Brodin, and V.I. Volkov, *Refractive Nonlinearity of Wide-Band Semiconductors and Applications* (Harwood Academic Publ, Chur, 1990).

Одержано 19.01.16

M.S. Brodyn, S.A. Molenko, V.I. Rudenko, V.R. Liakhovetskyi, M.V. Volovyk, N. Stefan

CUBIC OPTICAL NONLINEARITY OF THIN Fe₂O₃ AND Cr₂O₃ FILMS SYNTHESIZED BY PULSED LASER DEPOSITION

Резюме

The extinction spectra and the parameters of cubic optical nonlinearity in thin Fe₂O₃ and Cr₂O₃ films deposited on glass substrates with the use of the laser sputtering method have been measured. The cubic optical nonlinearity is studied, by using femtosecond laser radiation with the wavelength $\lambda = 800$ nm and the pulse duration $\tau = 180$ fs. The energy gap width evaluated from the extinction spectra is found to equal $E_g \approx 2.4$ eV and 2.2 eV for Fe₂O₃ films synthesized on the substrates at temperatures of 293 K and 800 K, respectively, and $E_g \approx 3$ eV for Cr₂O₃ films deposited on the substrate heated up to 800 K. Rather high values are obtained for the coefficients of refractive nonlinearity: $\text{Re}\chi^{(3)} \sim 10^{-6}$ esu for Fe₂O₃ films and $\text{Re}\chi^{(3)} \sim 10^{-7}$ esu for Cr₂O₃ ones. The determined values of $\text{Im}\chi^{(3)}$ amounted to about $10^{-6} \div 10^{-7}$ esu for Fe₂O₃ films and about 10^{-8} esu for Cr₂O₃ ones. Probable mechanisms of refractive nonlinearity have been proposed.