

УДК 535

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК КАЛИЕВО-АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ГАЛОГЕНИДОВ МЕДИ**А.А. Ким, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский**

Представлены результаты экспериментального исследования нелинейно-оптических свойств калиево-алюмоборатных стекол с нанокристаллами CuCl и CuBr в наносекундном диапазоне на длине волны 532 нм. Показано, что нелинейно-оптический отклик проявляется в виде ограничения излучения, имеет пороговый характер и происходит в двух интервалах энергий лазерных импульсов: 10^{-10} – 10^{-8} Дж и 10^{-4} – 10^{-2} Дж. Проведено сравнение нелинейных характеристик стекол с нанокристаллами CuCl и CuBr и предложены модели, объясняющие наблюдаемые эффекты.

Ключевые слова: калиево-алюмоборатное стекло, нанокристалл, хлорид меди, бромид меди, нелинейно-оптический отклик.

Введение

Нелинейно-оптические свойства кристаллов галогенидов меди являются объектом пристального изучения на протяжении десятилетий [1]. Как правило, такие исследования проводятся в полосе экситонного поглощения при криогенных температурах. В то же время, как показали недавние эксперименты, в стеклах с нанокристаллами CuCl наблюдается низкопороговый нелинейно-оптический отклик в нано- и пикосекундном диапазонах при комнатной температуре [2]. В работах [1–3] исследовались стекла ФХС-7, обладающие «медленным» фотохромным эффектом [3], который может накладываться на «быстрый» нелинейно-оптический отклик и вносить искажения в интерпретацию результатов. Кроме того, для практических применений требуются низкопороговые нелинейно-оптические среды с высоким быстродействием и не обладающие «медленным» фотохромизмом.

В СПбГУ ИТМО на кафедре ОТиМ были впервые синтезированы стекла на калиево-алюмоборатной (КАБ) основе с нанокристаллами галогенидов меди, которые не обладают фотохромным

эффектом, но, в то же время, имеют ярко выраженную оптическую нелинейность [4]. Целью работы является экспериментальное исследование нелинейно-оптических свойств КАБ стекол с нанокристаллами CuCl и CuBr, сопоставление их характеристик и анализ механизмов возникновения нелинейно-оптического отклика.

Методика экспериментов

Для проведения экспериментов были синтезированы КАБ стекла следующих составов: (а) $20\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3$ с добавками 8% NaBr, 2% Cu_2O , SnO_2 , Sb_2O_3 ; и (б) $20\text{K}_2\text{O}-25\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3$ с добавками 9,35% NaCl, 6,1% Cu_2O , SnO_2 , Sb_2O_3 .

Стекла синтезировались в количестве 200 г в кварцевом тигле с применением кварцевой мешалки при температуре $t=1350^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, отжиг проводился при $t=400^\circ\text{C}$ в муфельной печи N7/H (Nabertherm). Синтезированные стекла имели голубоватую окраску, что связано с присутствием в них ионов двухвалентной меди. Толщина образцов была равна 4 мм. Температура стеклования КАБ стекол, измеренная с помощью дифференциального термического анализатора STA 6000 (Perkin Elmer), составила 390°C . Для формирования нанокристаллов галогенидов меди проводилась термообработка стекол в муфельной печи при $t=400^\circ\text{C}$ и $t=420^\circ\text{C}$ в течение 10 ч.

Рентгенофазовый анализ (рентгеновский дифрактометр Rigaku) показал наличие в стеклах кристаллических наночастиц CuBr и CuCl. Для стекол с CuBr определен размер наночастиц – 10 нм для случая термообработки при $t=420^\circ\text{C}$ и 5 нм при $t=400^\circ\text{C}$, что согласуется с [3, 5]. Согласно [6], в таких стеклах может также присутствовать кристаллическая фаза K_2CuBr_3 . Образование нанокристаллов CuCl и CuBr в синтезированных стеклах подтверждается присутствием соответствующих экситонных полос поглощения на спектрах оптической плотности (рис. 1, а), измеренных на спектрофотометре Lambda 900 Perkin Elmer. Увеличение температуры термообработки приводит к длинноволновому сдвигу экситонных полос поглощения, что указывает на наличие квантово-размерных эффектов и на зависимость размера нанокристаллов от температуры. «Медленный» фотохромный эффект в синтезированных стеклах отсутствовал даже после длительного облучения ультрафиолетовым излучением.

Фотохромный эффект в стеклах ФХС-7 определяется тем, что наночастицы CuCl, входящие в состав этих стекол, находятся внутри нанопор стекла в свободном состоянии, и между наночастицей и стеклянной матрицей существует вакуумный зазор. В КАБ стеклах вакуумный зазор между наночастицей галогенида меди и стеклянной матрицей отсутствует. По этой причине фотохимическая реакция диссоциации CuCl на атом меди и газообразный хлор оказывается невозможной.

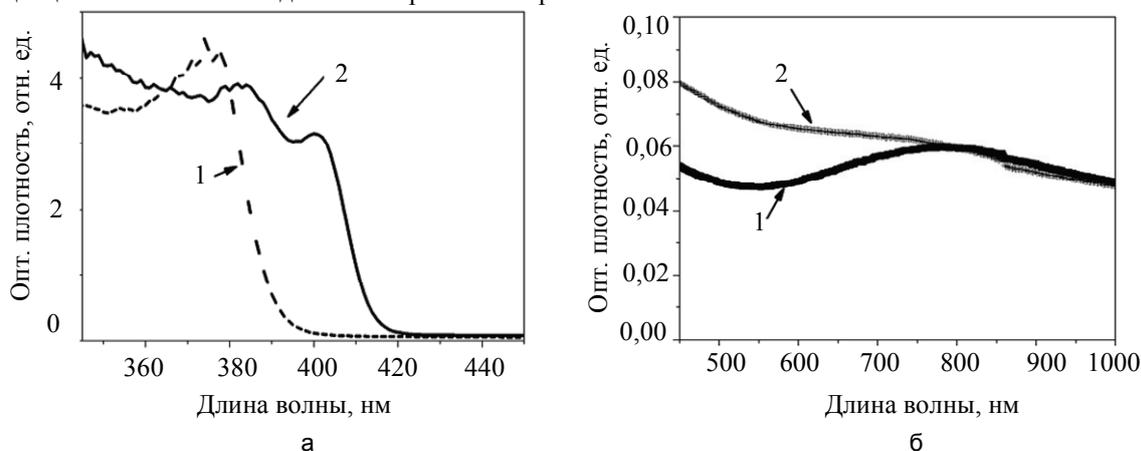


Рис. 1. Спектральная зависимость оптической плотности КАБ стекол с нанокристаллами для разных спектральных диапазонов (а, б): CuCl (1) и CuBr (2)

Исследование нелинейно-оптических свойств проводилось с помощью YAG:Nd лазера SOLAR 512 ($\lambda=530$ нм, $\tau=7$ нс) в многомодовом режиме с энергией излучения в импульсе 68 мДж. Образец помещался в фокальную плоскость телескопа, образованного двумя положительными линзами с фокусным расстоянием 27 мм. Энергия излучения, падающего на образец, варьировалась калиброванными ослабителями. Регистрация излучения, прошедшего через образец, производилась с помощью фотоприемника Coherent J3S-10 и J3-05. Перед фотоприемником размещалась диафрагма диаметром 6 мм.

Экспериментальные результаты

На рис. 2 показаны экспериментальные зависимости коэффициента пропускания КАБ стекол от энергии падающего излучения в интервале $5 \cdot 10^{-10}$ – $1,5 \cdot 10^{-2}$ Дж. Из рисунка видно, что КАБ стекла с нанокристаллами CuCl имеют выраженную низкопороговую нелинейность в виде ограничения излучения в интервале энергий $5 \cdot 10^{-10}$ – 10^{-8} Дж и нелинейность при относительно высоких энергиях излучения в интервале 10^{-4} – $5 \cdot 10^{-3}$ Дж (кривая 1). В образце КАБ стекла с нанокристаллами CuBr низкопороговая нели-

нейно-оптический эффект отсутствует, а эффект ограничения излучения в интервале энергий 10^{-4} – $1,5 \cdot 10^{-2}$ Дж (кривая 1) выражен более явно, чем в стекле первого типа.

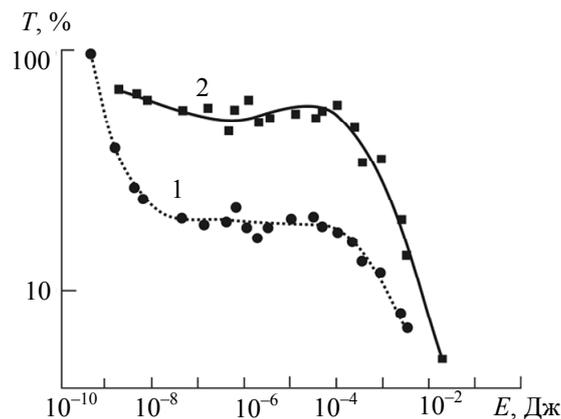


Рис. 2. Нелинейно-оптический отклик $\lambda=530$ нм, $t=7$ нс КАБ стекло с нанокристаллами: 1 – CuCl; 2 – CuBr

Из экспериментальных результатов следует, что нелинейно-оптический отклик стекол с нанокристаллами галогенидов меди состоит из двух характерных областей – низкопороговой и высокопороговой. Эти области разделены интервалом энергий, в котором нелинейность выражена слабо. В дальнейшем определим низкопороговую область нелинейности как область I, интервал со слабо выраженной нелинейностью – как область II, высокопороговую область нелинейности – как область III. Рассмотрим процессы, которые могут приводить к формированию отклика в I области нелинейности. Так как плотности энергии в данном диапазоне чрезвычайно малы, то отклик может формироваться только за счет однофотонных процессов поглощения. Тепловыми эффектами в данном диапазоне энергий также можно пренебречь. Ширина запрещенной зоны CuCl равна 3,5 эВ, а CuBr – 2,9 эВ. В случае наночастиц ширина запрещенной зоны может быть больше этой величины благодаря квантово-размерным эффектам. Длине волны 532 нм соответствует фотон с энергией 2,3 эВ. Очевидно, что фотоны с такой энергией не могут приводить к процессам однофотонного межзонного поглощения в нанокристаллах CuHal. В то же время нанокристаллы содержат примеси и дефекты, которые создают глубокие примесные уровни в запрещенной зоне CuHal. Такие примесные уровни являются ловушками для свободных носителей заряда (электронов) [8]. Если энергетический зазор между примесным уровнем и дном зоны проводимости не превышает энергию фотона, то может происходить процесс однофотонного примесного поглощения с генерацией свободного электрона. Увеличение концентрации свободных электронов приводит к изменению (уменьшению) показателя преломления нанокристаллов и, следовательно, к уменьшению эффективного показателя преломления композитной среды в области лазерного пучка. В этом случае в области пучка формируется отрицательная динамическая линза, приводящая к самодефокусировке излучения и, в результате, к ограничению излучения.

Прекращение сильно выраженного нелинейного отклика в области I может быть связано с насыщением примесного поглощения. В то же время в области нелинейности II наблюдается слабо выраженный эффект ограничения. Он может быть связан с каскадными переходами – процессом с участием двух фотонов, сопровождающимся переходом электрона из валентной зоны через примесь в зону проводимости. Вероятность таких процессов невелика, поэтому эффект ограничения слабо выражен.

Наконец, в области нелинейности III снова наблюдается ярко выраженный эффект ограничения. Так как в данном диапазоне плотностей энергии интенсивность излучения в фокусе высока, то могут происходить процессы двухфотонного поглощения, тепловые процессы и фотогенерация нестабильных центров окраски в нанокристаллах CuHal.

Двухфотонное поглощение само по себе сопровождается ограничением излучения. Межзонная фотогенерация электронов, сопровождающая двухфотонное поглощение, приводит к образованию отрицательной динамической линзы и к самодефокусировке излучения. Тепловые процессы вызывают изменение показателя преломления среды в области пучка в результате термооптического эффекта и возникновения локальных механических напряжений. Данные эффекты могут приводить как к самодефокусировке, так и к самофокусировке излучения. В ряде полупроводников вклад в нелинейное изменение показателя преломления может вносить фоторефрактивный эффект, связанный с возникновением локального электрического поля при диффузии неравновесных носителей заряда. Однако процессы, связанные с диффузией носителей заряда, являются медленными и не могут влиять на нелинейно-оптический отклик в наносекундном диапазоне.

Из рис. 2 видно, что в КАБ стеклах с нанокристаллами CuBr низкопороговый эффект ограничения выражен достаточно слабо по сравнению с КАБ стеклами с нанокристаллами CuCl. В то же время рис. 1, б, показывает, что поглощение стекол первого типа на длине волны лазерного излучения 532,1 нм выше, чем поглощение стекол второго типа. Подробный анализ причин такого различия и выяснение механиз-

мов, приводящих к уменьшению низкого порога ограничения в стеклах с нанокристаллами CuBr, будет проведен на дальнейших этапах исследования.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования нелинейно-оптических свойств нанокристаллов с нанокристаллами галогенидов меди показали, что низкого порога часть нелинейно-оптического отклика связана с самодефокусировкой излучения при фотогенерации электронов с глубоких примесных уровней. Оптический отклик при $E_{\text{вх}} > 2 \cdot 10^{-4}$ Дж связан с фотогенерацией нестабильных центров окраски в нанокристаллах CuHal. Дополнительными эффектами, дающими вклад в нелинейно-оптический отклик при высокой интенсивности излучения, являются двухфотонное поглощение и светоиндуцированная тепловая линза в фокусе лазерного пучка. Экспериментально показано различие между нелинейно-оптическим откликом стекол двух типов. Экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что для создания низкого порога нелинейно-оптических устройств выгодно использовать КАБ стекла с нанокристаллами CuCl, имеющие порог возникновения отклика на уровне 10^{-10} Дж.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (контракт П412 12.05.2010, Минобрнауки РФ).

Литература

1. Nonlinear absorption and refraction in CuCl at 532 nm / A.A. Said, T. Xia, D.J. E.W. Hagan and Van Stryland // J. Opt. Soc. Am. B. – 1997. – V. 14. – № 4.
2. Низкого порога нелинейно-оптический отклик фотохромных стекол с нанокристаллами хлорида меди / Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский // Оптический журнал. – 2008. – Т. 75. – № 12. – С. 61–65.
3. Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses // CRC Press LLC. – 1998. – 190 с.
4. Нелинейно-оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди / А.А. Ким, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский, П.С. Ширшнев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 9. – С. 22–28.
5. Распределение по размерам наночастиц CuCl в стекле на различных стадиях нуклеации / П.М. Валов, В.И. Лейман // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – Вып. 8. – С. 1607–1612.
6. Phase Equilibria in Copper(I) Bromide-MBr Systems (M = Li, Na, K) / A. Wojakowska, E. Krzyzak, A. Wojakowski, M. Wolcyrz // A Journal of Physical Sciences. – 2007. – V. 62a. – P. 507–512.
7. Multiphoton generation of electron-hole pairs in crystals with deep impurities. Two-photon band-impurity transition probabilities / R.S. Levitski, E.Yu. Perlin and Popov A.A. // Opt. J. – 2010. – Т. 77. – P. 3–9.

Ким Александр Александрович	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, kimalalexandr@yandex.ru
Никоноров Николай Валентинович	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, Nikonorov@oi.ifmo.ru
Сидоров Александр Иванович	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, aisidorov@qip.ru
Цехомский Виктор Алексеевич	– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, tsekoms@mail.ru