

07

Нелинейно-оптические эффекты в стеклах с нанокристаллами хлорида меди

© А.А. Ким, Н.В. Никаноров, А.И. Сидоров, В.А. Цехомский,
П.С. Ширшнев

Санкт-Петербургский государственный университет информационных
технологий, механики и оптики

E-mail: kimalexandr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 октября 2010 г.

Представлены результаты экспериментального исследования нелинейно-оптических свойств стекол с нанокристаллами хлорида меди на длине волны 532 и 1064 nm. Показано, что нелинейно-оптический отклик проявляется в ограничении излучения (optical limiting) и состоит из двух областей: низкопороговой и высокопороговой. Низкопороговый отклик связан с самодефокусировкой излучения, механизм высокопорогового отклика определяется эффектами двухфотонного поглощения, фотогенерации центров окраски и образованием тепловой линзы.

Композитные среды на основе диэлектрической матрицы и полупроводниковых наночастиц активно исследуются последние несколько десятков лет [1–3]. Наиболее широко изучены композитные среды с наночастицами соединений типа $A^I B^{VIII}$ (галогениды Ag и Cu), $A^{II} B^{VI}$ (CdSe, CdS), $A^{III} B^V$ (InP), $A^{IV} B^{VI}$ (PbS). Известно, что в фотохромных силикатных стеклах с наночастицами CuCl наблюдается нелинейно-оптическое ограничение [3] при малых плотностях энергий излучения видимой области спектра в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3} J/cm². В работе [3] предложены возможные механизмы данного эффекта. Целью настоящей работы является продолжение экспериментального исследования и нелинейно-оптических свойств стекол с наночастицами CuCl. При этом используются другие матрицы (основы) стекол, в частности калиевоалюмооборатное стекло с нанокристаллами CuCl. Калиевоалюмооборатные стекла позволяют проводить термообработку при более низких температурах по сравнению с силикатными стеклами, что позволяет исключить нежелательные процессы в стекле, возникающие

при температурах выше 420°C , так как температура плавления CuCl составляет 420°C [4].

В экспериментах использовались две группы стекол. В первую группу входили образцы силикатного стекла, имеющего следующий начальный состав $\text{Na}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ с добавлением CuCO_3 и NaCl (стекло ФХС-7 [4]). Во вторую группу входили образцы алюмоборатного стекла (ABG), сваренные в СПб ГУ ИТМО, с начальным составом $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$ с добавлением Cu_2O , NaCl , Sn_2O_3 , Sb_2O_3 , Na_3AlF_6 и NH_4PO_4 . Образцы стекла ФХС-7 подвергались термообработке при температуре 540°C в течение 10 h. Коэффициент пропускания образцов для слабого оптического сигнала в спектральном интервале $450\text{--}1000\text{ nm}$ был равен $70\text{--}80\%$. Стекла ABG обрабатывались при температуре 412°C в течение 10 h. Коэффициент пропускания данных образцов для слабого оптического сигнала в спектральном интервале $450\text{--}1000\text{ nm}$ был равен $50\text{--}70\%$. В результате термообработки в стеклах первой и второй группы формируются нанокристаллы хлорида (CuCl), концентрация и размер которых зависят от режима термической обработки. Наличие нанокристаллов CuCl в образцах подтверждается появлением экситонной полосы поглощения CuCl в спектральном интервале $350\text{--}380\text{ nm}$ [4,5]. Согласно [5], в результате термообработки образцов стекол ФХС-7 при температуре 580° в течение 10 h средний размер нанокристаллов оценивается как $7\text{--}10\text{ nm}$. Образцы стекла ФХС-7 подвергались фотосенсибилизации путем УФ-облучения в течение 45 min. После облучения данная группа образцов выдерживалась в темноте в течение 24 h. При фотосенсибилизации нанокристаллов CuCl в них возникают нейтральные атомы и кластеры меди [4], которые служат „зародышами“ центров окраски. В образцах ФХС-7 наблюдается „медленный“, фотохромизм [4] — обратимое потемнение при облучении видимым или ультрафиолетовым излучением. В образцах ABG „медленный“ фотохромизм отсутствует.

В качестве источника излучения в экспериментах использовался одномодовый YAG:Nd-лазер (SOLAR 512) с длинами волн генерации 1064 и 532 nm и длительностью лазерного импульса 5 ns . Диаметр пучка был равен 2 mm . Исследования проводились в параллельном и сфокусированном пучках. В последнем случае образец помещался в фокальную плоскость телескопа (1:1) с фокусным расстоянием 27 mm . Перед фотоприемником размещалась диафрагма диаметром 2 mm . Наличие диафрагмы позволяло наблюдать эффект самодифракции излучения для случая сфокусированного пучка (аналог метода Z-скан) [6].

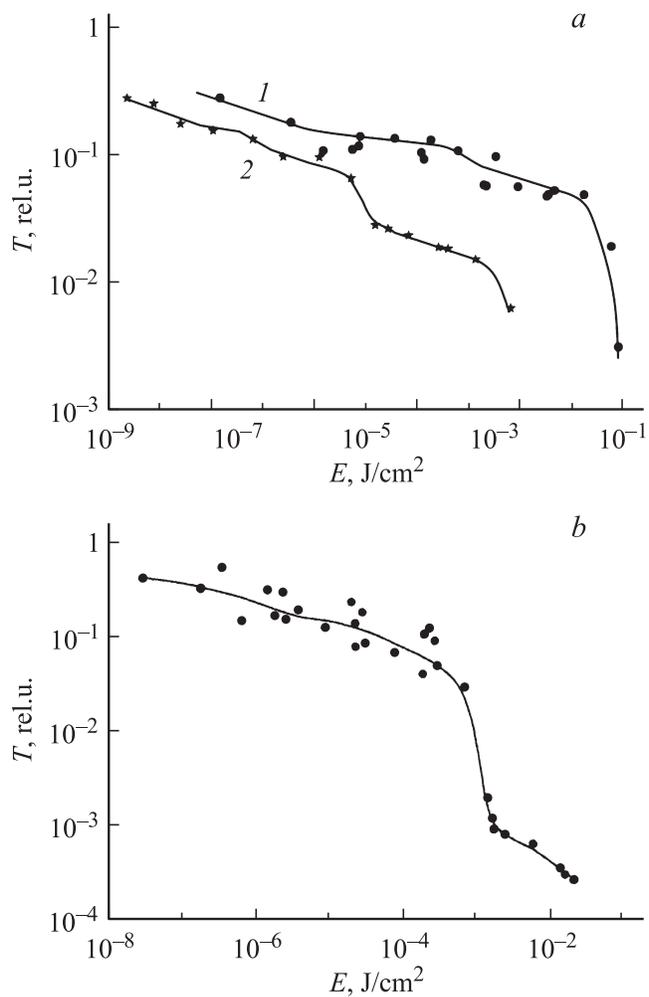


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания от плотности энергии падающего излучения, $\lambda = 532$ nm: *a* — ФХС-7, 1 — параллельный пучок; 2 — сфокусированный пучок; *b* — АВГ, сфокусированный пучок.

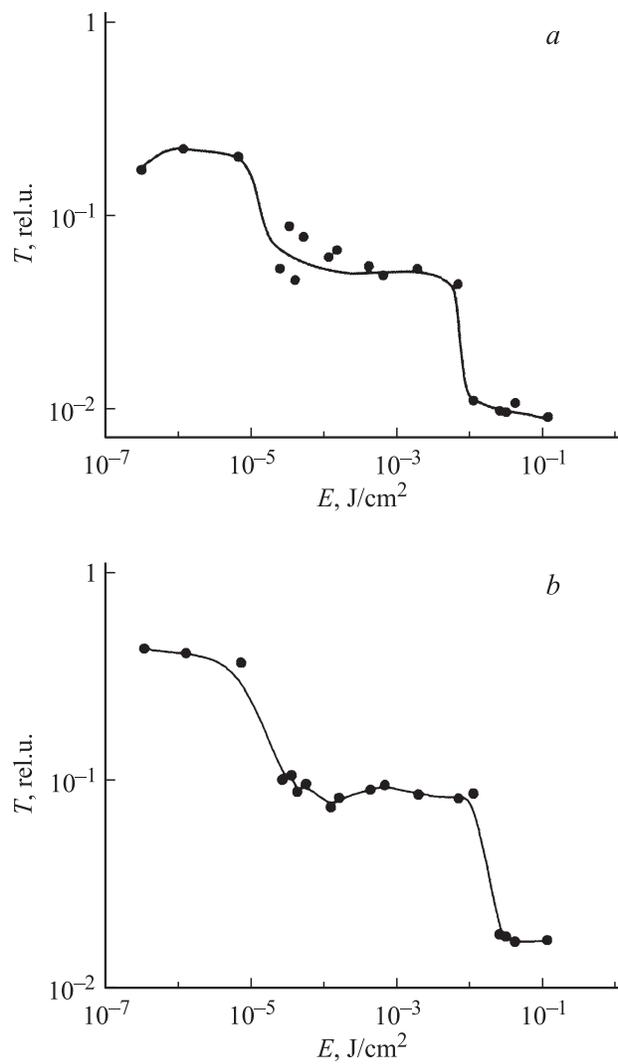


Рис. 2. Зависимость коэффициента пропускания от плотности энергии падающего излучения в сфокусированном пучке, $\lambda = 1064 \text{ nm}$: *a* — ФХС-7, *b* — АВГ.

Эксперименты показали, что нелинейно-оптический отклик образцов проявляется в ограничении излучения (рис. 1, 2). Эффект носит обратимый характер. Для $\lambda = 532 \text{ nm}$ на зависимостях $T(E)$ наблюдаются две области ограничения излучения (рис. 1) для обоих типов стекол. Как видно из рис. 1, образцы стекла АВГ обладают большим значением оптического ограничения при плотности энергии 10^{-3} J/cm^2 .

Предварительный расчет показывает, что слабо выраженный эффект ограничения при малой плотности энергии падающего излучения связан с самодифраксировкой излучения при однофотонной генерации носителей заряда с глубоких примесных уровней в нанокристаллах CuCl. Результатом данного процесса является изменение эффективного показателя преломления стекла в области лазерного пучка и формирование отрицательной динамической линзы [7]. По мере увеличения плотности энергии падающего излучения в данный процесс могут вносить вклад каскадные переходы с участием двух фотонов, но вероятность таких процессов низка.

Математическое моделирование показало, что эффект ограничения при высокой интенсивности излучения может быть связан с несколькими процессами, протекающими одновременно: двухфотонного поглощения, образования отрицательной динамической тепловой линзы и фотогенерацией нестабильных центров окраски в нанокристаллах CuCl.

Коэффициент двухфотонного поглощения CuCl равен $2.5 \pm \pm 0.3 \text{ cm/GW}$ для $\lambda = 532 \text{ nm}$ [8]. Поэтому при интенсивности излучения $2\text{--}10 \text{ MW/cm}^2$ вклад данного эффекта в ограничение излучения незначителен. Решение тепловой задачи показало, что нагрев матрицы приводит к уменьшению показателя преломления в области пучка на $\Delta n = 2 \cdot 10^{-5}$ при плотностях энергии выше 10^3 J/cm^2 . При этом градиент показателя преломления в сфокусированном пучке может достигать величины 10^{-2} cm^{-1} . Это указывает на существенную роль тепловых эффектов в высокопороговом нелинейно-оптическом отклике. Данный факт подтверждается сопоставлением формы экспериментальных зависимостей, полученных в оптической схеме с диафрагмой и без нее.

Фотогенерация центров окраски характерна для „медленного“ фотохроизма и связана с захватом ионами меди свободных электронов и образованием нейтральных атомов меди [4]. Аналогичный процесс происходит и при наносекундном лазерном воздействии [3]. Однако в этом случае атом меди находится в возбужденном состоянии и

центр окраски оказывается нестабильным, с малым временем жизни. Влияние такого процесса не велико, поскольку образцы стекла АВГ, не обладая „медленным фотохромизмом“, также проявляют оптическое ограничение в этом диапазоне энергий.

На зависимостях $T(E)$ для $\lambda = 1064 \text{ nm}$ также наблюдаются две области ограничения излучения (рис. 2). Однако в отличие от случая, рассмотренного выше, для обеих областей характерен сильно выраженный эффект ограничения. Малая энергия фотона исключает возможность двухфотонного поглощения. Скачкообразное изменение пропускания (рис. 2) свидетельствует о насыщении процесса однофотонного поглощения на примесях внутри запрещенной зоны CuCl . Вклад центров окраски в эффект ограничения на этой длине волны также несущественен, так как полоса поглощения центров окраски лежит в видимой области спектра. В то же время стекла с нанокристаллами CuCl имеют широкую полосу поглощения в спектральном интервале 600–1100 nm, связанную с присутствием в стекле ионов двухвалентной меди. Поэтому на длине волны 1064 nm существенную роль в формировании нелинейно-оптического отклика играют тепловые эффекты. В этом спектральном диапазоне поглощение матрицы стекла больше и изменение показателя преломления стекла значительно выше и составляет порядка $\Delta n = 4 \cdot 10^{-5}$ при плотностях энергии 10^{-4} J/cm^2 . Градиент теплового поля в области фокуса лазерного пучка вызывает сильные механические напряжения в образце, также приводящие к изменению показателя преломления. В области фокуса возможно возникновение акустического импульса и гиперзвуковой акустической волны. Сочетание термооптического, упруго-оптического и опто-акустического эффектов может оказывать влияние на динамику и геометрию сформированной в образце линзы и приводить к появлению двух энергетических областей ограничения в нелинейно-оптическом отклике на длине волны 1064 nm.

Таким образом, процесс оптического ограничения в стеклах с нанокристаллами CuCl при низких плотностях энергии связан в первую очередь с наличием примесных уровней в запрещенной зоне нанокристаллов CuCl . При высоких плотностях энергии оптическое ограничение в большей степени вызвано нагревом матрицы стекла и формированием отрицательно-динамической тепловой линзы в области фокуса.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ № 38017 (08-02-00084-а).

Список литературы

- [1] *Gaponenko S.V.* Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. P. 241.
- [2] *Persans P.D., Hayes T.M., Lurio L.B.* // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 349. P. 315–318.
- [3] *Никаноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А.* // Оптический журнал. 2008. Т. 75. № 12. С. 61–65.
- [4] *Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A.* Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. CRC Press LLC, 1998. P. 190.
- [5] *Валов П.М., Лейман В.И.* // ФТТ. 2009. Т. 51. В. 8. С. 1607–1612.
- [6] *Sheik-Bahaе M., Said A.A., Van Stryland E.W.* // Opt. Lett. 1989. V. 14. N 17. P. 955–957.
- [7] *Сидоров А.И.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 7. С. 77–81.
- [8] *Said A.A., Xia T., Hagan D.J., Van Stryland E.W.* // J. Opt. Soc. Am. B. April 1997. V. 14. N 4.