

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.

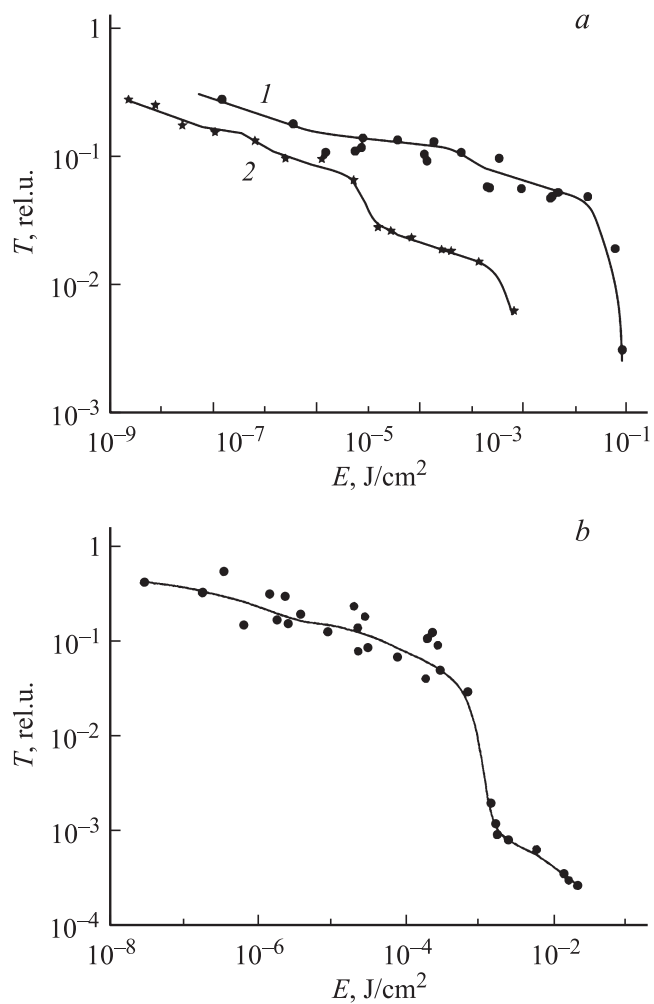
Представлены результаты экспериментального исследования нелинейно-оптических свойств стекол с нанокристаллами хлорида меди на длине волны 532 и 1064 nm. Показано, что нелинейно-оптический отклик проявляется в ограничении излучения (optical limiting) и состоит из двух областей: низкопороговой и высокопороговой. 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/cm<sup>2</sup>. 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

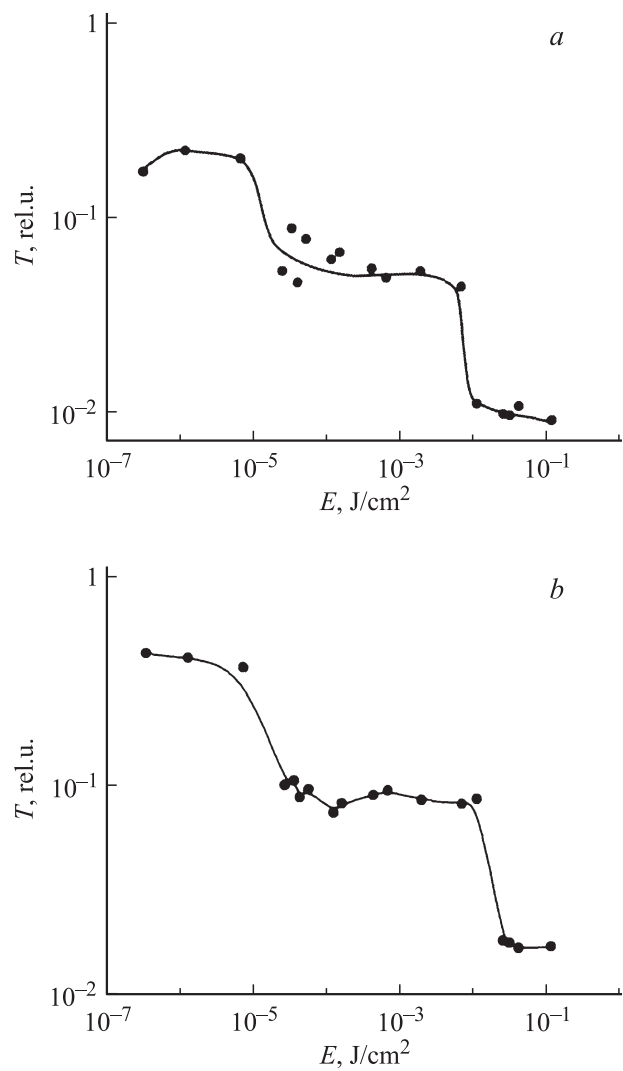
при температурах выше  $420^{\circ}\text{C}$ , так как температура плавления  $\text{CuCl}$  составляет  $420^{\circ}\text{C}$  [4].

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  $\text{CuCO}_3$  и  $\text{NaCl}$  (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  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Sn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{NH}_4\text{PO}_4$ . Образцы стекла ФХС-7 подвергались термообработке при температуре  $540^{\circ}\text{C}$  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  $412^{\circ}\text{C}$  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 ( $\text{CuCl}$ ), концентрация и размер которых зависят от режима термической обработки. Наличие нанокристаллов  $\text{CuCl}$  в образцах подтверждается появлением экситонной полосы поглощения  $\text{CuCl}$  в спектральном интервале  $350\text{--}380\text{ nm}$  [4,5]. Согласно [5], в результате термообработки образцов стекол ФХС-7 при температуре  $580^{\circ}$  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  $\text{CuCl}$  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  $532\text{ nm}$  и длительностью лазерного импульса  $5\text{ ns}$ . Диаметр пучка был равен  $2\text{ mm}$ . Исследования проводились в параллельном и сфокусированном пучках. В последнем случае образец помещался в фокальную плоскость телескопа (1:1) с фокусным расстоянием  $27\text{ mm}$ . Перед фотоприемником размещалась диафрагма диаметром  $2\text{ mm}$ . 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,  $\lambda = 1064$  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  $10^{-3} \text{ J/cm}^2$ .

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  $10^3 \text{ J/cm}^2$ . При этом градиент показателя преломления в сфокусированном пучке может достигать величины  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . 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  $\text{CuCl}$ . 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  $\text{CuCl}$  имеют широкую полосу поглощения в спектральном интервале  $600\text{--}1100 \text{ nm}$ , связанную с присутствием в стекле ионов двухвалентной меди. Поэтому на длине волны  $1064 \text{ nm}$  существенную роль в формировании нелинейно-оптического отклика играют тепловые эффекты. В этом спектральном диапазоне поглощение матрицы стекол больше и изменение показателя преломления стекла значительно выше и составляет порядка  $\Delta n = 4 \cdot 10^{-5}$  при плотностях энергии  $10^{-4} \text{ J/cm}^2$ . 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  $1064 \text{ nm}$ .

Таким образом, процесс оптического ограничения в стеклах с нанокристаллами  $\text{CuCl}$  при низких плотностях энергии связан в первую очередь с наличием примесных уровней в запрещенной зоне нанокристаллов  $\text{CuCl}$ . 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-Bahaee 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.