

Двухфотонное межзонное поглощение в кристаллах ниобата бария-стронция

П.Г.Зверев, Л.И.Ивлева, А.Я.Карасик, В.И.Луканин, Д.С.Чунаев

Исследовано двухфотонное межзонное поглощение в чистых и легированных ионами Ni и La фоторефрактивных кристаллах ниобата бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($x=0.61, 0.75$) при возбуждении цугами пикосекундных импульсов с длиной волны 523.5 нм. Определены коэффициенты двухфотонного поглощения, варьирующиеся от 0.17 до 0.31 см/ГВт в зависимости от азимута линейной поляризации возбуждающего излучения и химического состава образцов. В зависимостях пропускания кристаллов от интенсивности возбуждения обнаружен гистерезис, связанный с наведенным однофотонным поглощением с возбужденных уровней.

Ключевые слова: кристаллы ниобата бария-стронция, двухфотонное поглощение, межзонное поглощение, фоторефрактивный кристалл.

1. Введение

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата бария-стронция (SBN) впервые были синтезированы в 60-х годах прошлого столетия. Твердые растворы SBN относятся к классу релаксорных сегнетоэлектриков и обладают уникальными фоторефрактивными, электрооптическими, нелинейно-оптическими и диэлектрическими характеристиками [1]. Благодаря чрезвычайно высоким значениям диэлектрической проницаемости, пиро-, пьезо- и электрооптических коэффициентов они находят применение как в обычных, так и в пленочных и волноводных структурах [2–4]. Свойства кристаллов $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ определяются как их составом (x может варьироваться от 0.20 до 0.85), так и наличием специально вводимых в кристалл примесей. Легированные кристаллы SBN (с примесями Ce, Sr, Co) являются одними из наиболее интересных материалов для динамической голографии, в частности для обращения волнового фронта, оптической памяти, а также для эффективного управления пространственно-временными параметрами оптического излучения и создания электрооптических модуляторов и затворов [5–8].

Наряду с практическими приложениями кристаллы SBN представляют интерес для фундаментальных исследований и могут рассматриваться как модельные объекты при исследовании систем с разупорядоченной структурой [9, 10]. Введение примесей приводит к изменению оптической прозрачности кристаллов, усилению их фоторефрактивных и диэлектрических характеристик. Возможность использования кристаллов SBN в качестве ячеек оптической памяти или для записи долгоживущих голограмм связана, в частности, с нелинейным процессом

четырёхфотонного смешения. Наряду с уникальными фоторефрактивными свойствами, в кристаллах SBN наблюдаются сильные нелинейно-оптические свойства: в частности, в работе [11] наблюдался процесс вынужденного комбинационного рассеяния на симметричных высокочастотных колебаниях анионного комплекса (NbO_3). Однако данные о константах нелинейных процессов, определяющих их эффективность, практически отсутствуют.

В настоящей работе в кристаллах SBN исследован нелинейный процесс межзонного двухфотонного поглощения (ДФП) и измерены коэффициенты ДФП. Исследованию процессов генерации и релаксации электронных возбуждений при двух- и однофотонном поглощении (ОФП) в неорганических и органических средах (в частности в оксидных, фторидных средах и полупроводниках) при нано-, пико- и фемтосекундном лазерном возбуждении уделяется пристальное внимание, о чем свидетельствует большое число публикаций (см., напр., [12–15]).

Процесс ДФП открывает дополнительные возможности для спектроскопии, в особенности при возбуждении электронных состояний в зоне проводимости, где материал практически непрозрачен, и использование ОФП позволяет проводить исследования, в основном методами люминесцентной спектроскопии. В случае межзонного ДФП, в отличие от ОФП, реализуется однородное объемное возбуждение среды и появляется возможность избавиться от безызлучательных потерь в приповерхностном слое, возникающих при ОФП и зависящих от качества поверхности материала [16]. Отличие правил отбора для электронных переходов при ОФП и ДФП также расширяет возможности исследований. Измерение коэффициентов ДФП для различных сред является самостоятельной задачей. Такие данные отсутствуют для множества материалов, широко используемых как в нелинейной оптике, так и в устройствах детектирования ионизирующих излучений. Процесс ДФП может быть использован для управления энергетическими, временными, спектральными и пространственными параметрами лазерного излучения, например мощностью и длительностью лазерных импульсов [13]. Метод ДФП позволяет повысить

П.Г.Зверев, Л.И.Ивлева, А.Я.Карасик, В.И.Луканин, Д.С.Чунаев.
Институт общей физики РАН им. А.М.Прохорова, Россия, 119991
Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: zverev@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 6 марта 2012 г., после доработки – 25 апреля 2012 г.

пространственное разрешение при лазерном микроструктурировании материалов и в микроскопии [17].

Ранее мы исследовали ДФП в оксидных кристаллах вольфрамов и молибдатов, которые представляют особый интерес для датчиков ионизирующего излучения [16], а также для ВКР-преобразователей частоты лазерного излучения [18]. Была разработана методика исследования ДФП с пикосекундным временным разрешением при лазерном возбуждении цугом пикосекундных лазерных импульсов с плавно изменяемой интенсивностью. Это позволило получить новую информацию о процессах генерации и релаксации электронных возбуждений, измерить коэффициенты ДФП в оксидных кристаллах, а также сравнить коэффициенты ДФП и ВКР-усиления, оценить конкуренцию этих нелинейных процессов, связанных с кубической нелинейной восприимчивостью [19, 20].

Цель настоящей работы – исследование двухфотонного поглощения в кристаллах SBN при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами с длиной волны 523.5 нм.

2. Объекты исследования

Исследованные образцы кристаллов, выращенные в ИОФ РАН модифицированным способом Степанова [21], были изготовлены из номинально чистых кристаллов SBN-61 ($x = 0.61$) и SBN-75 ($x = 0.75$), а также кристаллов SBN-61, легированных ионами Ni (0.05 вес.% Ni_2O_3), La (0.5 вес.% La_2O_3) и Co (0.05 вес.% Co_3O_4). Примесь вводилась в шихту в виде соответствующего оксида до начала процесса выращивания кристалла. При малых концентрациях примеси эффективный коэффициент распределения близок к единице, поэтому кристаллы характеризовались значением концентрации введенной примеси. Экспериментальные образцы кристаллов имели прямоугольную форму с поперечным сечением 6×8 мм и длиной 8–11 мм, причем их кристаллографическая ось C_4 была перпендикулярна оси распространения излучения. Исследованные образцы относятся к классу сегнетоэлектриков-релаксоров, для которых характерно наличие доменов 180-градусной ориентации и размытый фазовый переход. Фазовый переход из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу для данных кристаллов имеет место при температурах от 60 до 80 °С в зависимости от состава [22, 23]. В наших экспериментах исследования кристаллов SBN выполнялись при комнатной температуре. Предварительная поляризация (монодоменизация) экспериментальных образцов не проводилась.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Край полосы пропускания в коротковолновой области спектра в кристаллах SBN находится в диапазоне длин волн 380–530 нм в зависимости от типа и концентрации легирующей примеси (рис.1). В номинально чистых кристаллах SBN-61 и SBN-75, а также в кристалле SBN-61(La) спектры поглощения в ближней УФ области совпадают (рис.1, кривая 1). Введение легирующих примесей Ni и Co приводит к созданию дополнительных примесных энергетических уровней, что усиливает их фото-рефрактивные свойства [21] и приводит к сдвигу края полосы поглощения в длинноволновую область (рис.1, кривые 2 и 3).

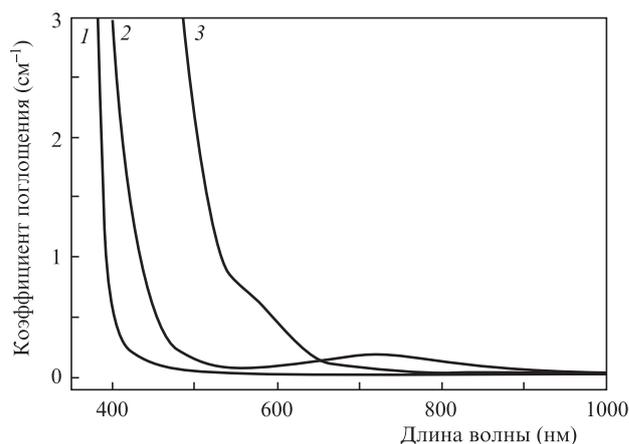


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов SBN-75, SBN-61 и SBN-61(La) (кривая 1), SBN-61(Ni) (2) и SBN-61(Co) (3).

Экспериментальная установка для исследования ДФП подробно описана в работе [20]. Возбуждение кристаллов осуществлялось излучением второй гармоники Nd:YLiF₄-лазера с пассивной синхронизацией мод и длиной волны генерации 523.5 нм. Энергия кванта возбуждения ($h\nu = 2.36$ эВ) соответствует области прозрачности для всех исследованных кристаллов, кроме SBN-61(Co). Энергия двух квантов возбуждения, равная 4.72 эВ, попадает в зону проводимости кристаллов ($h\nu < E_g < 2h\nu$). Лазер работал в режиме одной поперечной TEM₀₀-моды. Поляризованное возбуждающее излучение представляло собой цуг спектрально-ограниченных импульсов длительностью 20 пс, с общей энергией в цуге до 3 мДж. Длительность цуга составляла около 100 нс, а частота следования – до 10 Гц. Излучение фокусировалось линзой ($f = 112$ мм) в исследуемый образец. Временная структура прошедшего излучения измерялась быстродействующим Ge-фотодиодом и анализировалась цифровым осциллографом Tektronix DPO 4104 с полосой усиления 1 ГГц. Пространственный профиль возбуждающего излучения регистрировался с помощью кремниевой CCD-камеры и был близок к гауссовскому распределению. Энергия отдельных пикосекундных импульсов определялась путем измерения полной энергии излучения в цуге и амплитуды отдельных импульсов на временной осциллограмме. Используемая методика, основанная на измерении пропускания кристалла при его однократном возбуждении цугом лазерных импульсов, позволяет повысить точность измерений по сравнению с регистрацией сигнала при многократном возбуждении с накоплением и усреднением сигнала [12, 19, 20].

На рис.2 представлены синхронизованные осциллограммы цугов лазерных импульсов I_0 и I на входе и выходе из кристалла SBN-75 соответственно. Видно, что при прохождении излучения через образец форма огибающей цуга импульсов изменяется – максимум цуга сдвигается к его началу. Подобная картина объясняется ограничением интенсивности импульсов при ДФП, а также наведенным ОФП [19]. Заметим, что в кристалле SBN-61(Co), в котором длина волны возбуждения 523.5 нм соответствовала ОФП (рис.1, кривая 3), процесс ДФП не наблюдался.

На рис.3 представлены зависимости интенсивности отдельных пикосекундных импульсов на выходе из образца I от интенсивности на входе I_0 для кристаллов SBN-75 и SBN-61(La). Экспериментальные точки получены путем

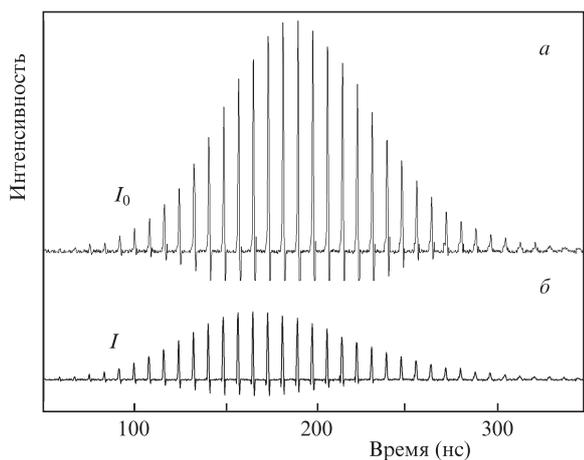


Рис.2. Осциллограммы цугов лазерных импульсов на входе I_0 (а) и выходе I (б) из кристалла SBN-75 длиной 11 мм для излучения с поляризацией $E \parallel C_4$.

измерения амплитуд соответствующих пикосекундных импульсов из временных осциллограмм на входе и выходе из кристаллов. Стрелки вблизи кривых на рис.3 указывают последовательность импульсов в цуге. Пунктирной линией показана линейная зависимость интенсивности,

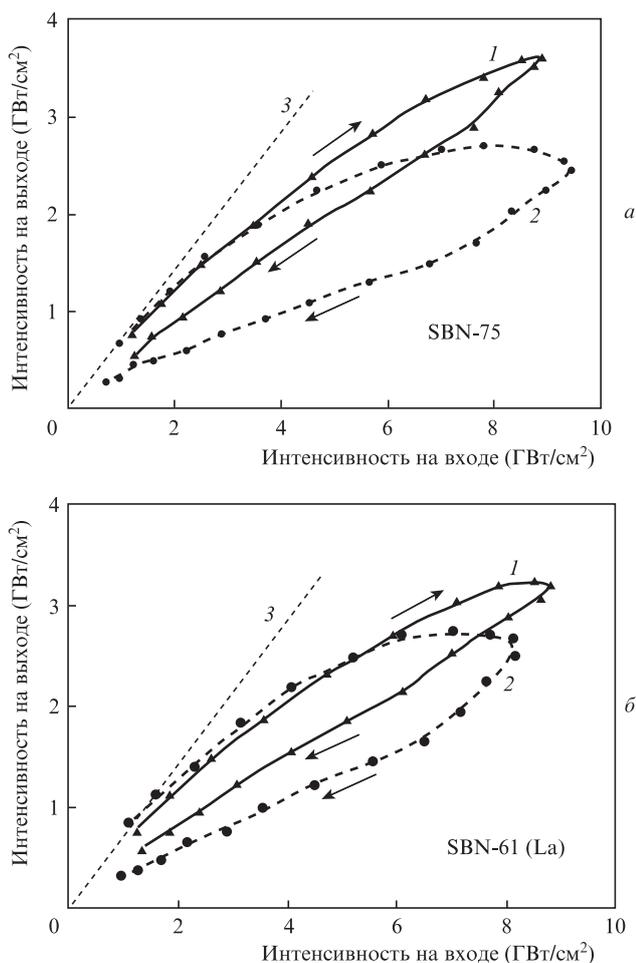


Рис.3. Зависимости интенсивности излучения на выходе I от интенсивности излучения на входе I_0 в кристалле SBN-75 длиной 11 мм (а) и кристалле SBN-61(La) длиной 9.5 мм (б) при поляризациях $E \perp C_4$ (1) и $E \parallel C_4$ (2), а также расчетная линейная зависимость, учитывающая френелевские потери (3).

учитывающая френелевские потери в образцах. Видно, что при последовательном росте интенсивности импульсов I_0 первой половины цуга наблюдается рост выходной интенсивности I . При этом наблюдается постепенное отклонение экспериментальной зависимости от линейной за счет ДФП. После достижения максимума интенсивности I_0 при дальнейшем уменьшении интенсивности импульсов из второй части цуга происходит последовательное уменьшение выходной интенсивности I . В энергетических зависимостях наблюдается характерный гистерезис, причем видно, что ширина петли гистерезиса зависит от ориентации кристалла. Для направления линейной поляризации возбуждающего излучения, параллельного кристаллографической оси кристалла C_4 , гистерезис выражен более значительно, чем в случае ортогонально поляризованного возбуждения. При повышении интенсивности импульсов на входе в кристалл более 10 ГВт/см² возможен оптический пробой образца.

Возникновение гистерезиса мы связываем с наведенным в результате межзонного ДФП однофотонным индуцированным поглощением с возбужденного уровня. В работе [19] нами было показано, что при поглощении двух фотонов с длиной волны 523.5 нм в кристаллах вольфраматов и молибдатов одновременно поглощается и третий (пробный) фотон на 523.5 нм, увеличивающий населенность в возбужденном состоянии и отражающий кинетику индуцированного ОФП.

На рис.4 показаны зависимости обратного пропускания $1/T = I_0/I$ для кристалла SBN-61(La) от интенсивности падающего излучения I_0 при поляризации $E \perp C_4$ (а) и $E \parallel C_4$ (б). Экспериментальные точки были получены путем деления амплитуд соответствующих импульсов двух осциллограмм (рис.2). Видно, что с ростом входной интенсивности I_0 до определенного уровня величина $1/T$ растет линейно. Это свидетельствует о последовательном увеличении поглощения образца за счет ДФП. При дальнейшем увеличении I_0 все измеренные зависимости отклоняются от линейной в результате роста зависящего от времени наведенного ОФП $\alpha(t)$. Коэффициент поглощения в этом случае может быть записан в виде $k = \beta I + \alpha(t)$. Как было показано в [19] для кристаллов вольфраматов и молибдатов, динамика наведенного поглощения в широком временном диапазоне от наносекунд до сотен миллисекунд может быть различной. Однако на начальном этапе, до момента возникновения значительного наведенного ОФП, зависимости пропускания $1/T$ от интенсивности возбуждающего излучения (рис.4) имеют линейный характер. В этом случае по наклону этих линейных зависимостей возможно определение коэффициента ДФП. Продление линейной зависимости до пересечения с осью ординат позволяет определить величину начального пропускания кристалла.

Ранее нами была измерена зависимость коэффициента преломления от длины волны в кристалле SBN-61, которая для $\lambda = 523.5$ нм дает $n_o = 2.364$ и $n_e = 2.327$. При этом показатель преломления оставался постоянным в пределах второго знака после запятой при изменении состава кристалла и введении легирующих примесей. Френелевские потери для одной поверхности $T_{Fr} = 4n/(n + 1)^2$, следовательно, с учетом отражения от двух граней пропускание образца составит 0.698% и 0.707% соответственно. Из рис.4 видно, что обратное начальное пропускание кристаллов для двух поляризаций возбуждающего излучения $1/T_0 = 1.4$, что соответствует потерям,

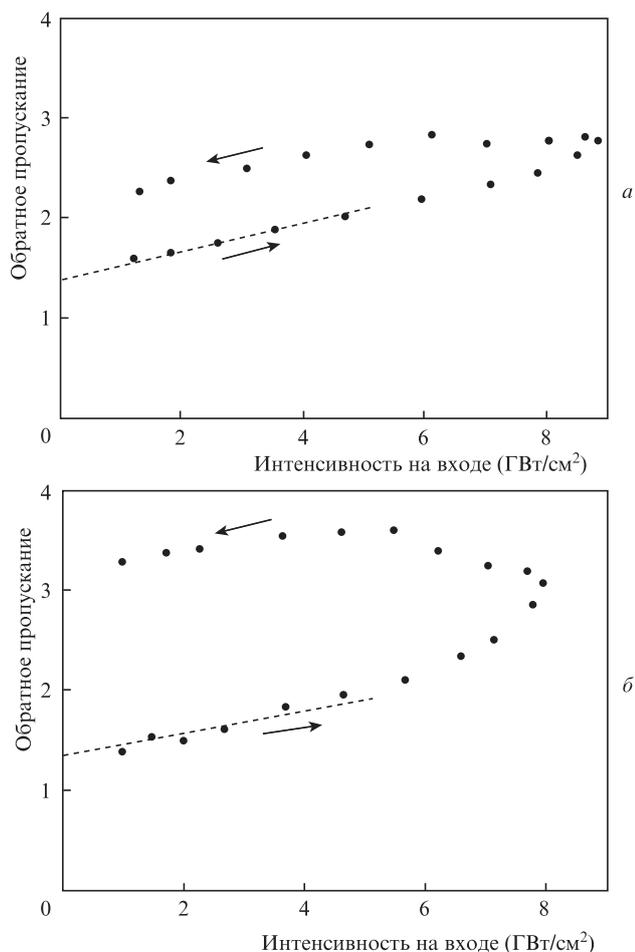


Рис.4. Зависимость обратного пропускания $1/T$ от интенсивности на входе I_0 кристалла SBN-61(La) длиной 10 мм при поляризации $E \perp C_4$ (а) и $E \parallel C_4$ (б).

связанным с френелевским отражением, и свидетельствует о хорошем оптическом качестве исследованных кристаллов.

Коэффициенты ДФП β рассчитаны по начальной линейной части экспериментальной зависимости обратного пропускания $1/T$ от интенсивности на входе в кристалл I_0 (штриховая линия) [13, 20]. Коэффициент ДФП определяется как

$$\beta = \frac{bT_0}{L}, \quad (1)$$

где $b = \Delta(T^{-1})/\Delta I_0$ – наклон линейной зависимости; T_0 – начальное пропускание образца; $L \approx 10$ мм – длина нелинейного взаимодействия [20], близкая к фактической длине исследованных образцов. Значения измеренных коэффициентов ДФП β для исследованных кристаллов при различных геометриях возбуждения представлены в табл.1. Погрешность определения β составила $\sim 20\%$ [20]. Видно, что значение β изменяется в зависимости от состава образца и легирующих примесей. Изменение направления поляризации возбуждающего излучения относительно кристаллографической оси образца с $E \parallel C_4$ на $E \perp C_4$ приводит к уменьшению коэффициента β во всех кристаллах. Заметим, что подобный эффект поляризационной анизотропии ДФП характерен и для органических сред [12].

Кристаллы SBN-75 из-за существенно неконгруэнтного состава обладают наиболее разупорядоченной структурой, благодаря чему при оптимальной ориентации они имеют наиболее ярко выраженные электрооптические свойства среди всех кристаллов SBN. Из табл.1 видно, что кристалл SBN-75 обладает и самым высоким коэффициентом ДФП ($\beta = 0.31$ см/ГВт), который уменьшается до 0.18 см/ГВт для ортогональной поляризации возбуждения. Кристалл SBN-61 имеет конгруэнтный состав, для него характерна относительно слабая анизотропия нелинейно-оптических свойств. Введение примесей редкоземельных ионов и переходных металлов приводит к усилению их релаксорных характеристик, снижению температуры Кюри и повышению сегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и фоторефрактивных параметров [21], что обуславливает небольшое повышение коэффициента ДФП в кристалле SBN-61(La). Малый коэффициент ДФП в SBN-61(Ni) может быть связан с наблюдаемым аномальным уменьшением диэлектрических постоянных в кристалле SBN-61 при его легировании ионами Ni с концентрацией более 0.5 вес.% [24].

Табл.1. Коэффициенты ДФП β , полученные для кристаллов SBN при двух поляризациях возбуждающего излучения.

Кристалл	β (см/ГВт)	
	$E \perp C_4$	$E \parallel C_4$
SBN-61	0.23	0.27
SBN-75	0.18	0.31
SBN-61(Ni)	0.16	0.17
SBN-61(La)	0.25	0.29

Найденные значения коэффициента ДФП β позволяют сравнить максимальную интенсивность излучения на выходе из образца, полученную в эксперименте (рис.3), с теоретической оценкой ограничения интенсивности I_{\max} вследствие ДФП [17]:

$$I_{\max} = 1/\beta L. \quad (2)$$

Для образца SBN-75 длиной 11 мм оценка по формуле (2) дает $I_{\max} = 5.0$ и 2.9 ГВт/см² соответственно для $E \perp C_4$ и $E \parallel C_4$. Соответствующие экспериментально полученные значения I_{\max} составляют 3.5 и 2.7 ГВт/см² (рис.3,а). Видно, что для $E \parallel C_4$ наблюдается хорошее согласие эксперимента и теории, что свидетельствует о наступлении режима ограничения интенсивности прошедшего излучения за счет ДФП. При ортогональной поляризации ($E \perp C_4$), для которой значение β почти в два раза ниже, режим ограничения еще не наступил. Для кристалла SBN-61(La) длиной 9.5 мм оценка расчетных значений I_{\max} дает 4.2 и 3.6 ГВт/см² для поляризаций $E \perp C_4$ и $E \parallel C_4$, а соответствующие экспериментальные данные – 3.2 и 2.8 ГВт/см² (рис.3,б), что свидетельствует о близости наступления режима ограничения.

В работе [20] нами получены коэффициенты ДФП для кристаллов молибдатов и вольфраматов. Минимальные значения коэффициентов ДФП β для кристаллов SBN составляют 0.16–0.18 см/ГВт и сравнимы со значением 0.14 см/ГВт, полученным для кристалла СаМоО₄. В то же время максимальные значения коэффициентов ДФП в кристаллах SBN существенно ниже, чем в кристаллах РЬМоО₄ и РЬWO₄, в которых $\beta = 2.4$ и 2.0 см/ГВт соответственно.

Относительно низкие значения коэффициентов ДФП и, соответственно, мнимой части кубической нелинейной восприимчивости в кристаллах SBN определяют и малость коэффициентов ВКР-усиления, что подтверждается результатами работы [11]. Заметим, что в наших экспериментах при возбуждении кристаллов SBN излучением с длиной волны 523.5 нм ВКР не наблюдалось.

4. Заключение

В работе впервые исследован процесс межзонного ДФП в чистых и легированных ионами La и Ni кристаллах SBN при пикосекундном возбуждении на длине волны 523.5 нм. Измерены коэффициенты ДФП, которые изменяются от 0.18 до 0.31 см/ГВт в зависимости от поляризации возбуждающего излучения и состава кристалла. Показано, что ДФП приводит к наведенному однофотонному поглощению с возбужденных уровней.

Процесс ДФП вызывает ограничение интенсивности лазерного излучения, что может быть использовано для стабилизации и ограничения интенсивности излучения в оптических устройствах. Он способен конкурировать с другими нелинейными процессами, связанными с кубической нелинейностью, например ВКР или четырехфотонным смешением. Данное обстоятельство необходимо учитывать при разработке и создании новых нелинейно-оптических устройств на основе фоторефрактивных кристаллов ниобата бария-стронция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (госконтракт №16.513.12.3019) и РФФИ (грант №10-02-00254а).

1. Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S. *Ferroelectric crystals for laser radiation control* (Bristol–Philadelphia –New-York: Adam Hilger, 1990).
2. Trivedi D., Tayebati P., Tabat M. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3227 (1996).

3. Marx J.M., Eknoyan O., Naylor H.F., Tang Z., Neurgaonkar R.R. *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 1381 (1995).
4. Усиевич Б.А., Нурлигареев Д.Х., Сычугов В.А., Ивлева Л.И., Лыков П.А., Богодаев Н.В. *Квантовая электроника*, **40**, 437 (2010).
5. Isakov D.V., Belsley M.S., Volk T.R., Ivleva L.I. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 032904 (2008).
6. Bogodaev N.V., Ivleva L.I., Korshunov A.S., Polozkov N.M., Shkunov V.V. *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 2287 (1993).
7. Bogodaev N.V., Ivleva L.I., Korshunov A.S., Mamaev A.V., Polozkov N.M., Zozulya A.A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**, 1054 (1993).
8. Бережной А.А. *Оптический журн.*, **66**, 3 (1999).
9. Granzow T., Woike Th., Imlau M., Kleemann W. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 127601 (2002).
10. Kleemann W., Dec J., Blinc R., Zalar B., Pankrath R. *Europhys. Lett.*, **57**, 14 (2002).
11. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Ivleva L.I., Smetanin S.N., Jelinek M., Kubecek V., Jelinkova H. *Laser Phys Lett.*, **9**, 519 (2012).
12. Rumi M., Perry W. *Adv. Opt. Photon.*, **2**, 451 (2010).
13. Арсеньев В.В., Днепровский В.С., Клышко Д.Н., Пенин А.Н. *ЖЭТФ*, **56**, 761 (1969).
14. Безель И.В., Матвеец Ю.А., Степанов А.Г., Чекалин С.В., Ярцев А.П. *Письма в ЖЭТФ*, **59**, 376 (1994).
15. Артемьев М.Ю., Нестеров В.М., Сергеев А.П., Сергеев П.Б. *Квантовая электроника*, **34**, 147 (2004).
16. Groenik J.A., Blasse G. *J. Solid State Chem.*, **32**, 9 (1980).
17. Korte F., Serbin J., Koch J., Egbert A., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov V.N. *Appl. Phys. A*, **77**, 229 (2003).
18. Басиев Т.Т., Зверев П.Г., Карасик А.Я., Осико В.В., Соболев А.А., Чунаев Д.С. *ЖЭТФ*, **126**, 1073 (2004).
19. Луканин В.И., Чунаев Д.С., Карасик А.Я. *Письма в ЖЭТФ*, **91**, 615 (2010).
20. Луканин В.И., Чунаев Д.С., Карасик А.Я. *ЖЭТФ*, **140**, 472 (2011).
21. Ивлева Л.И. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **73**, 1413 (2009).
22. Волк Т.Р., Салобутин В.Ю., Ивлева Л.И., Полозков Н.М., Панкрат Р., Вёлеке М. *ФТТ*, **42**, 2066 (2000).
23. Ivleva L.I., Bogodaev N.V., Lykov P.A., Osiko V.V., Polozkov N.M., Volk T.R. *Laser Phys.*, **13**, 251 (2003).
24. Matyjasek K., Wolska K., Kaczmarek S.M., Subocz J., Ivleva L. *Appl. Phys. B*, **106**, 143 (2012).