

НИЗКОПороГОВЫЙ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ С НАНОКРИСТАЛЛАМИ ХЛОРИДА МЕДИ

© 2008 г. **Н. В. Никоноров***, доктор физ.-мат. наук; **А. И. Сидоров***, доктор физ.-мат. наук; **В. А. Цехомский***, доктор хим. наук; **О. П. Виноградова****

** Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

** НПК “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: aisidorov@newmail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования нелинейно-оптического отклика фотохромных силикатных стекол с нанокристаллами хлорида меди в видимой области спектра для нано- и пикосекундных лазерных импульсов. Показано, что оптический отклик возникает при плотности энергии 0,1–1 нДж/см². Изучено влияние предварительной термической обработки, размера и концентрации нанокристаллов на характеристики оптического отклика.

Коды OCIS: 160.0160.

Поступила в редакцию 06.08.2008.

Введение

Композитные материалы с полупроводниковыми наночастицами представляют большой практический интерес при создании быстродействующих полностью оптических переключателей для систем телекоммуникаций, оптической обработки информации и модуляции оптических сигналов. Нелинейно-оптический отклик в таких материалах может быть вызван насыщением экситонного поглощения [1, 2], насыщением межзонного поглощения (эффект Бурштейна–Мосса) [3], фотогенерацией центров окраски [4], изменением показателя преломления [5] и другими эффектами. Эффекты, связанные с просветлением композитных сред с полупроводниковыми наночастицами и квантовыми точками на основе халькогенидов металлов исследованы достаточно подробно [1, 2, 6]. В оптических композитах с наночастицами галогенидов металлов под действием излучения может наблюдаться как эффект просветления в узком спектральном интервале, вызванный насыщением экситонного поглощения, так и широкополосные эффекты оптического ограничения, вызванные фотогенерацией центров окраски или обратимым фотолизом [4, 7]. Последний эффект является “медленным” и используется в фотохромных стеклах с наночастицами галогенидов серебра и меди [7]. Оптическое ограничение в результате фотогенерации центров окраски наблюдалось в суспензиях наночастиц галогенидов серебра при воздействии пикосекундных импульсов излучения в видимой области спектра [4]. Для практического применения представляют интерес твердые композитные среды, обладающие высоким оптическим

качеством, малыми потерями и технологичностью. Этим критериям отвечают фотохромные стекла с наночастицами хлорида меди [7].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование низкопорогового нелинейно-оптического отклика фотохромных силикатных стекол с наночастицами хлорида меди при воздействии нано- и пикосекундных лазерных импульсов видимой области спектра и изучение влияния предварительной термообработки на нелинейно-оптические характеристики таких стекол.

Методика эксперимента

В экспериментах использовалось силикатное стекло, имеющее основной начальный состав $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{NaCl}-\text{CuO}$. Полированные образцы стекла подвергались термообработке при температурах 500, 540 и 580 °С в течение 10 ч. В результате термообработки в стекле формировались нанокристаллы хлорида меди [7], концентрация и размер которых зависят от режима термической обработки. Ниже температуры 500 °С, т. е. ниже температуры размягчения, не происходит выделение нанокристаллов CuCl . При увеличении температуры и длительности термической обработки наблюдается рост нанокристаллов. Размер нанокристаллов может быть определен по положению максимума экситонной полосы или по температуре плавления нанокристаллов [7]. По нашим оценкам, в результате отжига при температуре 580 °С в течение 10 ч концентрация наночастиц хлорида меди составила 0,1%, а средний размер наночастиц – 10–15 нм. Это подтверждается данными, при-

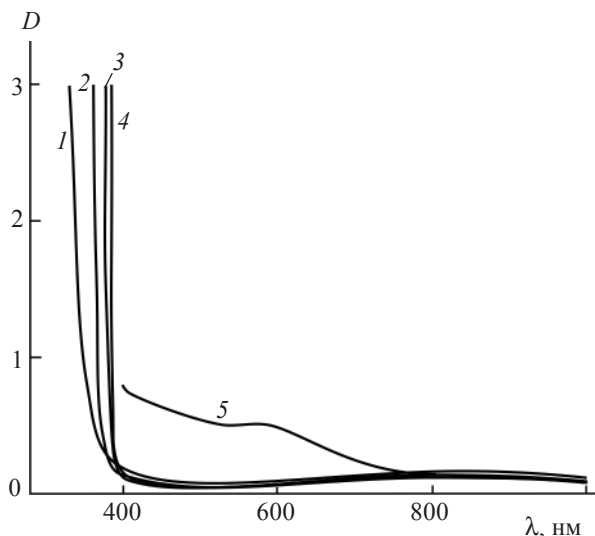


Рис. 1. Спектры поглощения фотохромных стекол с наночастицами хлорида меди. 1 – исходное стекло, 2 – отжиг при $t = 500$ °С, 3 – $t = 540$ °С, 4 – $t = 580$ °С, 5 – $t = 580$ °С + освещение.

веденными в [7]. При температуре отжига 500 °С размер нанокристаллов составляет 1–3 нм, а их концентрация не превышает 0,01% [7].

На рис. 1 показаны спектры поглощения исходного стекла и образцов стекла, прошедших термообработку, а также спектр поглощения стекла, отожженного при $t = 580$ °С и подвергнутого облучению видимым светом. Полоса поглощения в спектральном интервале 370–380 нм (кривые 2–4) связана с межзонным и экситонным поглощением в нанокристаллах хлорида меди. Длинноволновый сдвиг этой полосы при увеличении температуры термообработки вызван квантово-размерными эффектами в результате увеличения размеров нанокристаллов. Появление широкой полосы поглощения на спектре освещенного образца (кривая 5) объясняется фотохромным эффектом, связанным с наличием в стекле нанокристаллов хлорида меди и их фотолизом под действием света. После выдержки освещенного образца в темноте в течение 1 ч происходит полное восстановление исходного коэффициента поглощения в спектральном интервале 400–800 нм.

Измерения нелинейно-оптического отклика образцов проводились в параллельном лазерном пучке диаметром 4 мм на длине волны $\lambda = 532$ нм (длительность лазерного импульса $\tau = 5$ нс) и $\lambda = 560$ нм ($\tau = 35$ пс). Энергия излучения, падающего на образец, варьировалась в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-3} Дж для $\lambda = 532$ нм и в диапазоне от 10^{-11} до 10^{-2} Дж для $\lambda = 560$ нм. Воздействие излучения с максимальной

энергией не приводило к появлению необратимых изменений оптических характеристик образцов. Эксперименты проводились при комнатной температуре. Исследовались следующие образцы:

№ 1 – стекло, не прошедшее термообработку, толщина $h = 4$ мм;

№ 2 – стекло с термообработкой при $t = 500$ °С (10 ч), $h = 4$ мм;

№ 3 – стекло с термообработкой при $t = 540$ °С (10 ч), $h = 4$ мм;

№ 4 – стекло с термообработкой при $t = 580$ °С (10 ч), $h = 4$ мм;

№ 5 – стекло с термообработкой при $t = 580$ °С (10 ч), $h = 4$ мм, предварительное освещение (1 ч);

№ 6 – стекло с термообработкой при $t = 580$ °С (10 ч), 8 мм.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показаны зависимости коэффициента пропускания образцов № 1–4 от энергии падающего излучения $E_{\text{вх}}$ для $\lambda = 532$ нм и $\tau = 5$ нс.

Исходное стекло (образец № 1) проявляет слабо выраженную нелинейность при $E_{\text{вх}} > 10^{-6}$ Дж. Отжиг при $t = 500$ °С (образец № 2) приводит к появлению низкопороговой нелинейности с порогом $E_{\text{вх}} \approx 2 \times 10^{-10}$ Дж. Оптический отклик в данном случае наблюдается во всем диапазоне энергий падающего излучения. Увеличение температуры отжига (образцы № 3 и № 4) приводит к увеличению амплитуды нелинейно-оптического отклика. Энергетический порог возникновения отклика при этом смещается в область меньших энергий ($E_{\text{вх}} \approx 10^{-10}$ Дж),

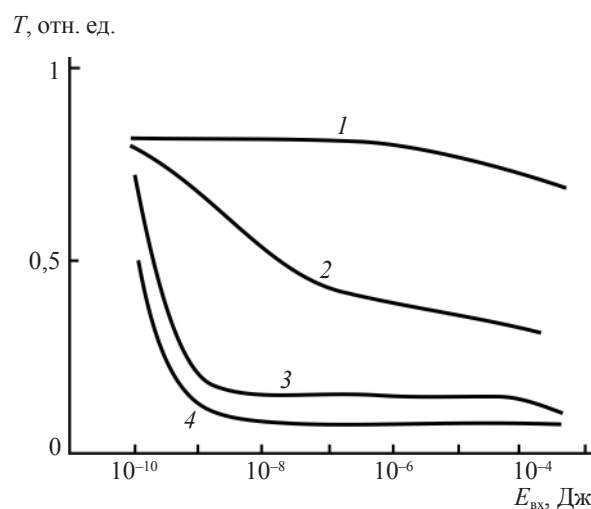


Рис. 2. Нелинейно-оптический отклик стекол с нанокристаллами хлорида меди при $\lambda = 532$ нм и $\tau = 5$ нс. 1 – образец № 1, 2 – № 2, 3 – № 3, 4 – № 4.

а энергетический диапазон проявления оптической нелинейности резко сокращается. Максимальная модуляция коэффициента пропускания в результате оптической нелинейности составляет 6–7 раз.

На рис. 3 показаны зависимости коэффициента пропускания образцов № 1–4 от энергии падающего излучения для $\lambda = 560$ нм и $\tau = 35$ пс. Из рисунка видно, что для пикосекундных лазерных импульсов нелинейно-оптический отклик исходного стекла (кривая 1) возникает уже при $E_{\text{вх}} \approx 10^{-11}$ Дж. Однако оптическая нелинейность слабо выражена и проявляется в широком интервале энергий. У образцов, прошедших термообработку, оптическая нелинейность возникает при $E_{\text{вх}} \approx 7 \times 10^{-12}$ Дж и проявляется в резком уменьшении коэффициента пропускания при увеличении $E_{\text{вх}}$. При $E_{\text{вх}} > 10^{-9}$ Дж коэффициент пропускания данных образцов практически не зависит от энергии падающего излучения.

На рис. 4 показана зависимость коэффициента пропускания образца № 5 от энергии падающего излучения для $\lambda = 560$ нм и $\tau = 35$ пс. Отличие данного образца от образца № 4 заключается в том, что в результате предварительного освещения происходит частичный и обратимый фотолиз нанокристаллов хлорида меди и в них формируются нейтральные атомы и кластеры меди [7]. Оптическая нелинейность в данном образце слабо отличается от оптической нелинейности “незасвеченного” образца (ср. с кривой 3 на рис. 3). При $E_{\text{вх}} > 10^{-9}$ Дж наблюдается слабое просветление образца.

Увеличение толщины образца приводит к увеличению диапазона энергий, в котором проявляется нелинейно-оптический отклик. Это иллюстрирует рис. 5 на котором показаны сравнительные харак-

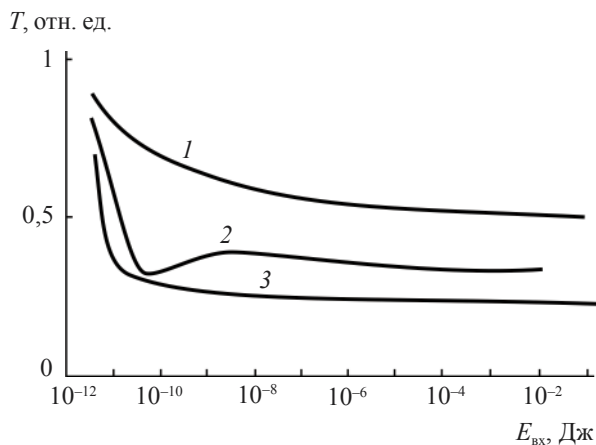


Рис. 3. Нелинейно-оптический отклик стекол с нанокристаллами хлорида меди при $\lambda = 560$ нм и $\tau = 35$ пс. 1 – образец № 1, 2 – № 3, 3 – № 4.

теристики нелинейно-оптического отклика для образцов толщиной 4 и 8 мм. При увеличении толщины образца в 2 раза энергетический интервал оптической нелинейности возрастает на 6 порядков. При этом на зависимости $T(E_{\text{вх}})$ наблюдается ряд особенностей. В частности, в интервале энергий от 10^{-11} до 10^{-10} Дж нелинейный эффект уменьшается, а при $E_{\text{вх}} > 10^{-4}$ Дж происходит небольшое увеличение коэффициента пропускания.

Таким образом, в фотохромных стеклах с нанокристаллами хлорида меди под действием импульсов излучения нано- и пикосекундной длительности возникает низкопороговый нелинейно-оптический отклик. Энергетический порог возникновения отклика уменьшается при уменьшении длительности лазерного импульса. Характер нелинейно-опти-

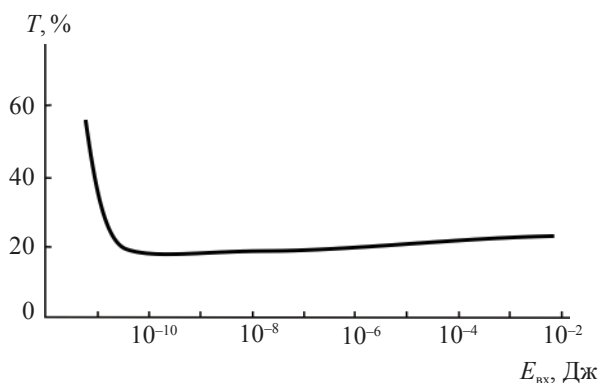


Рис. 4. Нелинейно-оптический отклик стекла с нанокристаллами хлорида меди, подвергнутого предварительному освещению (образец № 5). $\lambda = 560$ нм и $\tau = 35$ пс.

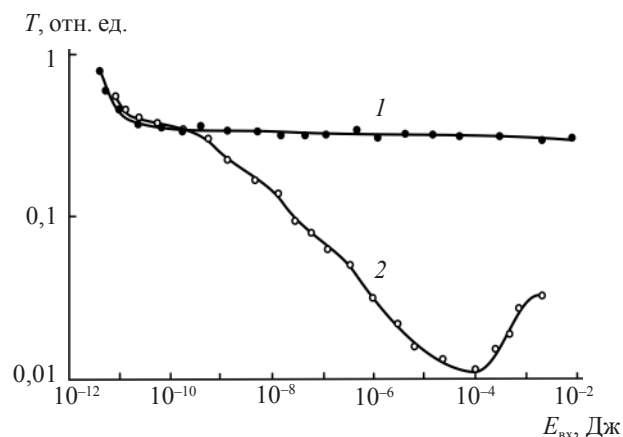


Рис. 5. Нелинейно-оптический отклик образцов № 4 ($h = 4$ мм) – 1 и № 6 ($h = 4$ мм) – 2. $\lambda = 560$ нм и $\tau = 35$ пс.

ческого отклика и порог его возникновения зависят от режима термообработки стекла и толщины образца. Нелинейно-оптический отклик проявляется в основном, в виде ограничения излучения, причем энергетический интервал существования оптической нелинейности и энергетический порог возникновения отклика уменьшаются с увеличением температуры отжига стекла. Слабо выраженная нелинейность наблюдается и в образцах стекла, не прошедших термообработку.

Рассмотрим возможные механизмы формирования нелинейного отклика. “Медленный” фотохромизм в стеклах, содержащих нанокристаллы хлорида меди, наблюдается при размере нанокристаллов, превышающих 50 нм, и связан с их обратимым фотолизом [7]. Размер нанокристаллов и их концентрация определяются режимом термообработки и увеличиваются при увеличении температуры и времени отжига [7]. В исследованной серии образцов “медленный” фотохромизм наблюдался только для образцов, прошедших термообработку при температуре 580 °С. Отсюда можно сделать вывод, что в образцах № 2 и 3 нанокристаллы хлорида меди имеют меньший размер. На это указывает и длинноволновый сдвиг фундаментальной и экситонной полос поглощения при увеличении температуры термообработки (рис. 1).

Оптическая нелинейность кристаллов и кристаллитов хлорида меди в основном исследовалась в спектральной области биэкситонного резонанса [8, 9]. При воздействии излучения с длиной волны 385–390 нм в CuCl может возникать низкопороговый оптический отклик в виде ограничения излучения. Однако этот эффект проявляется лишь при криогенных температурах. В нашем случае отклик возникает при комнатной температуре и при большей длине волны излучения ($\lambda = 530\text{--}560$ нм). Поэтому для объяснения наблюдаемых эффектов следует рассмотреть иные механизмы формирования отклика.

Ширина запрещенной зоны макрокристаллов CuCl составляет 3,5 эВ [7]. При размерах кристаллов меньше 10 нм начинают проявляться квантово-размерные эффекты, приводящие к увеличению ширины запрещенной зоны [10]. Энергии квантов излучения в наших экспериментах составляли 2,35 эВ ($\lambda = 530$ нм) и 2,2 эВ ($\lambda = 560$ нм), что меньше ширины запрещенной зоны нанокристаллов CuCl. Возникновение нелинейно-оптического отклика в виде ограничения излучения предполагает формирование нестабильных центров окраски, что характерно для нанокристаллов галогенидов металлов [4]. Формирование центра окраски в виде нейтрального атома меди является результатом погло-

щения фотона с генерацией свободного электрона, который может быть захвачен ионом меди. Фотогенерация электронов при межзонном поглощении в таких нанокристаллах невозможна из-за большой ширины запрещенной зоны нанокристаллов. Низкий порог возникновения отклика также исключает вероятность двухфотонного поглощения. В нашем случае фотогенерация электронов в нанокристаллах CuCl может быть вызвана следующим механизмом. Нанокристаллы CuCl содержат дефекты и примеси, создающие глубокие примесные уровни в запрещенной зоне. Поэтому свободные электроны могут возникать в результате однофотонного примесного поглощения, а также в результате каскадных переходов.

Таким образом, причиной низкопорогового нелинейно-оптического отклика в виде ограничения излучения в образцах № 2–6 является фотогенерация центров окраски. Предварительно освещенный образец (№ 5) уже содержит центры окраски. Наличие в нем низкопорогового отклика указывает на то, что центры окраски, сформированные импульсным и непрерывным излучением, имеют различную природу. Так, центры окраски, возникшие под действием импульсного излучения, представляют собой нейтральные атомы меди. Центры окраски, возникшие под действием непрерывного излучения, являются многоатомными кластерами Cu_n^0 .

Можно предположить, что исходное стекло (образец № 1) также содержит малые кластеры хлорида меди, состоящие из десятков-сотен молекул. Такие кластеры могут формироваться как при варке стекла, так и в процессе остывания расплава. В таких кластерах также могут происходить процессы, аналогичные описанным выше и сопровождающиеся образованием центров окраски. Однако время жизни центра окраски уменьшается при уменьшении размера кластера [10]. Поэтому нелинейно-оптический отклик образца № 1 возникает при относительно высокой интенсивности излучения. Поглощение света малыми кластерами может сопровождаться и другими процессами, приводящими к ограничению излучения. В частности, при возбуждении кластера квантом (или несколькими квантами) света может происходить его фотофрагментация [10]. При фотогенерации неравновесных носителей заряда может происходить “кулоновский взрыв” малого кластера [10]. Результатом этих процессов является выделение кластеров меди Cu_n^0 , что приводит к увеличению поглощения.

Значительное увеличение энергетического диапазона оптической нелинейности при увеличении толщины образца связано с пространственной динамикой нелинейного поглощения света в толстой

среде. В данном случае происходит формирование градиента коэффициента поглощения вдоль направления распространения света. Поэтому слои материала, расположенные у задней грани образца, “включаются” в нелинейный процесс при более высоких интенсивностях излучения. Увеличение коэффициента пропускания образца № 6 при $E_{\text{вх}} > 10^{-4}$ Дж может быть вызвано фотоиндуцированным изменением показателя преломления среды и формированием толстой динамической линзы [5, 11]. Для наших экспериментальных условий такой процесс может быть связан с частичной самофокусировкой излучения при увеличении показателя преломления среды на оси лазерного пучка.

Выводы

Представленные результаты показывают, что стекла, содержащие нанокристаллы хлорида меди, обладают низкопороговой оптической нелинейностью в спектральном интервале 530–560 нм. Энергетический порог возникновения нелинейно-оптического отклика не превышает 10^{-10} Дж, а время возникновения отклика – менее 35 пс. Причиной возникновения нелинейно-оптического отклика является фотогенерация нестабильных центров окраски. Полученные результаты могут быть использованы при разработке нелинейно-оптических сред для управления оптическими сигналами в устройствах интегральной оптики, а также для низкопороговых ограничителей излучения.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Ермолаевой и В.Б. Шилову за помощь при проведении экспериментов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-00084-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Finlayson N., Banyai W.C., Seaton C.T.* Optical nonlinearities in $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ -doped glass waveguides // *JOSA*. В. 1989. V. 6. № 4. P. 675–684.
2. *Ohtsuka S., Koyama T., Tsunetomo K.* Nonlinear optical property of CdTe microcrystalites-doped glasses fabricated by laser evaporation method // *Appl. Phys. Lett.* 1992. V. 61. № 25. P. 2953–2954.
3. *Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. 431 с.
4. *Остросаблина А.А., Сидоров А.И.* Нелинейно-оптические свойства толстых композитных сред с наночастицами диоксида ванадия. I. Самодефокусировка излучения видимого и ближнего ИК диапазонов // *Оптический журнал*. 2005. Т. 72. № 7. С. 36–41.
5. *Sahyun M.R.V., Hill S.E., Serponel N.* Optical limiting characteristics and mechanism of silver bromide nanosols // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. № 10. P. 8030–8037.
6. *Malyarevich A.M., Denisov I.A., Savitsky V.G.* Glass doped with PbS quantum dots for passive Q switching of 1,54 μm laser // *Appl. Opt.* 2000. V. 39. № 24. P. 4345–4347.
7. *Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A.* Physics and Chemistry of Photochromic Glasses. CRC Press LLC, 1998. 190 p.
8. *Roussignol P., Ricard D., Lukasik J., Flytzanis C.* // *JOSA* B. 1987. V. 4. № 5. С. 735–746.
9. *Kalyaniwalla N., Haus J.W., Inguva R., Birnboim M.H.* Intrinsic optical bistability for coated spheroidal particles // *Phys. Rev. A*. 1990. V. 2. С. 5613–5624.
10. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М.: Техносфера. 2004. 327 с.
11. *Сидоров А.И.* Динамика фотоиндуцированной линзы в примесном полупроводнике вблизи порога оптического ограничения // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. В. 7. С. 77–80.