

ДВУХФОТОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛА KTiOPO_4

С.И.Шаблаев, И.П.Арешев

Исследованы спектры двухфотонного поглощения кристалла KTiOPO_4 (КТР), различных поляризационных конфигураций относительно главных осей кристалла x , y , z . Установлено, что в случае, когда орт поляризации луча лазера наклонен параллелен орту поляризации зондирующего света импульсной лампы и оба они параллельны направлениям y или z кристалла КТР, наблюдается сложный спектр двухфотонного поглощения, состоящий из частично перекрывающихся пиков двухфотонного поглощения. Далее следует широкий пик поглощения сложной формы, связанный с межзонным поглощением. В случае, когда оба орта параллельны оси x , двухфотонного поглощения не наблюдается вплоть до суммарной энергии 4.3 эВ, что связано, по-видимому, с очень сильным расщеплением краевых зонных состояний. Анализ экспериментальных результатов позволяет определить величину прямой запрещенной зоны (3.51 эВ), ширину разрешенных краевых зон (валентную и проводимости ~ 0.3 эВ).

Кристаллы KTiOPO_4 (КТР) (пространственная группа C_{2v}) в настоящее время являются одними из лучших нелинейно-оптических материалов, используемых для удвоения частоты лазеров на алюмоиттриевом гранате с ионами неодима (Nd:ИАГ) на длине волны 1.060 мкм. Как известно, эти кристаллы обладают хорошей оптической прочностью (400 МВт/см^2), большой величиной температурной и угловой стабильности угла синхронизма [1]. В КТР не наблюдается эффекта оптического повреждения, а эффективность преобразования излучения лазера во вторую гармонику достигает 52% [1]. Эти свойства обеспечивают хорошие перспективы различных технологических применений кристаллов КТР и, по-видимому, требуют дальнейшего более глубокого изучения

Для этого необходимо установить количественные параметры зонной структуры этого материала. Известно, что расчеты зонной структуры в одноэлектронном приближении кристаллов такого сложного кристаллохимического строения очень трудоемки и недостаточно точны. Поэтому обычно расчеты делаются для кластеров, играющих доминирующую роль в формировании электронной структуры, с дальнейшей корректировкой, базирующейся на экспериментальных данных по спектрам поглощения и отражения. Однако оптические и нелинейно-оптические свойства этого кристалла исследованы совершенно недостаточно. Известно, что этот кристалл прозрачен в области от 4.5 до 0.35 мкм, но ни характер оптических переходов в области края поглощения, ни величина межзонного зазора E_g , ни положение

ние экстремумов валентной зоны и зоны проводимости не определены. Экспериментально получена значительная анизотропия спектров отражения в области 3.5–18 эВ [2] и спектров поглощения в области 2.25–2.95 эВ [3].

Целью настоящей работы является экспериментальное изучение основных параметров зонной структуры КТР методом двухфотонной спектроскопии. Исследуется «дополнительное» поглощение ΔI зондирующего света I_p , возникающее в момент прохождения через кристалл мощного лазерного импульса света I_l . При этом и зондирующий свет, и свет лазера по отдельности практически не поглощаются в кристалле, так как, по условиям двухфотонной спектроскопии, для энергий их квантов справедливы соотношения

$$\hbar\omega_l < \frac{d}{2} E_g, \quad \hbar\omega_p < E_g.$$

Это позволяет исследовать значительную область энергий, расположенных непосредственно за краем фундаментального поглощения, практически на величину $\hbar\omega_l$ (1.17 эВ), в которой традиционные однофотонные методы оптического поглощения и отражения либо уже не могут использоваться (поглощение), либо еще малоинформативны (отражение). Кроме того, двухфотонные переходы имеют более сложные правила отбора, что позволяет получать новую информацию об электронных состояниях кристалла. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при исследовании параметров зонной структуры ряда сегнетоэлектрических (BaTiO_3 , SrTiO_3 , KTaO_3) [4–6] и магнитоупорядоченных диэлектриков ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, FeVO_3) [7,8].

1. Техника эксперимента

Двухфотонное поглощение исследовалось на установке [4], в которой импульс неодимового лазера (Nd:ИАГ) ЛТИП4-6 (длительностью 12 нс) I_l и зондирующий световой импульс ксеноновой лампы-вспышки ИСШ-100-3М (длительностью 1.5 мкс) I_p одновременно пропускались навстречу друг другу через образец КТР. При этом на зондирующем импульсе возникал модуляционный сигнал ΔI в виде «провала», вызванного увеличением суммарного поглощения за счет двухфотонных переходов. Зондирующий свет I_p через монохроматор SPM-2 поступал на фотоумножитель ФЭУ-79. Импульс лазера I_l контролировался фотоэлементом ФЭК-09. Сигналы с умножителя и фотоэлемента через линии задержки поступали на входы специального трехканального стробоскопического детектора, совмещенного с аналого-импульсным вычислительным блоком. В течение каждого цикла (частота циклов измерения 12.5 Гц) детектор измерял амплитуды импульсов лазера I_l и лампы I_p (длительность строба 4.5 нс). При этом зондирующий импульс I_p стробировался дважды. Непосредственно перед провалом I_p и под провалом $I_p - \Delta I$ эти сигналы I_l , I_p , $I_p - \Delta I$ стробоскопически расширялись во времени до 7 мс и поступали в вычислительный блок, в котором коэффициент двухфотонного поглощения определялся по формуле

$$\beta = \frac{I_p - (I_p - \Delta I)}{I_l I_p d} = \frac{\Delta I}{I_l I_p d},$$

где d — длина области взаимодействия лучей в кристалле. Затем полученные значения β усреднялись по 5000–20 000 импульсов. Чувствительность этой установки $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ см/МВт.

Кристалл КТР, выращенный методом из «раствора в расплав», был ориентирован по главным осям x , y , z и имел соответственные размеры $1 \times 2 \times 4$ мм

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показан полученный спектр двухфотонного поглощения β кристалла КТР при комнатной температуре. В случае, когда векторы линейной поляризации лучей лазера e_l и лампы e_p параллельны друг другу и параллельны оси z кристалла, спектр начинается в области энергий 3.2 эВ и заканчивается около энергий ~ 4.25 эВ. Он имеет вид частично перекрывающихся трех пиков поглощения, максимумы которых расположены при энергиях 3.3, 3.39, 3.7 эВ. Наибольшие значения β достигают величины $\sim 4.25 \cdot 10^{-4}$ см/МВт при энергии $\hbar\omega_l + \hbar\omega_p = 3.7$ эВ. На заднем фронте главного (третьего) пика поглощения имеется особенность в виде пологого плеча в области энергий 3.9 эВ. Кроме того, наблюдается еще небольшая особенность в области энергий ~ 4.22 эВ. При повороте образца на 90° вокруг оси y , когда

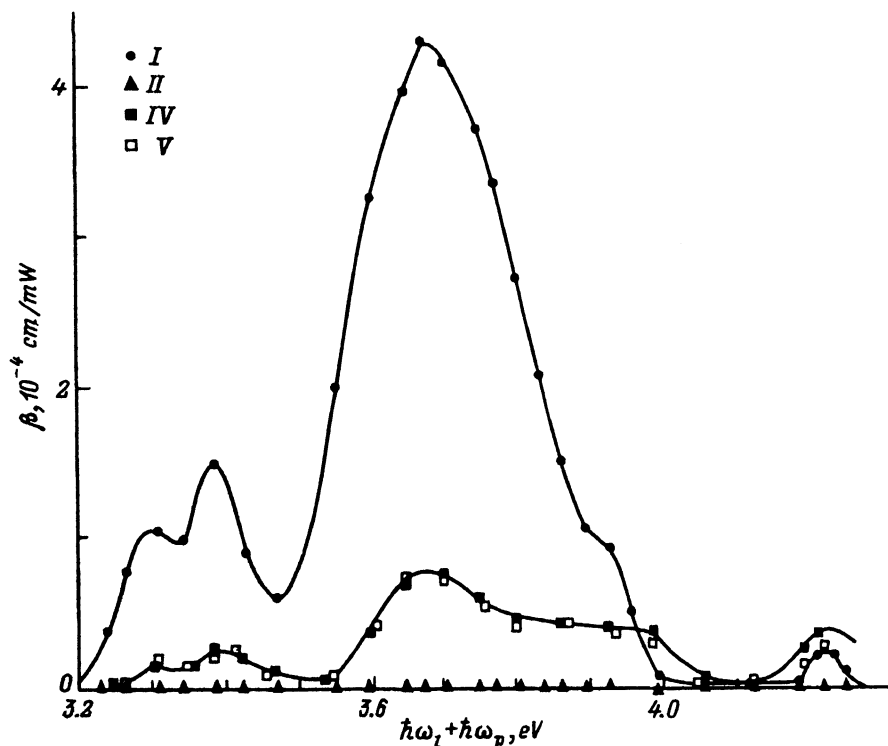


Рис. 1. Спектр двухфотонного поглощения КТР при распространении лучей лазера и лампы вдоль оси y для поляризационных конфигураций I ($e_l \parallel e_p \parallel z$), II ($e_l \parallel e_p \parallel x$), IV ($e_l \parallel x$; $e_p \parallel z$), V ($e_l \parallel z$; $e_p \parallel x$).

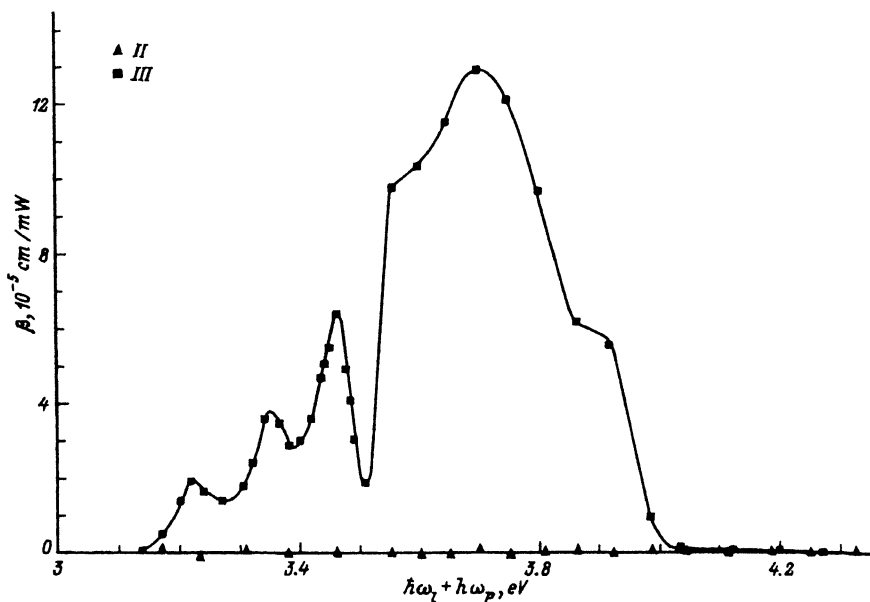


Рис. 2. Спектр двухфотонного поглощения КТР при распространении лучей I_1 и I_p вдоль оси z кристалла для поляризационных конфигураций II ($e_l \parallel e_p \parallel x$), III ($e_l \parallel e_p \parallel y$).

векторы e_l и e_p становятся параллельными оси x кристалла, двухфотонного поглощения сигналов не наблюдается вплоть до суммарных энергий ~ 4.3 эВ. В случае взаимно перпендикулярных векторов поляризации лучей лазера и лампы, когда $e_l \parallel z$, $e_p \parallel x$ или $e_l \parallel x$, $e_p \parallel z$, наблюдается промежуточный по интенсивности спектр двухфотонного поглощения, сохраняющий главные особенности спектра конфигурации I ($e_l \parallel e_p \parallel z$).

При распространении лучей I_1 и I_p вдоль оси z кристалла КТР (рис. 2) наблюдается похожая картина. Для поляризационной конфигурации III, когда векторы линейной поляризации e_l и e_p параллельны оси y , спектр β наблюдается, а для конфигурации II ($e_l \parallel e_p \parallel x$) — нет. При этом в спектре β конфигурации III в начальной области (от 3.14–3.51 эВ) наблюдаются не два пика, а три, максимумы которых находятся при энергиях $\sim 3.22, 3.35, 3.45$ эВ. От главного пика поглощения эти пики отделяет провал с минимумом при энергии ~ 3.51 эВ. В главном пике поглощения β достигает величин $\sim 1.3 \cdot 10^{-4}$ см/МВт. При этом, кроме уже наблюдавшейся особенности на заднем фронте (при энергии ~ 3.9 эВ), имеется аналогичное «плечо» на переднем фронте в области энергий $\sim 3.5 \div 3.6$ эВ.

На рис. 3 показаны спектры β для поляризационных конфигураций I ($e_l \parallel e_p \parallel z$), III ($e_l \parallel e_p \parallel y$), VI ($e_l \parallel z, e_p \parallel y$), VII ($e_l \parallel y, e_p \parallel z$) при прохождении лучей I_1 и I_p вдоль оси x кристалла. Видно, что спектры β конфигураций I и III в основном сохраняют свою структуру, но в области энергий 3.41–3.55 эВ они испытывают сильные искажения за счет действия второй гармоники лазера, возникающей в кристалле (экспе-

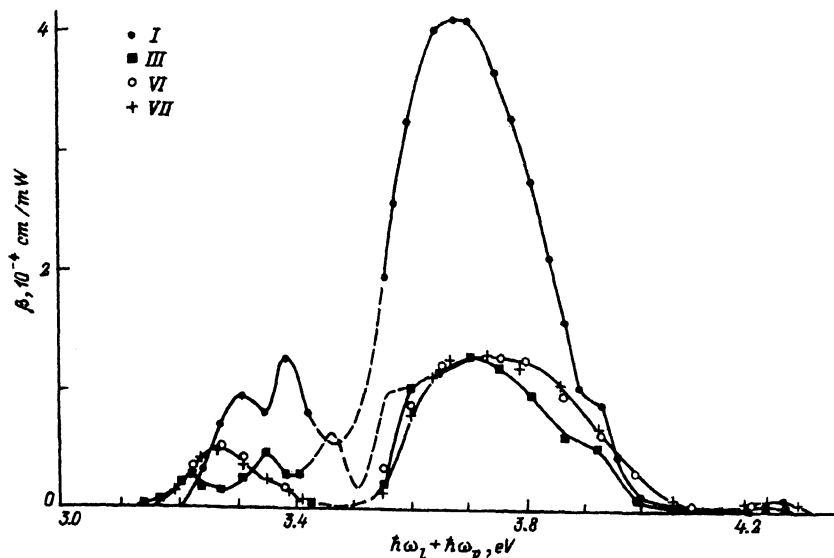


Рис. 3. Спектр двухфотонного поглощения КТР при распространении лучей I_l и I_p по оси x кристалла для поляризационных конфигураций I ($e_l \parallel e_p \parallel z$), III ($e_l \parallel e_p \parallel y$), VI ($e_l \parallel z; e_p \parallel y$), VII ($e_l \parallel y; e_p \parallel z$).

Штриховыми линиями показаны участки спектров, которые не удалось получить из-за действия второй гармоники (0.53 мкм), возникающей в кристалле.

риментальные точки в этой области спектра не показаны). Дело в том, что такое направление лучей (по оси x) близко к направлению синхронизма этого кристалла, которым является ось, проходящая через начало координат плоскости xy под углом 25.2° к оси x [1]. В случае взаимно перпендикулярных поляризационных конфигураций VI и VII наблюдается, по-видимому, смешанный спектр без каких-либо резких особенностей.

3. Обсуждение результатов

Для определения характера нелинейного поглощения в КТР был проведен стандартный анализ модуляционного сигнала ΔI . Было установлено, что амплитуда ΔI линейно изменяется при изменении интенсивностей I_l и I_p и длины области взаимодействия лучей d (в соответствии с формулой $\beta = \Delta I / I_l I_p d$). Форма и длительность ΔI соответствуют форме (гауссова) и длительности (~ 12 нс) импульса лазера I_l . При этом коэффициент β зависел как от ориентации векторов поляризации излучения лазера и лампы e_l и e_p относительно осей кристалла, так и от их взаимной ориентации. Известно, что такое поведение модуляционного сигнала характерно для чисто двухфотонных переходов в отличие от двухступенчатых.

Гигантская анизотропия двухфотонного поглощения, обнаруженная в КТР требует специального обсуждения.

Общий вид поляризационных зависимостей β для кристаллов всех 32 точечных групп симметрии рассчитан в ряде работ [9,10]. Эти поляризационные зависимости для кристалла КТР (точечная группа C_{2v})

не могут объяснить большой наблюдаемой анизотропии двухфотонного поглощения (практически полное отсутствие двухфотонного поглощения при ориентации векторов e_l, e_p вдоль оси x кристалла), так как, согласно общим правилам отбора, для двухфотонных переходов в кристаллах этой группы симметрии нет жестких запретов для двухфотонного поглощения при произвольной ориентации векторов.

Наблюдаемая сильная анизотропия двухфотонного поглощения, по-видимому, связана с конкретной энергетической зонной структурой данного кристалла, изучение которой начало недавно. В работе [2] энергетическая зонная структура кристаллов КТР рассчитывалась в кластерной модели, которая давала правильное представление о дисперсии в k -пространстве энергетических параметров, но требовала уточнения относительного расположения зон, для чего в [2] использовалось измерение поляризационных спектров отражения в кристаллах КТР в области 3.5–18 эВ.

Приведенные результаты расчетов энергетической зонной структуры КТР (симметрия и расстояние между верхними валентными и нижними зонами проводимости) можно использовать для объяснения наблюдаемой сильной анизотропии двухфотонного поглощения.

Коэффициент β можно представить в виде [11]

$$\beta = A \sum_{c,v} \left| \sum_m \left[\frac{\langle c|e_l p|m\rangle \langle m|e_p p|v\rangle}{E_m - E_v - \hbar\omega_p} + \frac{\langle c|e_p p|m\rangle \langle m|e_l p|v\rangle}{E_m - E_v - \hbar\omega_l} \right] \right|^2, \quad (1)$$

$A(\omega_l, \omega_p)$ — не зависящий от векторов поляризации множитель; E_v, E_m, E_c — энергии начального, промежуточного и конечного состояния двухфотонного перехода.

Согласно расчетам работы [2], симметрия верхних валентных зон и нижних зон проводимости в кристаллах КТР соответствует в точке Γ зоны Бриллюэна представлениям Γ_1 и Γ_4 . Следовательно, двухфотонные разрешенно-разрешенные переходы вблизи края поглощения могут происходить между состояниями $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1, \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4, \Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4, \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ через промежуточные уровни, которые могут располагаться в любых энергетических зонах кристалла. Можно ожидать, что наибольший вклад в величину коэффициента двухфотонного поглощения дают промежуточные уровни в верхних валентных зонах и нижних зонах проводимости (симметрии Γ_1 и Γ_4). Это справедливо в силу того, что в формуле (1) в составном матричном элементе имеется энергетический знаменатель, который резко возрастает по мере удаления промежуточного состояния от начального и конечного состояния двухфотонного перехода.

Для перехода $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$ составной матричный элемент в (1) можно представить в виде (энергетические знаменатели для кратности опущены)

$$\left[\left(\langle \Gamma_1 | e_l p | \Gamma_1 \rangle \langle \Gamma_1 | e_p p | \Gamma_1 \rangle + \langle \Gamma_1 | e_l p | \Gamma_4 \rangle \langle \Gamma_4 | e_p p | \Gamma_1 \rangle \right) + (e_p \leftrightarrow e_l) \right]^2. \quad (2)$$

Последнее слагаемое ($e_l \leftrightarrow e_p$) повторяет первое, в котором векторы e_l и e_p меняются местами.

Правила отбора для однофотонных матричных элементов приводят к следующей зависимости выражения (2) от векторов поляризации:

$$(a_1 \epsilon_{lz} \epsilon_{pz} + a_2 \epsilon_{ly} \epsilon_{py})^2, \quad (3)$$

поскольку для $\mathbf{e} \parallel z$ не равны нулю однофотонные переходы $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$, а для $\mathbf{e} \parallel y$ переходы $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$. Величины a_1, a_2 не зависят от векторов поляризации.

Аналогично можно показать, что для двухфотонных разрешенно-разрешенных переходов $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_4$ поляризационная зависимость коэффициента двухфотонного поглощения получается такого же вида, как и (3), а вероятность двухфотонных переходов $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4, \Gamma_4 \rightarrow \Gamma_1$ в принятом приближении равна нулю. В отличие от выражения (3) в общем случае имеется зависимость коэффициента двухфотонного поглощения от $(\epsilon_{lx}^2, \epsilon_{px}^2)$ [9,10], которая пропадает в нашем случае в силу удаленности энергетических зон с симметрией Γ_2, Γ_3 от краевых зон. Зависимость коэффициента двухфотонного поглощения от $\epsilon_{lx}^2, \epsilon_{px}^2$ могла бы присутствовать и в нашей модели (при включении в качестве промежуточных состояний только краевых зон с симметрией в центре зоны Бриллюэна Γ_1, Γ_4), если бы запрещенно-запрещенные переходы вносили существенный вклад в общую вероятность двухфотонного поглощения. Запрещенно-запрещенные переходы и особенно разрешенно-запрещенные переходы могут давать значительный вклад в полную вероятность двухфотонного поглощения вдали от точек высокой симметрии зоны Бриллюэна. Наблюдаемое практическое отсутствие двухфотонного поглощения в конфигурации II ($\mathbf{e}_l \parallel x, \mathbf{e}_p \parallel x$) свидетельствует о том, что запрещенно-запрещенные переходы в нашем случае малы.

Однако наличие спектра двухфотонного поглощения для скрещенной конфигурации векторов поляризации ($\mathbf{e}_l \parallel z, \mathbf{e}_p \parallel x$; рис. 1) свидетельствует о существенном вкладе в общую вероятность двухфотонного поглощения разрешенно-запрещенных переходов, так как в модели только разрешенно-разрешенных переходов такие спектры должны отсутствовать.

Таким образом, приведенный анализ правил отбора двухфотонных переходов с учетом конкретной зонной структуры данного кристалла объясняет наблюдаемый характер анизотропии двухфотонных спектров поглощения, в которых β максимально для $\mathbf{e}_l \parallel \mathbf{e}_p \parallel z$, наблюдается для конфигураций $\mathbf{e}_l \parallel y, \mathbf{e}_p \parallel y$ и $\mathbf{e}_l \parallel z, \mathbf{e}_p \parallel x$ и практически отсутствует для конфигураций $\mathbf{e}_l \parallel \mathbf{e}_p \parallel x$. Подобная анизотропия наблюдалась и в однофотонных спектрах [3]. В [3] исследовалось остаточное поглощение в КТР в окне прозрачности и было обнаружено, что коэффициент однофотонного поглощения α максимален при $\mathbf{e} \parallel z$ и минимален при $\mathbf{e} \parallel x$, а при $\mathbf{e} \parallel y$ интенсивность спектра имела промежуточный характер.

Рассмотрим теперь форму полученных спектров β . Обращает на себя внимание тот факт, что при изменении ориентации образца от конфигурации I к конфигурации III (рис. 3) изменяются количество пиков в начальной области спектра β (от 3.14 до 3.5 эВ), их интенсивность

и энергетическое положение максимумов. При этом главный пик поглощения (с максимумом β около энергии 3.7 эВ) изменяется только по интенсивности. Аналогичный пик наблюдается и в спектре ультрафиолетового отражения [2] в области энергий ~ 4 эВ. По-видимому, этот пик связан с межзонным поглощением, а его форма определяется формой плотности состояний краевых зон (верхней валентности и нижней зоны проводимости). Тогда за величину E_g надо принять провал в области энергий ~ 3.51 эВ. Установление природы начальных пиков на спектрах двухфотонного поглощения требует дополнительных исследований. Однако ширина главного пика поглощения (на полуширине ~ 0.3 эВ), видимо, определяется эффективной шириной краевых зон.

Таким образом, приведенный анализ правил отбора двухфотонных переходов с учетом конкретной зонной структуры данного кристалла объясняет наблюдаемый характер анизотропии двухфотонных спектров поглощения, в которых β максимально для $e_i \parallel e_p \parallel z$ и практически отсутствует для $e_i \parallel e_p \parallel x$. С другой стороны, экспериментальные результаты этой работы в свою очередь подтверждают правильность расчетов зонной структуры этого материала в работе [2].

В заключение настоящей работы хочется выразить надежду, что впервые проведенное исследование нелинейного поглощения в кристалле KTiOPO_4 будет полезно для дальнейшего теоретического исследования зонной структуры этого материала.

Мы искренне благодарны Е.Л.Ивченко за помощь в интерпретировании экспериментальных результатов и Р.В.Писареву за высококачественный кристалл КТР, любезно предоставленный для этой работы.

Список литературы

- [1] Александров А.Л., Ахманов С.А., Дьяков В.А., Желудев Н.И., Прялкин В.И. // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 7. С. 1333-1334.
- [2] Довгий Я.О., Китык И.В., Дьяков В.А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 9-13.
- [3] Mangin J., Khodjaoui A., Marrier G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1990. V. 120. N 1. P. K111-K116.
- [4] Шаблаев С.И., Данишевский А.М., Субашиев В.К., Бабашкин А.А. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 4. С. 1140-1146.
- [5] Шаблаев С.И., Данишевский А.М., Субашиев В.К. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 179-186.
- [6] Шаблаев С.И., Данишевский А.М., Субашиев В.К. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 6. С. 2158-2169.
- [7] Шаблаев С.И., Писарев Р.В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. № 10. С. 490-492.
- [8] Шаблаев С.И. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. № 6. С. 1959-1965.
- [9] Bader T.R., Gold A. // Phys. Rev. 1968. V. 171. N 3. P. 997-1003.
- [10] Denisov M.M., Makarov V.P. // J. Phys. C. 1972. V. 5. N 18. P. 2651-2664.
- [11] Two-photon absorption spectroscopy. In: Quantum Electronics / Ed. H.Rabin and G.L.Tang. New York, Academic Press, 1975. V. 1. P. 285-361.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 октября 1993 г.