

УДК 621.373
©1991НЕЛИНЕЙНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ
И СВЕРХБЫСТРАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ
В ТЕРМООКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ,
ТИТАНАТА СТРОНЦИЯМ. И. Демчук, В. П. Михайлов, В. С. Коневский,
Н. В. Кулешов, П. В. Прокошин, К. В. Юмашев

Исследована зависимость пропускания кристаллов SrTiO_3 от интенсивности лазерного излучения ($\lambda=1.079$ мкм). В диапазоне интенсивностей 10^8-10^{10} Вт/см² обнаружено просветление термоокрашенных кристаллов с ультракороткими временами релаксации и определены поперечные сечения поглощения свободных носителей заряда и центров примесного типа. Падение пропускания кристаллов при интенсивностях излучения $10^{10}-10^{11}$ Вт/см² связывается с трехфотонными межзонными переходами.

Дефекты и центры окраски в кристаллах титаната стронция, как номинально чистых, так и легированных ионами переходных металлов, исследовались в работах [1-6]. Однако вопрос о природе полос оптического поглощения, возникающего при восстановительном отжиге кристаллов, окончательно не решен. Высокие силы осцилляторов полос поглощения в видимой и ИК области $f \approx 10^{-2}-1$, по данным [3], предполагали возможность изучения нелинейного пропускания и релаксационных характеристик поглощающих центров. В настоящей работе впервые обнаружены и исследованы насыщение поглощения и сверхбыстрая релаксация возбуждения в кристаллах SrTiO_3 при возбуждении излучением $\text{YAlO}_3 : \text{Nd}^{3+}$ лазера.

Кристаллы выращивались методом Вернейля. Поглощающие центры наводились отжигом в восстановительной среде при $T=1000$ °С в течение времени, достаточном для диффузии точечных дефектов с поверхности в объем образца. Для исследований изготавливались полированные образцы монокристаллов диаметром 20 и толщиной 0.3-10 мм. Спектры поглощения в диапазоне 0.395-10 мкм регистрировались на спектрофотометрах SPECORD M-40, 61-MIR и 75-IR. Кривые просветления и времена релаксации центров исследовались с использованием пикосекундного лазерного спектрометра на основе лазера на $\text{YAlO}_3 : \text{Nd}^{3+}$ с пассивной синхронизацией мод.

Кристаллы SrTiO_3 относятся к структурному типу перовскита (пространственная группа $R\bar{3}m$, $a=3.905$ Å) [7]. Ионы Sr^{2+} окружены двенадцатью ионами кислорода, расположенными в вершинах кубооктаэдра; ионы Ti^{4+} имеют октаэдрическую кислородную координацию. Неактивированные бесцветные кристаллы прозрачны от 0.395 до 5-7 мкм. Ширина запрещенной зоны $E_g=3.2$ эВ, и в области $\lambda < 0.395$ мкм наблюдается край фундаментального поглощения. Поглощение в области $\lambda > 5$ мкм связано с колебаниями решетки.

Спектры поглощения исходных кристаллов, а также кристаллов, отожженных в восстановительных и окислительных условиях, приведены на рис. 1. Процесс окрашивания носит обратимый характер. В восстановлен-

ных образцах обнаруживаются полосы поглощения в видимой области с максимумами 23 400, 19 400 и 13 400 см^{-1} и очень интенсивное поглощение в ИК области, которое достигает максимума около 2300 см^{-1} . Как показано в работах [1, 2], поглощение в ИК области связано со свободными носителями заряда. Полоса поглощения 23 400 см^{-1} определяется переходами с уровней примесных ионов Fe^{4+} в зону проводимости [3]. Единого мнения о природе полос поглощения 19 400 и 13 400 см^{-1} нет, однако предполагается, что они связаны с собственными дефектами кристалла.

Исследовалось пропускание образцов с концентрацией свободных но-

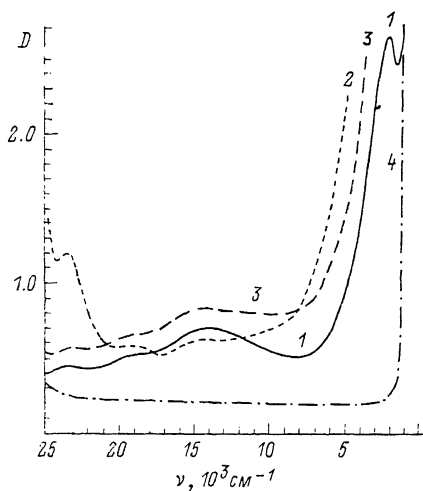


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов SrTiO_3 , отожженных в восстановительных условиях (1, 2), исходных кристаллов в области дефекта «синее пятно» (3), бесцветных (4). $d=1.5$ (1), 10 (2), 0.5 (3) и 1 мм (4).

сителей $10^{18} - 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и кристаллов, имевших характерный дефект — «синее пятно» в центре диаметром около 5 мм (рис. 1). Энергия импульса возбуждения с длиной волны $\lambda_s = 1.079 \text{ мкм}$ и длительностью 20 пс составляла на поверхности образца до 15 мДж. Плотность мощности лазерного

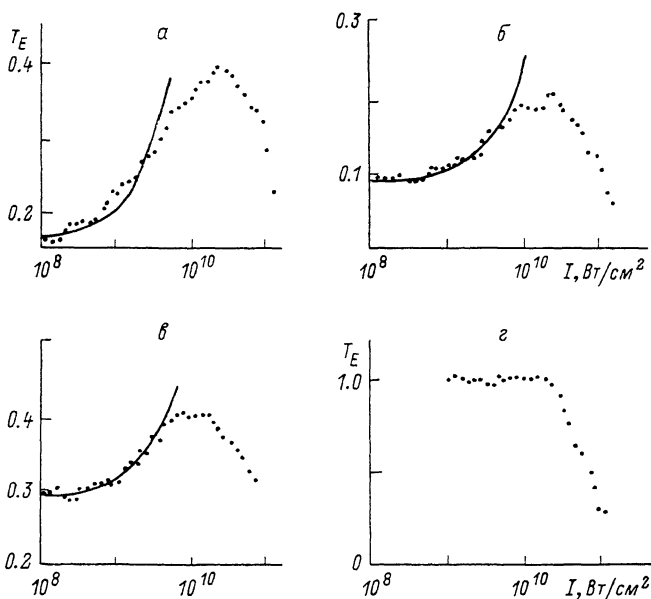


Рис. 2. Зависимость пропускания на длине волны 1.079 мкм от интенсивности излучения для кристаллов титаната стронция: восстановленных (1, 2), в области дефекта «синее пятно» (3), бесцветных (4).

Сплошные кривые — расчет, пунктир — эксперимент.

излучения варьировалась от 10^7 до 10^{11} Вт/см^2 . Зависимости пропускания образцов от интенсивности падающего излучения (кривые просветления) $T_E(I)$ приведены на рис. 2. В диапазоне интенсивностей от 10^8 до 10^{10} Вт/см^2 пропускание образцов возрастало, от 10^{10} до 10^{11} Вт/см^2 наблюдался

Значения времени релаксации просветления τ и поперечного сечения поглощения σ_a на длине волны 1.079 мкм для исследованных кристаллов SrTiO₃ (1, 2 — восстановленных; 3 — в области дефекта «синее пятно»)

Номер образца	Начальное пропускание T_0	Толщина образца d , см	τ , пс	$\sigma_a \cdot 10^{-18}$ см ²
1	0.17	0.15	51 ± 9	4.7 ± 0.9
2	0.08	1.0	125 ± 15	2.4 ± 0.2
3	0.3	0.1	19 ± 2	2.7 ± 0.3

спад пропускания, и при $I \geq 10^{11}$ Вт/см² наблюдалось оптическое разрушение поверхности кристаллов.

Исследования кинетики обесцвечивания кристаллов по известной методике возбуждения и зондирования образцов с регулируемым временем задержки позволили обнаружить сверхбыструю релаксацию просветления. Кривые релаксации приведены на рис. 3. Время релаксации τ определялось по известному выражению [8]. Значения τ для исследованных образцов лежат в диапазоне 19—126 пс (см. таблицу).

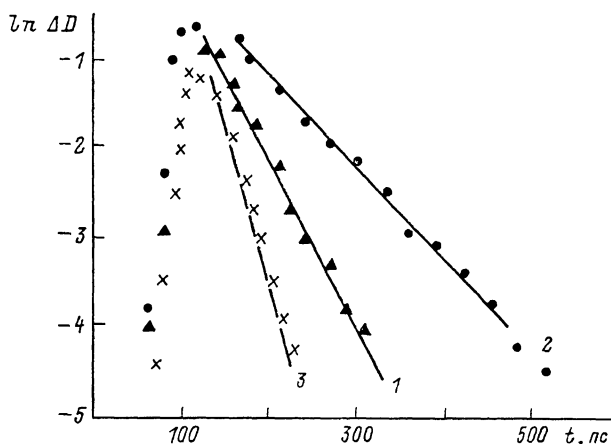


Рис. 3. Релаксация просветления кристаллов SrTiO₃ после возбуждения излучением с длиной волны 1.079 мкм: восстановленных (1, 2), в области дефекта «синее пятно» (3).

Данные по временам релаксации возбуждения τ и кривым просветления позволили определить поперечное сечение поглощения центров σ_a , которое определялось по наилучшему совпадению экспериментальных кривых просветления с расчетными T_E . Расчеты проводились численно для гауссовой временной и пространственной формы импульса с учетом толщины образца d

$$T_E = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\delta} dr r I(r, t) T(I)}{\int_{-\infty}^{\infty} dt \int_0^{\infty} dr r I(r, t)}, \quad (1)$$

$$I(r, t) = I_0 \exp [-(2t/\tau_{\text{имп}})^2 - (2r/\Delta r)^2], \quad (2)$$

где I_0 — пиковая интенсивность импульса возбуждения; $\tau_{\text{имп}}$ — длительность импульса; Δr — пространственная ширина импульса.

Так как время релаксации просветления τ было сравнимо с длительностью импульса возбуждения, значения $T(I) = I_{\text{выт}}/I_{\text{пад}}$ находились численным решением балансных уравнений для двухуровневой модели поглотителя [9]

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t / \tau} = \frac{I}{I_s} \Delta n - (\Delta n + n_0), \quad (3)$$

$$\left(\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{I}{I_s} = \Delta n \sigma_a \frac{I}{I_s}, \quad (4)$$

где $I_s = \hbar \omega / 2 \sigma_a \tau$ — интенсивность насыщения, $\Delta n = n_2 - n_1$ — разность населенностей уровней, n_0 — концентрация поглощающих центров.

Расчетные кривые T_E приведены сплошными линиями на рис. 2, а соответствующие значения σ_a — в таблице.

Как показывают эксперименты, относительный вклад ИК полосы и полосы с максимумом $13\,400 \text{ см}^{-1}$ в поглощение кристаллов на длине волны лазерного возбуждения изменяется в зависимости от условий отжига. Для образцов, характеризующихся кривой поглощения I на рис. 1, преобладает вклад полосы $13\,400 \text{ см}^{-1}$, а для образцов 2 основной вклад вносит ИК полоса поглощения. Просветление наблюдается для обоих типов образцов (рис. 2). Оценка величины поперечного сечения поглощения σ_a в максимуме ИК полосы поглощения дает значение $5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, что согласуется с данными работ [1, 2], в которых определены коэффициенты поглощения восстановленных образцов титаната стронция α в зависимости от концентрации свободных носителей. В этих работах показано, что поглощение в ИК области возрастает пропорционально концентрации носителей заряда, определенной по измерениям эффекта Холла, а степенная зависимость коэффициента поглощения образцов от длины волны $\alpha \sim \lambda^n$, $n=2, 5$ (по крайней мере для $\lambda \leq 2.5 \text{ мкм}$) описывается в рамках теории рассеяния электронов зоны проводимости на продольных оптических фонах [10]. Таким образом, при возбуждении образцов, характеризующихся спектром поглощения типа 2, наблюдается насыщение поглощения свободных носителей, а время релаксации просветления при этом характеризует время установления их равновесного распределения.

Природа широкой полосы поглощения в области $13\,400 \text{ см}^{-1}$ менее определена. В работе [3] предполагается, что она связана с поглощением двух электронов, захваченных кислородными вакансиями, возникающими при восстановительном отжиге. Однако по другим данным [2] кислородные вакансии остаются дважды ионизованными вплоть до гелиевых температур и не могут служить ловушками для электронов и привлекаться к объяснению оптического поглощения. С другой стороны, высокие сечения поглощения (в максимуме полосы σ_a составляет около 10^{-17} см^2) делают маловероятным отнесение этой полосы к переходам между штатковскими компонентами термов $3d^n$ ионов в кристаллическом поле. Вероятно, как и в случае $\text{SrTiO}_3 : \text{Fe}$ [3], поглощение в области $13\,400 \text{ см}^{-1}$ связано с электронными переходами с уровней примесного типа, расположенных в запрещенной зоне, в зону проводимости $\text{Ti}-3d$. Примесные уровни могут быть связаны со сложными центрами, образованными ионами переходных металлов (Ti^{3+} , Fe^{3+} , ...) и кислородными вакансиями, возникающими при восстановительном отжиге [6].

Падение пропускания образцов в диапазоне интенсивностей возбуждающего импульса $10^{10} - 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ может объясняться сравнительно небольшой (по сравнению с $\hbar \omega = 1.17 \text{ эВ}$) шириной запрещенной зоны $E_g = 3.2 \text{ эВ}$, что не исключает возможности возрастания вероятности трехфотонных переходов между валентной зоной и зоной проводимости при таких высоких интенсивностях. Это предположение подтверждается обратимым характером зависимости пропускания образцов от интенсивности возбуждения, а также сходным падением пропускания неокрашенных кристаллов SrTiO_3 (рис. 1, 4), которое наблюдается в том же диапазоне ин-

тенсивностей. Трехфотонное поглощение света описывается дифференциальным уравнением [8]

$$dI/dr = -\alpha_{(3)}I^3, \quad (5)$$

где I — интенсивность падающего света, r — толщина проникновения в образец, $\alpha_{(3)}$ — коэффициент трехфотонного поглощения. Решение (5) имеет вид

$$I = \frac{I_0}{(1 + 2\alpha_{(3)}I_0^2d)^{1/2}}. \quad (6)$$

Наилучшее совпадение экспериментальных кривых пропускания неокрашенных образцов и расчетных кривых T_E для гауссовой формы импульса $I(r, t)$ наблюдается при значении $\alpha_{(3)} = 2 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3/\text{Вт}^2$. Коэффициент трехфотонного поглощения связан с сечением трехфотонного поглощения выражением

$$\alpha_{(3)} = \sigma_{(3)} \Delta n / (\hbar\omega)^2. \quad (7)$$

Выражение (7) позволяет оценить нижний предел величины $\sigma_{(3)}$. Если за Δn принять плотность электронов в валентной зоне $O-2p$, то эта величина составит $\sigma_{(3)} \approx 10^{-81} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^2$.

Следует отметить, что уменьшение пропускания (до 50 %) в результате трехфотонного процесса поглощения наблюдалось в кристаллах CdS с шириной запрещенной зоны $E_g = 2.4 \text{ эВ}$ при интенсивностях возбуждающего импульса с длиной волны 1.06 мкм в диапазоне $10^9 - 4 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ [8]. При этом коэффициент трехфотонного поглощения составлял $\alpha_{(3)} = 1.1 \times 10^{-20} \text{ см}^3/\text{Вт}^2$.

Проведенные исследования позволили обнаружить фототропные свойства термоокрашенных кристаллов SrTiO_3 при интенсивностях возбуждающего излучения $10^8 - 10^{10} \text{ Вт/см}^2$. Определены значения поперечного сечения поглощения на длине волны возбуждения $\lambda_s = 1.079 \text{ мкм}$ и в максимумах полосы поглощения свободных носителей ($\sigma_a \approx 5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$) и полосы 13400 см^{-1} ($\sigma_a \approx 10^{-17} \text{ см}^2$). Обнаружена сверхбыстрая релаксация просветления образцов с постоянной времени в диапазоне $20 - 100 \text{ пс}$. Падение пропускания кристаллов при интенсивностях возбуждения $I \geq 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ связывается с трехфотонными межзонными переходами. Проведены оценки коэффициента и сечения трехфотонных межзонных переходов для излучения с длиной волны 1.079 мкм в кристаллах SrTiO_3 .

Кристаллы SrTiO_3 являются перспективными материалами для пассивных лазерных затворов ближнего ИК диапазона, преимуществами которых по сравнению с известными твердотельными затворами на основе кристаллов являются быстрая релаксация возбуждения, большая ширина полос поглощения и высокие значения сечения поглощения.

Список литературы

- [1] Bayer W. S. // Phys. Rev. 1966. V. 14. N 2. P. 734—738.
- [2] Yamada H., Miller G. R. // J. Sol. State Chem. 1973. V. 6. N 1. P. 169—177.
- [3] Wild R. L., Rockar E. M., Smith J. C. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 8. P. 3828—3835.
- [4] Berglund C. N., Braun H. J. // Phys. Rev. 1967. V. 164. N 2. P. 790—799.
- [5] Александров В. И., Батыгов Х. С., Вишнякова Н. А., Воронько Ю. К., Калабухова В. Ф., Ломонова Е. Е., Осико В. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1983. Т. 19. № 2. С. 265—268.
- [6] Кулагин Н. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 11. С. 3392—3397.
- [7] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., 1976. 266 с.
- [8] Шапиро С. Сверхкороткие световые импульсы: Пер. с англ. М., 1981. 480 с.
- [9] Rudolph W., Weber H. // Opt. Commun. 1980. V. 34. N 4. P. 491—496.
- [10] Поляроны / Под ред. Ю. А. Фирсова. М., 1975. 424 с.

НИИ прикладных физических проблем
им. А. Н. Севченко
Минск

Поступило в Редакцию
18 июля 1990 г.
В окончательной редакции
5 декабря 1990 г.