

07

Фотоиндуцированное поглощение в кристаллах титаната висмута при нано- и пикосекундном возбуждении

© А.В. Станкевич, А.Л. Толстик, Х.К. Хайдер

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: tolstik@bsu.by

Поступило в Редакцию 11 марта 2011 г.

Исследованы особенности наведенного поглощения кристаллов титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ при их облучении высокоинтенсивным нано- и пикосекундным излучением с длиной волны 532 nm. Установлена зависимость фотохромного эффекта от интенсивности излучения при сохранении дозы облучения в условиях импульсного лазерного возбуждения. Впервые обнаружена пороговая зависимость фотохромного эффекта от интенсивности и предложена феноменологическая модель, позволяющая качественно объяснить динамику процесса заселения ловушечных уровней.

Построение измерительных систем на основе записи динамических решеток в фоторефрактивных средах позволяет совместить реализацию интерферометрических принципов высокочувствительной регистрации и принципов адаптивности к шумовым воздействиям. Для расширения функциональных возможностей фоторефрактивных голографических устройств представляется перспективной разработка методов управления чувствительностью фоторефрактивных материалов в широком спектральном диапазоне. Возможным механизмом расширения области спектральной чувствительности может служить фотохромный эффект, заключающийся в обратимом изменении оптического поглощения кристалла при облучении его светом видимой и ближней УФ спектральной области [1–2]. Причиной фотохромного эффекта является перезарядка дефектных центров с различными сечениями фотоионизации, при этом одна их часть играет роль доноров, а вторая — ловушек для носителей зарядов [3].

Из множества фоторефрактивных материалов большое внимание привлекают кристаллы титаната висмута $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (ВТО) со структурой

силленита, который благодаря хорошим фотопроводящим свойствам может быть использован для создания устройств оптической памяти, динамической голографии, интегральной и нелинейной оптики [1–2, 4–5]. Фотоиндуцированное поглощение света в кристаллах семейства силленитов обычно изучается при их облучении полупроводниковыми светодиодами или лампами с широким либо узким спектром излучения [6–9]. Так, например, исследована динамика фотоиндуцированного поглощения в легированных кальцием кристаллах титаната висмута при их облучении квазимонохроматическим светом полупроводниковых светодиодов на различных длинах волн [6–7]. Предложена модель перезарядки дефектных центров, описывающая наблюдаемые эффекты [6], и проведена оценка материальных параметров кристалла при учете двукратно ионизированных донорных центров и мелких ловушек [7]. В работе [10] анализировалось наведенное поглощение при экспонировании фоторефрактивных кристаллов титаната висмута непрерывным лазерным излучением на длине волны 514 nm и определялись динамические характеристики фотоиндуцированных процессов.

Небольшое число работ посвящено исследованию наведенного поглощения при импульсном возбуждении. Так, например, в работах [11–12] исследовались спектральные зависимости фотоиндуцированного поглощения, наведенного в кристалле титаната висмута при облучении лазерными импульсами наносекундной длительности с длиной волны 532 nm. Показано существование зависимости наведенного поглощения от экспозиции облучения и предложена модель заселения двух ловушечных уровней, удовлетворительно описывающая экспериментальные результаты [11].

В данной работе исследуется наведенное поглощение в кристаллах титаната висмута при их облучении нано- и пикосекундными лазерными импульсами различной интенсивности на длине волны 532 nm и предлагается феноменологическая модель, позволяющая качественно объяснить динамику процесса заселения ловушечных уровней.

Для излучения эффекта наведенного поглощения использовались кристаллы титаната висмута толщиной 1.5 mm, которые облучались пикосекундным, наносекундным и непрерывным лазерным излучением на длине волны 532 nm. Использование трех лазерных источников позволило охватить диапазон интенсивностей $1–15 \text{ W/cm}^2$ (в режиме непрерывной генерации) и десятки сотни MW/cm^2 (при импульсном облучении).

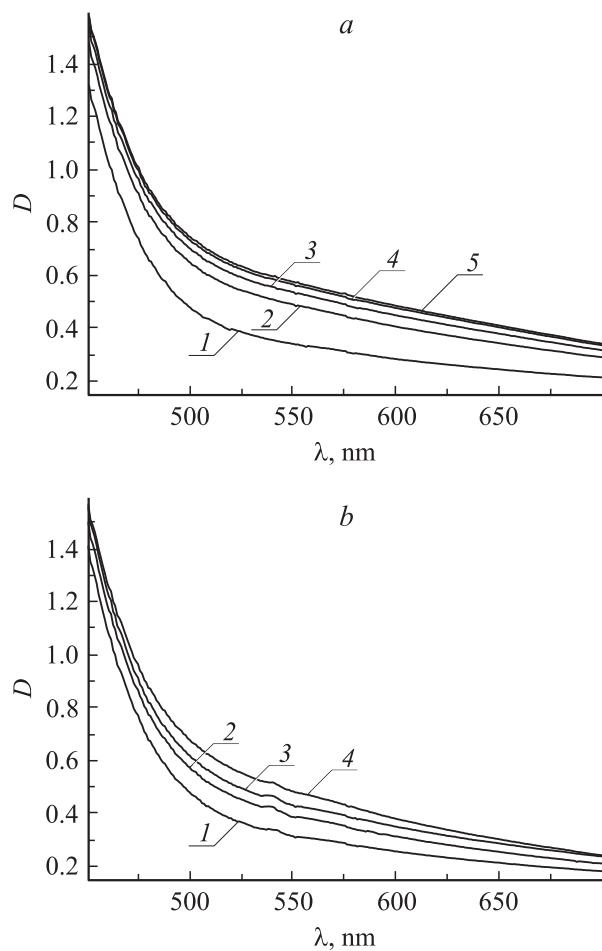


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла титаната висмута в условиях нано- (*a*) и пикосекундного (*b*) облучения при экспозиции 0 (1), 250 (2), 500 (3), 750 (4), 1000 (5) J/cm^2 (*a*) и 0 (1), 15 (2), 30 (3), 50 (4) J/cm^2 (*b*) и пиковой интенсивности лазерных импульсов $1 \text{ MW}/\text{cm}^2$ (*a*) и $50 \text{ MW}/\text{cm}^2$ (*b*).

Для определения условий, необходимых для проявления фотохромного эффекта, были измерены спектры поглощения кристалла титаната висмута до и после его облучения лазерным излучением с различной

экспозицией (рис. 1). Из экспериментальных данных видно, что заметное изменение коэффициента наведенного поглощения имеет место при экспозиции более 250 J/cm^2 для нано- и 15 J/cm^2 — для пикосекундного облучения. Спектры снимались после облучения кристалла с задержкой в несколько минут, что позволяло фиксировать наведенное поглощение, связанное с заселением долгоживущих ловушечных уровней. При этом зондирующее излучение в спектрометре не приводило к изменению наведенного поглощения кристалла даже при многократных спектральных измерениях. В темновых условиях релаксация наведенного поглощения в кристаллах продолжалась в течение более 50 h, в то время как время жизни короткоживущих ловушек было менее 100 ms [13].

Для более детального анализа особенностей проявления фотохромного эффекта при импульсном возбуждении проведены исследования зависимости оптической плотности кристалла от интенсивности лазерного излучения при фиксированной экспозиции (рис. 2). При использовании лазера, генерирующего наносекундные импульсы (длительность импульса — 25 ns, частота следования импульсов — 10 Hz), средняя энергия одного импульса в процессе эксперимента изменялась от 1 до 40 mJ/cm^2 , что позволяло изменять пиковую интенсивность на входной грани кристалла от 0.04 до 1.6 MW/cm^2 , при этом экспозиция составляла 500 J/cm^2 . Из рис. 2, *a* видно, что величина наведенного поглощения увеличивается с ростом пиковой интенсивности, выходя на насыщение при интенсивности $\sim 1.5 \text{ MW/cm}^2$. Особенностью измеренной зависимости является ее пороговый характер. При интенсивностях лазерных импульсов, меньших 0.05 MW/cm^2 , фотохромный эффект не наблюдался даже при больших дозах облучения (свыше 1000 J/cm^2).

Для изучения эффекта фотоиндуцированного поглощения при более высоких интенсивностях $I > 10 \text{ MW/cm}^2$ использовался пикосекундный лазер с активной синхронизацией мод, генерирующий импульсы длительностью 70 ps и частотой следования импульсов 15 Hz. При этом средняя энергия в импульсе изменялась от 0.7 до 10 mJ/cm^2 , а пиковая интенсивность на входной грани кристалла составляла от 10 до 140 MW/cm^2 . Экспозиция излучения была фиксирована и составляла 17 K/cm^2 . Из рис. 2, *b* видно, что при переходе к пикосекундным импульсам качественный характер наблюдаемой зависимости сохраняется, но изменяются количественные параметры фотохромного эффекта. Эффект насыщения наблюдался при интенсивностях, больших 100 MW/cm^2 , а пороговая интенсивность превысила 10 MW/cm^2 .

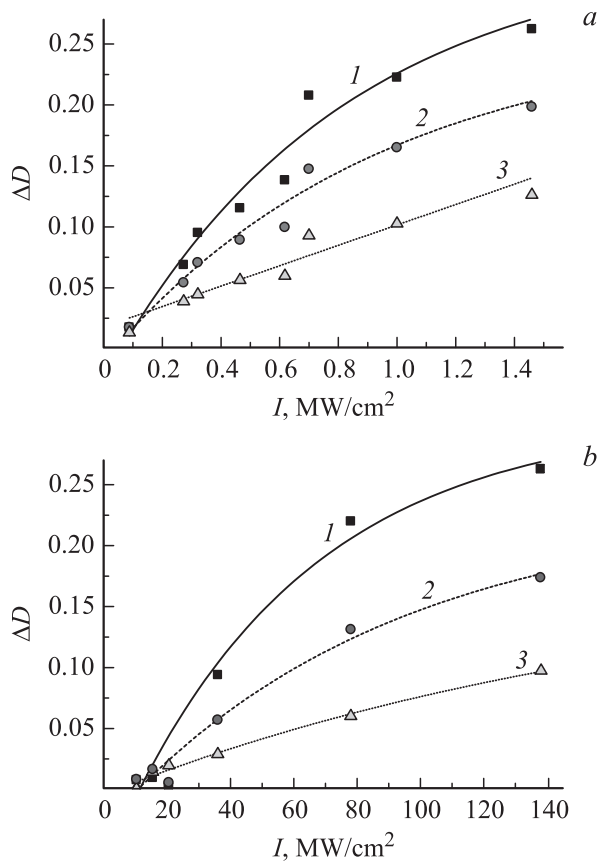


Рис. 2. Изменение оптической плотности на различных длинах волн 500 (1), 600 (2), 700 nm (3) в зависимости от интенсивности падающих импульсов при облучении кристалла нано- (a) и пикосекундным (b) излучением при экспозиции 500 J/cm² (a) и 17 J/cm² (b).

Для сопоставления полученных результатов на рис. 3 приведены пересчитанные зависимости изменения оптической плотности от энергии падающих импульсов. Видно, что при близких пороговых значениях энергии (~ 1 мДж/см²) одинаковый эффект (изменение оптиче-

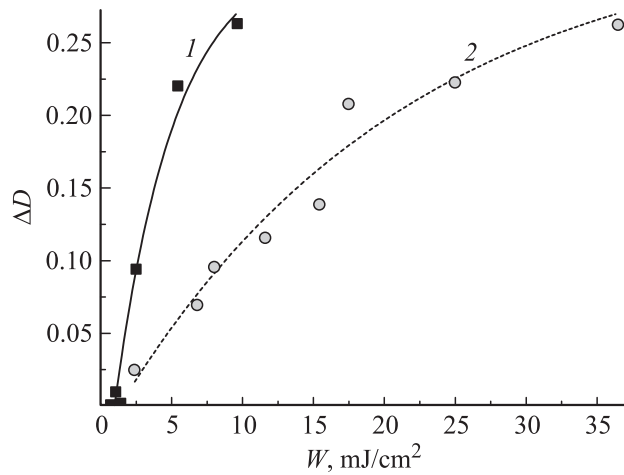


Рис. 3. Изменение оптической плотности на длине волны 500 nm в зависимости от энергии падающих импульсов при облучении кристалла пико- (1) и наносекундным (2) излучением.

ской плотности $\Delta D \approx 0.25$) достигается для пикосекундных импульсов при существенно меньшей энергии импульсов (в 5 раз) и экспозиции (в 30 раз).

Для сравнения кристалл титаната висмута также облучался непрерывным лазерным излучением с той же длиной волны 532 nm, при этом интенсивность изменялась в диапазоне от 1 до 15 W/cm². Несмотря на большие экспозиции (более 2000 J/cm²), наведенное поглощение не наблюдалось. В то же время облучение ранее затемненного кристалла приводило к обратному эффекту — уменьшению наведенного поглощения.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов предложена феноменологическая модель, основанная на привлечении двух конкурирующих механизмов взаимодействия лазерного излучения с фоторефрактивными кристаллами. Явление наведенного поглощения связано с переходами электронов при фотовозбуждении из валентной зоны в зону проводимости и последующей релаксацией на долгоживущие энергетические уровни (ловушки), расположенные в запрещенной зоне. Эти дополнительно возникшие центры поглощения приводят к

росту коэффициента поглощения, первоначально обусловленному в основном переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Так как ловушечные уровни расположены выше валентной зоны, то можно наблюдать заметный рост поглощения в длинноволновой области спектра. Наличие же самих ловушек обусловлено присутствием примесей и дефектов в объеме кристалла и подтверждается спектральными исследованиями. Ширина запрещенной зоны для кристалла титаната висмута 3.57 eV [14], что не позволяет осуществить прямой межзонный переход для фотонов на длине волны 532 nm (энергия кванта 2.33 eV).

При увеличении интенсивности включаются процессы двухфотонного либо двухквантового (каскадного) поглощения света, вероятность которых пропорциональна квадрату интенсивности падающего излучения. Они приводят к переходу электронов в зону проводимости, из которой электроны с некоторой вероятностью оседают на долгоживущие ловушечные уровни запрещенной зоны либо возвращаются в валентную зону. Заселение ловушечных уровней приводит к эффекту оптического затемнения. Вследствие того что энергетический зазор между долгоживущими ловушечными уровнями и зоной проводимости меньше энергии кванта излучения, становится возможным фотоиндуцированный одноквантовый переход электронов с ловушечных уровней в зону проводимости, откуда они могут либо перейти обратно на ловушечные уровни, либо вернуться в валентную зону. В последнем случае мы будем наблюдать эффект оптического просветления. Конкуренция одно- и двухквантовых процессов объясняет пороговый характер зависимости фотохромного эффекта от интенсивности излучения, а включение процессов каскадного поглощения объясняет то, что пикосекундные импульсы при меньшей энергии лазерных импульсов затемняют кристалл так же эффективно, как и наносекундные импульсы при большей энергии (рис. 3).

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована зависимость наведенного поглощения в кристаллах титаната висмута от интенсивности падающего излучения в условиях нано- и пикосекундного возбуждения. Впервые обнаружен пороговый характер зависимости фотохромного эффекта от интенсивности и определены пороговые значения ($I_{th} \sim 0.05 \text{ MW/cm}^2$ и $I_{th} \sim 15 \text{ MW/cm}^2$ для нано- и пикосекундного излучения соответственно) и плотности энергии лазерных импульсов ($\sim 1 \text{ mJ/cm}^2$).

Авторы выражают признательность профессору С.М. Шандарову (Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники) и А.Ю. Матусевичу (Йенский университет им. Ф. Шиллера) за полезные обсуждения и советы, способствующие выполнению работы.

Список литературы

- [1] *Малиновский В.К., Гудаев О.А., Гусев В.А., Деменко С.И.* Фотоиндуцированные явления в силленитах. Новосибирск: Наука, 1990.
- [2] *Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А., Егорышев А.В.* Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{Si}_x\text{O}_{20-\delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: Изд-во ИОХН РАН, 2004.
- [3] *Kobozev O.V., Shandarov S.M., Kamshilin A.A., Prokofiev V.V.* // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 1999. V. 1. N 4. P. 442–447.
- [4] *Nippolainen E., Prokofiev V.V., Kamsyilin A.A., Jaaskelainen T.* // Appl. Phys. B. 1999. V. 69. N 1. P. 45–50.
- [5] *Nazhestkina N.I., Kamsyilin A.A., Kobozev O.V., Prokofiev V.V.* // Appl. Phys. B. 2001. V. 72. N 6. P. 767–773.
- [6] *Мандель А.Е., Плесовский А.М., Шандаров С.М.* и др. // Известия высших учебных заведений. 2003. № 12. С. 48–54.
- [7] *Шандаров С.М., Мандель А.Е., Казарин А.В.* и др. // Известия высших учебных заведений. 2002. № 8. С. 29–34.
- [8] *McCullough J.S., Harmon Bauer A.L., Hunt C.A., Martin J.J.* // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. P. 6017–6021.
- [9] *Wood A.W., Hunt C.A., Martin J.J.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 063517.
- [10] *Matusevich A., Tolstik A., Kisteneva M.* et al. // Appl. Phys. B. 2009. V. 96. N 1. P. 119–125.
- [11] *Толстик А.Л., Матусевич А.Ю., Кистенева М.Г.* и др. // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 11. С. 1027–1032.
- [12] *Matusevich A., Tolstik A., Kisteneva M.* et al. // Appl. Phys. B. 2008. V. 92. N 2. P. 219–224.
- [13] *Кистенева М.Г., Акрестина А.С., Сивун Д.О.* и др. // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. 2010. № 2. Ч. 2. С. 62–65.
- [14] *Егорышева А.В.* // Ж. неорганической химии. 2005. Т. 50. № 3. С. 461–466.