

УДК: 535; 538.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ЛОКАЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ, НАВЕДЕННЫХ СВЕРХКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ, В КРИСТАЛЛЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА-ПОЛУПРОВОДНИКА $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Гришунин К.А., студент, E-mail: grishunin@mirea.ru, МГТУ МИРЭА
Брехов К.А., аспирант, E-mail: brekhov_ka@mail.ru, МГТУ МИРЭА
Самотохин О.В.², студент, E-mail: samo-oleg@yandex.ru, МГУ
Москва, Россия

Аннотация. В работе рассматривается поведение оптического отклика кристалла сегнетоэлектрика-полупроводника $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ под действием фемтосекундного лазерного излучения. Проведены экспериментальные исследования по наблюдению эффекта возникновения наведенной оптической неоднородности в геометрии «на просвет» в линейном и нелинейно-оптическом режимах. В геометрии «на отражение» измерена температурная зависимость при прохождении температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. По результатам конфокальной микроскопии и микроскопии второй гармоники получена информация о доменной структуре кристалла.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик-полупроводник; гипотидифосфат олова; фемтосекундный лазерный импульс; фоторефракция; доменная структура.

INVESTIGATION OF THE LOCAL OPTICAL INHOMOGENEITY NATURE INDUCED BY ULTRASHORT LASER PULSES IN THE FERROELECTRIC-SEMICONDUCTOR CRYSTAL TIN HYPOTIODIPHOSPHATE

Brekhov K.A., PhD student, E-mail: brekhov_ka@mail.ru, MSTU MIREA
Grishunin K.A., student, E-mail: grishunin@mirea.ru, MSTU MIREA
Samotokhin O.V., student, E-mail: samo-oleg@yandex.ru, MSU
Moscow, Russia

Abstract. This paper observes the behavior of the optical response of the ferroelectric-semiconductor crystal $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ by femtosecond laser radiation. Experimental studies of the induced optical inhomogeneities effect in the "transmission" geometry for the linear and nonlinear optical response were made. In reflection geometry the temperature dependence near the ferroelectric phase transition was measured. Results of confocal and second harmonic microscopy gave information about the domain structure of the crystal.

Keywords: ferroelectric-semiconductor; tin hypotiodiphosphate; femtosecond laser; photorefracton; domain structure.

Введение

Одной из основных задач современной микро- и наноэлектроники является создание энергонезависимой памяти с одновременным увеличением скорости записи и считывания информации. Для этого предстоит решить комплексную задачу, связанную не только с поиском новых технологий и материалов для указанных приложений, но также с всесторонним исследованием структуры и функциональных свойств таких материалов.

Традиционными объектами исследований в этой области являются магнитные материалы и структуры, т.к. в них возможно переключение магнитного момента путем воздействия сверхкоротких ($\approx 10^{-13}$ с) электромагнитных импульсов ближнего ИК диапазона [1].

Альтернативой магнитным материалам при создании энергонезависимой памяти являются сегнетоэлектрические материалы. Их основное преимущество перед магнитными материалами заключается в высокой радиационной стойкости [2]. До настоящего времени сверхбыстрое лазерно-индуцированное переключение сегнетоэлектрической поляризации не наблюдалось.

Известно, что оптическое переключение поляризации возможно осуществить в сегнетоэлектриках-полупроводниках на характерных временах порядка 10^{-3} с (например, в кристалле SbSI [3] и SBN [4]) за счет влияния электронной подсистемы на сегнетоэлектрические и электрические характеристики. Однако, температура Кюри в этих материалах близка к комнатной (для SbSI $T_c=295\text{K}$ [5]), что ограничивает возможности их применения низкотемпературным диапазоном.

Среди сегнетоэлектриков-полупроводников одним из наиболее перспективных материалов является кристалл тиогиподифосфата олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, испытывающий фазовый переход второго рода типа смещения в параэлектрическую фазу при температуре $T_c=337\text{K}$ [6]. При комнатной температуре он является сегнетоэлектриком с моноклинной точечной группой симметрии *m*. Одновременно этот материал является широкозонным ($E_g=2.4\text{эВ}$) полупроводником с уникальными нелинейно-оптическими свойствами. Кроме больших эффективных значений нелинейно-оптических коэффициентов, кристаллы SPS удовлетворяют условиям синхронизма почти во всем диапазоне прозрачности от 0.53 до 8 мкм, что обеспечивает их существенное преимущество по сравнению с обычными нелинейно-оптическими кристаллами: для ниобата лития, например, область прозрачности находится в диапазоне 0.4-5 мкм [7].

В работах [8-9] для кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ рассмотрена динамика отклика на оптическое воздействие в миллисекундном и секундном временном диапазоне. Данные времена на много порядков превышают характерные времена жизни квазичастиц.

Для детектирования сверхбыстрых процессов (порядка пикосекунд) в работе [10] показана возможность методики спектроскопии временного разрешения. Наличие резкого спада в коэффициенте пропускания было обусловлено возникновением свободных носителей заряда и дальнейшей их релаксацией, однако не позволило наблюдать динамику и переключение поляризации.

Оптические свойства кристалла SPS исследуются достаточно давно. Проведены детальные комплексные исследования дисперсии показателей преломления кристалла [11], фоторефрактивных свойств [12], проведены работы по усилению фоторефрактивного эффекта путем легирования кристалла [13-14]. Исследована возможность создания фоторефрактивных волноводов на основе легированного SPS [15-17]. Наличие ярко выраженных полупроводниковых свойств и, в то же время, обладание фоторефрактивными свойствами, дают возможность использовать его в различных устройствах (в частности, оптической памяти [18], динамической голографии [19] и др.).

В данной работе исследовалась природа локальных оптических неоднородностей, возникающих в кристалле сегнетоэлектрика-полупроводника SPS при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов.

Методика эксперимента

В качестве источника излучения использовались твердотельные импульсные лазеры на кристалле сапфира, допированного ионами титана (MaiTai, США и ООО «Авеста-Проект», Россия), с частотой повторения 100 МГц и 82 МГц соответственно, длительностью импульса 100 фс, длиной волны 800 нм.

Было исследовано пространственное распределение интенсивности прошедшего через образец излучения фемтосекундного лазера для различных мощностей.

Лазерный пучок фокусировался на кристаллографической плоскости [010] кристалла линзой с фокусным расстоянием 20 см. Прошедший через кристалл пучок проецировался на белый экран. Изображение с экрана считывалось с помощью ПЗС-матрицы. Мощность накачки варьировалась с помощью двух поляризаторов в диапазоне от 50 до 350 мВт. Плотность потока мощности, соответственно, изменялась от 3 до 17.5 МВт/см².

При плотности мощности 3 МВт/см² и 5 МВт/см² рассеяние практически не наблюдалось, и распределение прошедшего излучения имело точечный характер. При увеличении мощности характер рассеяния менялся и приобретал кольцевую структуру, диаметр которой увеличивался с дальнейшим увеличением мощности излучения накачки.

Пространственное распределение интенсивности асимметрично относительно оси пучка. С увеличением мощности накачки картина пространственного распределения видеоизменялась: максимум интенсивности перемещался по экрану на фоне продолжавшегося увеличения рассеяния. Результаты измерений представлены на рис. 1.

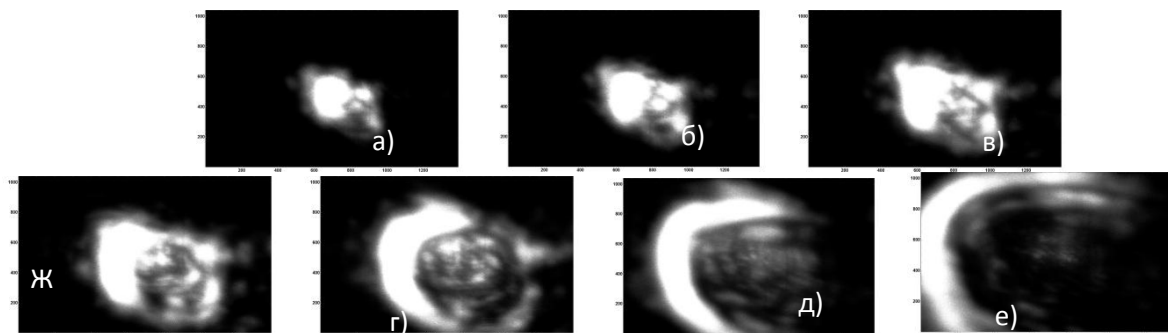


Рис.1. Пространственное распределение интенсивности прошедшего через кристалл $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ излучения при изменении мощности накачки: а) 3 МВт/см^2 , б) 5 МВт/см^2 , в) 7.5 МВт/см^2 , г) 10 МВт/см^2 , д) 12.5 МВт/см^2 , е) 15 МВт/см^2 , ж) 17.5 МВт/см^2 .

Для исследования доменной структуры образца было проведено сравнение изображений кристалла SPS, полученных при помощи линейной (на длине волны 800 нм) и нелинейно-оптической (на длине волны 400 нм) конфокальной микроскопии. В этом случае формирование изображений проводилось при помощи конфокальной моды микроскопа WITec alpha 300s+. Диаметр пятна лазера составлял около 1-2 мкм, числовая апертура объектива 0,65, объектив x40.

Для исключения влияния близости фазового перехода ($T_c=339\pm 3\text{K}$) были проведены исследования зависимости второй гармоники от температуры. Как известно, вторая оптическая гармоника обладает высочайшей чувствительностью для детектирования перехода из нецентросимметричной в центросимметричную фазу, что выражается в резком уменьшении сигнала ВГ выше точки фазового перехода. Для того, чтобы определить влияние импульса накачки на локальный нагрев образца, кристалл SPS был помещен в нагревательную кювету со стабилизацией температуры. Лазерный пучок, проходя через дихроичное зеркало, фокусировался на кристалле линзой с фокусным расстоянием 12 см, что обеспечило диаметр перетяжки порядка 60 мкм. Отраженный от образца луч на длине волны 400 нм дихроичным зеркалом заводился в фотоэлектронный умножитель (ФЭУ). Дополнительно перед ФЭУ располагался синий фильтр, который снижал интенсивность части отразившейся накачки от кристалла.

Результаты

На рисунке 2 приведены линейное (а) и нелинейно-оптическое (б) изображения области поверхности кристалла размером 20×20 мкм. Изображения были получены для взаимно перпендикулярных направлений поляризации излучения, падающего на образец и регистрируемого на приемнике.

На изображении нелинейно-оптического отклика поверхности кристалла можно наблюдать нитевидную периодическую структуру. Т.к. интенсивность ВГ прямо

пропорциональна величине сегнетоэлектрической поляризации, наличие в нелинейном сигнале характерных структур может свидетельствовать о доменной структуре образца. Для однозначных выводов о ее наличии или отсутствии необходимо сравнение с линейным откликом, который не чувствителен к сегнетоэлектрической поляризации.

Сравнение распределения интенсивностей откликов (рисунок 3) по срезам, приведенным на рисунке 2, показало различие профиля сигнала.

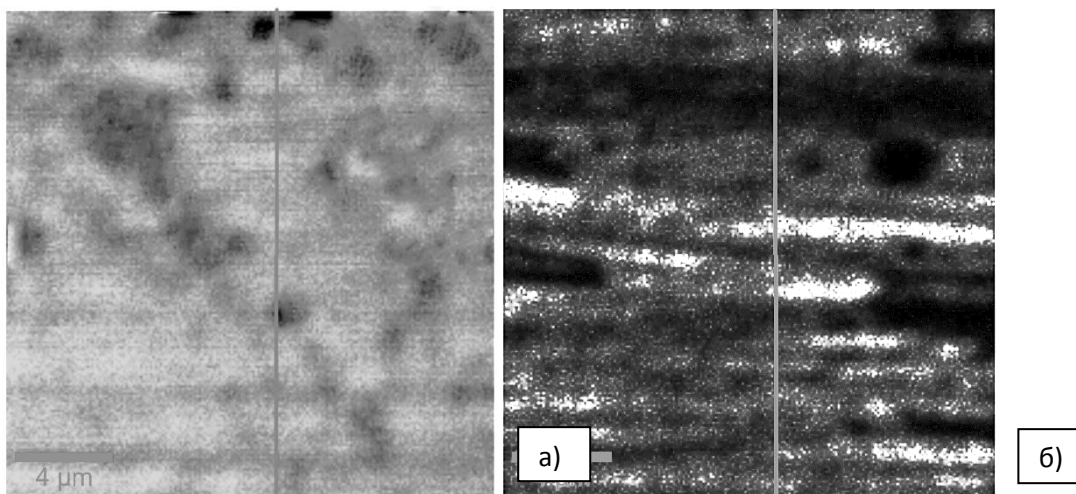


Рис. 2. Распределение интенсивности оптического (а) и нелинейно-оптического (б) отклика поверхности кристалла.

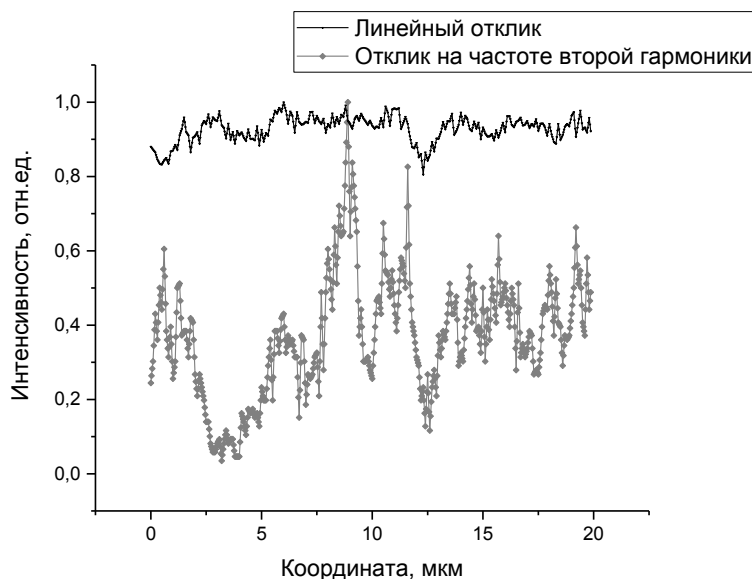


Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала от координаты среза, показанного на рисунке 2. Значения интенсивностей нормированы на максимум.

Изображение нелинейно-оптического отклика (рис. 2) позволяет сказать о наличии доменной структуры в виде протяженных нитей. Такая форма доменной структуры не объясняет особенностей оптических неоднородностей, выявленных на рисунке 1.

На рисунке 4а) представлены зависимости интенсивности рассеянного на образце сигнала от координат среза, схематично изображенного на вставке в верхнем правом углу, для различных плотностей мощности накачки. Эти срезы наглядно демонстрируют кольцевую структуру рассеянного сигнала, а также смещение максимума интенсивности при изменении мощности.

Зависимость положения максимумов распределения интенсивности от мощности накачки представлена на рисунке 4б). Можно отметить, что при плотности потока мощности меньше 5 МВт/см^2 , зависимость практически не зависит от мощности накачки. С увеличением мощности, зависимость обретает слабую квадратичную нелинейность, близкую к линейной зависимости.

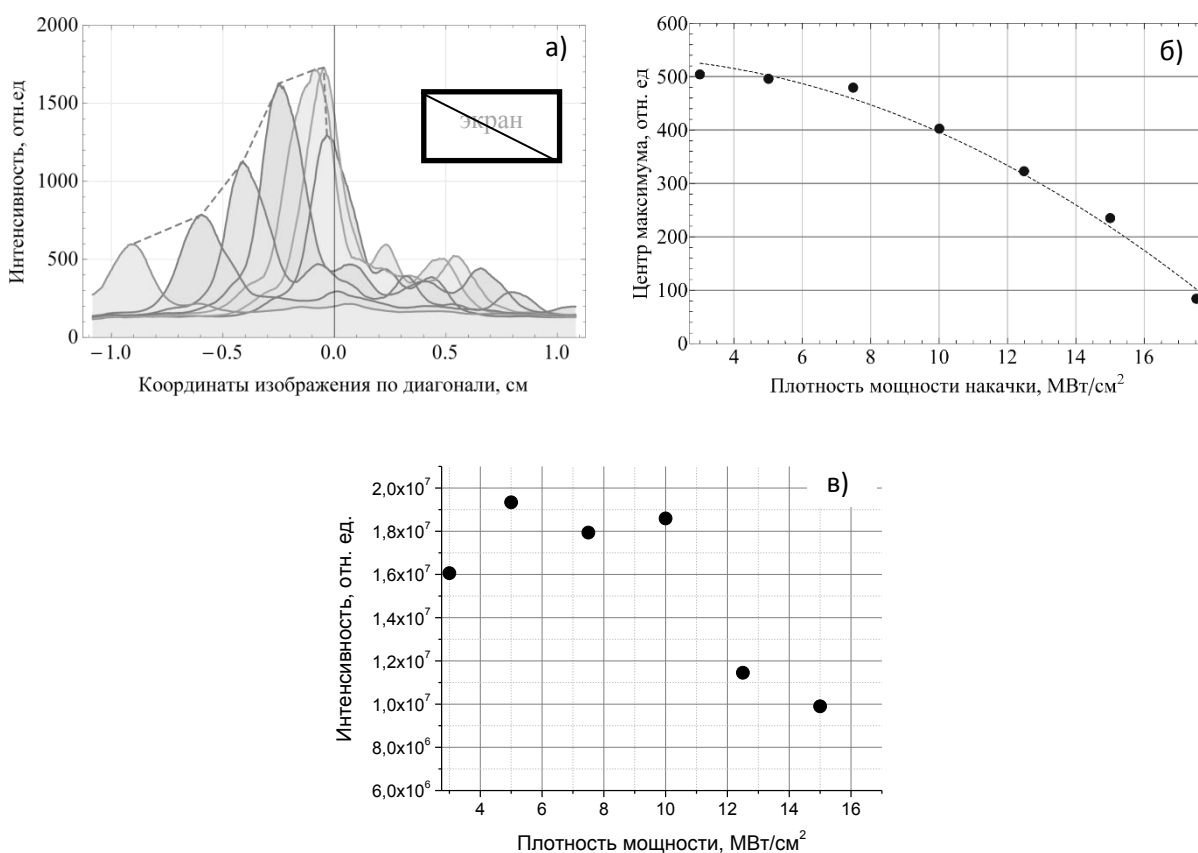


Рис.4. а) Распределение интенсивности от координаты на диагональном срезе экрана от плотности мощности накачки; б) зависимость перемещения максимума распределения интенсивности от плотности мощности накачки. в) зависимость интенсивности от плотности мощности накачки.

При фиксированной плотности мощности накачки 2.5 МВт/см^2 проводилось измерение зависимости генерации второй оптической гармоники от температуры при нагреве образца.

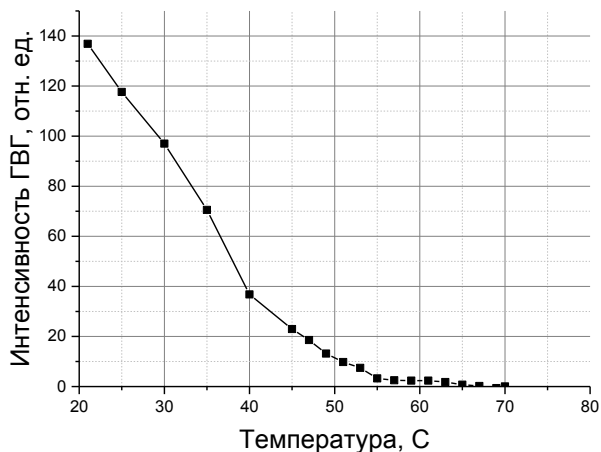


Рис.5. График зависимости генерации второй гармоники в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ от температуры.

При приближении к точке фазового перехода, интенсивность ГВГ уменьшается и выше точки фазового перехода обращается в нуль, что было продемонстрировано на рисунке 5. Это объясняется запретом генерации ВГ в парафазе (выше точки Кюри). Сравнение с величиной интенсивности ВГ в других измерениях позволяет утверждать, что локальный нагрев сфокусированным лазерным излучением поверхности кристалла не приводит к изменению его структуры.

Рисунок 6 показывает зависимости интенсивности ГВГ от плотности мощности накачки. На нем наблюдается ярко выраженный пик, соответствующий плотности мощности накачки $1,75 \text{ МВт/см}^2$.

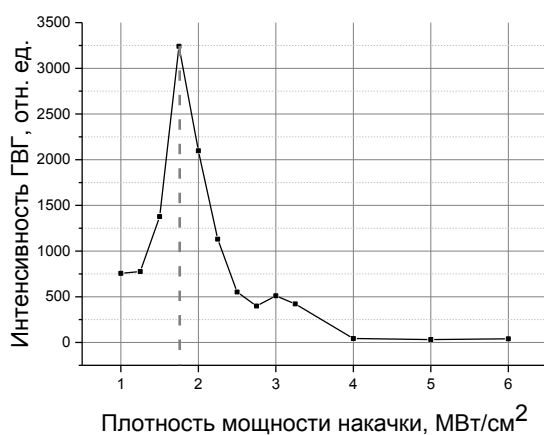


Рис. 6 График зависимости ГВГ от плотности мощности накачки в кристалле $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

Обсуждение результатов

Для объяснения природы локальных оптических неоднородностей можно выдвинуть две гипотезы: наличие сегнетоэлектрических доменов и наведенная дифракционная решетка.

Версия сегнетоэлектрических доменов может быть подтверждена методом генерации второй оптической гармоники. В работах [20-23] было показано, что наличие доменной структуры приводит к модуляции второй гармоники: для сегнетоэлектрических материалов интенсивность второй оптической гармоники пропорциональна квадрату сегнетоэлектрической поляризации. Таким образом, «карта» нелинейно-оптического отклика кристалла должна соответствовать распределению сегнетоэлектрической поляризации, связанной, в свою очередь, с доменной структурой кристалла. Однако, как следует из сравнения рисунков 1 и 5, характер распределения интенсивности рассеянного излучения не соответствует параметрам выявленной доменной структуры.

В работе [24], в которой также наблюдался кольцевой характер распределения интенсивности, рассматривается другой механизм возникновения неоднородностей – наличие наведенной дифракционной решетки.

Наблюдаемый эффект (рис. 1, 4) может быть обусловлен тем, что воздействие лазерного импульса на кристалл создает в нем неравномерное распределение заряда и, как следствие, возникновение локальной дифракционной решетки в каждой точке взаимодействия. При уменьшении интенсивности накачки наблюдаемый эффект синхронно уменьшается. Можно утверждать, что гистерезис пространственного распределения интенсивности отсутствует, а наведенная дифракционная решетка имеет короткое время жизни.

На основании температурных и мощностных зависимостей можно сделать следующие выводы. На рисунке 6 показана зависимость ГВГ от плотности мощности накачки. Данная зависимость имеет характерный пик при 1.75 МВт/см^2 , что можно объяснить наличием двух механизмов: первый – с увеличением мощности накачки увеличивается интенсивность второй гармоники, что обуславливает квадратичный рост в области малых мощностей - $I_{\text{ВГ}} \sim \frac{P^2}{\Delta S} \sim \frac{P^2}{(\Delta S = \text{const})} \sim P^2$, где $I_{\text{ВГ}}$ – интенсивность ВГ, ΔS – площадка, в которую фокусируется лазерный луч, P – плотность мощности лазерного излучения в перетяжке пучка. В области больших мощностей $\Delta S = kP^2$ и, соответственно, $I_{\text{ВГ}} \sim \frac{P^2}{\Delta S} \sim \frac{1}{k} = \text{const}$, где k – константа, определяющая степень

квадратичного роста площади рассеяния от мощности. По результатам аппроксимации (рис. 3б), $k \cong 1.412$.

Второй механизм – локальный нагрев кристалла импульсом накачки. С увеличением мощности область генерации ВГ локально нагревается, и, как следствие, интенсивность ВГ уменьшается (рис. 5).

При плотности потока мощности меньше 1.75 МВт/см^2 преобладает первый механизм и, как следствие, зависимость интенсивности ВГ от плотности потока мощности является квадратичной. Постепенно первый процесс, прекращающий свой рост и выходящий на константу, сменяется процессом спада ВГ с локальным ростом температуры.

Заключение

Таким образом, проведенные нами исследования кристалла $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показали существование в кристалле одновременно двух механизмов локальных оптических неоднородностей, возникающих при воздействии фемтосекундного лазерного излучения. Первый из них связан с наведением в кристалле неравномерного распределения заряда и возникновением локальной короткоживущей дифракционной решетки. Второй – с наличием сегнетоэлектрической доменной структуры.

Подобного рода распределения (рис. 1) обусловлены не доменами, потому что их форма отлична от того, что видно в отклике второй гармоники. Вероятнее всего причина проявления неоднородностей обусловлена наведенной дифракционной решетки или наличием локальных полей на внутренних дефектах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ, Министерства образования и науки РФ (грант №14.Z50.31.0034), а также РФФИ в рамках научного проекта № 14-22-02091.

Список литературы

1. Kimel A.V., Kirilyuk A., Usachev P. A., Pisarev R.V., Balbashov A.M., Rasing Th. Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses // Nature. -2005. -№435. –P.655-657.

2 Zhang X., Guo Q., Lu W., Zhang X., Zheng Q., Cui J., Li Y., Zhou D. Serial ferroelectric memory ionizing radiation effects and annealing characteristics // Acta Phys. - 2013. -V.62. -№15. –P.156107.

3. Bogomolov A.A., Ivanov V.V., Rudyak V.M. Photoinduced polarization reversal jumps in ferroelectric semiconductor SbSI // Ferroelectrics. -1995. –V.174. –P.13-22.

4. Юпатов А.Н., Бурцев А.В. Фотоиндуцированные процессы переключения в кристаллах SbN с примесями металлов // «INTERMATIC- 2010» / Материалы Международной НТК, 23 – 27 ноября 2010 г – М.: Энергоатомиздат, 2010. -С.62-65.
5. Fatuzzo E., Harbeke G., Merz W.J., Nitsche R., Roetschi H., and Ruppel W. Ferroelectricity in SbSI // Phys. Rev. -1962. –V.127. -№.9. –P.2036.
6. Yevych R.M., Vysochanskii Yu.M. The second order phase transition in Sn₂P₂S₆ crystals: anharmonic oscillator model // Condensed Matter Physics. -2008. -V.11. –№ 3. -P. 417.423.
7. Паранин В.Д. Спектр пропускания ниобата лития различных производителей / В.Д. Паранин, Е. Пантелей // Фотоника и информационная оптика: сб. тр. международной науч.-тех. конф. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. –С. 224-225.
8. Shumelyuk A. and Odoulov S. Light pulse manipulation in Sn₂P₂S₆ // J. Opt. -2010. – V.12. –P.104015.
9. Haertle D. Photorefractive and nonlinear optical properties of Sn₂P₂S₆: dis. doctor of natural sciences / Haertle D.; Swiss Federal Institute of Technology. – Zurich. -2005. -123 с.
10. Imlau M., Dieckmann V., Badorreck H., Shumelyuk A. Tin hypophosphite: nonlinear response in the sub-100 fs time domain // Optical materials express. -2011. –V.1. - №.5. –P.953.
11. Haertle D., Guarino A., Hajfler J., Montemezzani G., Gunter P. Refractive indices of Sn₂P₂S₆ at visible and infrared wavelengths // Optics Express. -2005. –V.13. –P.2047–2057.
12. Grabar A. A, Jazbinsek M, Shumelyuk A. N, Vysochanskii Yu. M, Montemezzani G. and Günter P. Photorefractive Effects in Sn₂P₂S₆ // Photorefractive Materials and Their Applications. -2007. –V.2. - P.327-362.
13. Bach T., Jazbinsek M., Montemezzani G., Günter P., Grabar A.A., Vysochanskii Y.M. Tailoring of Infrared Photorefractive Properties of Sn₂P₂S₆ Crystals by Te and Sb Doping // J. Opt. Soc. Am B. -2007. –V.24. -№. 7.
14. Mosimann R., Marty P., Bach T., Juvalta F., Jazbinsek M., Günter P., Grabar A.A. High-Speed Photorefractive Effects at Telecommunication Wavelength 1.55 μm in Sn₂P₂S₆:Te // Optics Letters. -2007. -V.32. -№ 22. -P. 3230-3232
15. Juvalta F., Mosimann R., Jazbinsek M., Günter P. Fast Dynamic Waveguides and Waveguide Arrays in Photorefractive Sn₂P₂S₆ Induced by Visible Light // Optics Express. - 2009. –V.17. –P.379-380.

16. Mosimann R., Juvalta F., Jazbinsek M., Günter P., Grabar A.A. Photorefractive Waveguides in He⁺ Implanted Pure and Te-doped Sn₂P₂S₆ // J. Opt. Soc. Am. B. -2009. - V.26. –P.444-449.
17. Bach T., Fretz M., Jazbinsek M., Günter P. Double Phase Conjugate Mirror Using Sn₂P₂S₆ for Injection Locking of a Laser Diode Bar // Optics Express. -2008. –V.16. - P.15415-15424
18. Rogach E.D., Arnautova E.A., Savchenko E.A., Korchagina N.A., Barinov L.P. Stability of polarized condition of ferroelectric-films of Sn₂P₂S₆ // Zh. Tekh. Fiz. -1991. – V.61. –P.164-167.
19. Mosimann R., Haertle D., Jazbinsek M., Montemezzani G., Günter P. Interband Photorefraction in Sn₂P₂S₆ at Visible Wavelengths // J. Opt. Soc. A. B. -2006. –V.23. -№8. – P.1620-1625.
20. Ivanov M.S., Mishina E.D., Morozov V.G. Investigation of a Ferroelectric/Manganite Heterostructure by second optical harmonic generation. // Bulletin of the Russian Academy of Science: Physics. -2010. -V.74. -№9. -P. 1277-1280.
21. Mishina E.D., Semin S.V., Shvyrykov K.V., Kudryavtsev A.V., Il'in N.A., Sherstyuk N.E., Mukhortov V.M. Nonlinear optical microscopy and spectroscopy of ferroelectric and multiferroic materials // Physics of the Solid State. -2012. –V.54. -№5. -P. 887-893.
22. Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Mishina A.V., Mukhorotov V.M., Buiutskayac G., Kulyuk L.L., Rasing Th. Optical Second Harmonic Generation for Determination the Domain Orientation in Thin Ferroelectric Films // Ferroelectrics. -2003. –V.286. -№1. –P. 279-290
23. Mishina E., Sherstyuk N., Golovko Yu., Muhortov V., Sigov A. Polarization switching in ferroelectric thin films studied by optical second harmonic generation // Integrated ferroelectrics. -2007. –V. 92. –P.1-12.
24. Mosimann R. Photorefractive effects in Sn₂P₂S₆ at near bandgap and telecommunication wavelengths: dis. doctor of sciences / Mosimann R.; Swiss Federal Institute of Technology. – Zurich. -2008. -101 c.