

07;12

## Генерация третьей гармоники пикосекундного излучения Nd:YAG лазера в фуллереносодержащих полиимидных пленках

© Р.А. Ганеев,<sup>1</sup> А.И. Ряснянский,<sup>2</sup> И.А. Кулагин,<sup>1</sup> Т. Усманов<sup>1</sup><sup>1</sup> Научно-производственное объединение "Академприбор",  
700143 Ташкент, Республика Узбекистан<sup>2</sup> Самаркандский государственный университет им. А. Навои,  
703004 Самарканд, Республика Узбекистан  
e-mail: ganeev@acpr.silk.org

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2000 г.)

Представлены результаты исследования преобразования частоты лазерного излучения в полиимидных пленках, допированных  $C_{70}$ . Методами генерации третьей гармоники исследуется нелинейная восприимчивость ( $\chi^{(3)}$ ) пленок полиимида 6Б с различной концентрацией  $C_{70}$ .  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  на длине волны 1064 nm составила  $9 \cdot 10^{-13} SGSE$ . Анализируя влияние нелинейно-оптического изменения показателя преломления фуллереносодержащих пленок на изменение фазовых соотношений между волнами накачки и гармоники. Эффективности преобразования в третью гармонику излучения Nd:YAG лазера составили  $6 \cdot 10^{-6}$  и  $10^{-6}$  для пленок с 0.5- и 0.2%-ным содержанием  $C_{70}$ .

### Введение

Фуллереносодержащие структуры вызывают повышенный интерес в связи с различными практическими и научными приложениями (оптическое ограничение, высокотемпературная сверхпроводимость, оптоэлектроника и т.д.). Интерес к фуллереносодержащим материалам для использования в оптоэлектронике обусловлен их быстрым, электронным по происхождению, и большим нелинейным оптическим откликом. Последний обусловлен большой поляризуемостью делокализованного облака  $\pi$ -электронов. Нелинейно-оптические характеристики растворов и пленок фуллеренов исследовались в многочисленных работах [1–6]. Особо следует отметить исследования по преобразованию частоты лазерного излучения в подобных средах [7–11]. Наряду с нелинейными восприимчивостями, ответственными за вынужденное четырехфотонное рассеяние света [1,3,4], исследовались и спектральные зависимости  $\chi^{(3)}$ , ответственные за преобразование частоты лазерного излучения в этих средах [2,10,11]. Отмечалась довольно большая величина  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$  вблизи линии генерации Nd:YAG лазера. В частности, сильный пик дисперсионной зависимости кубической восприимчивости в тонких пленках  $C_{60}$  вблизи полосы генерации Nd:YAG лазера интерпретировался как результат близости к трехфотонному резонансу с экситонным состоянием  $T_{1u}$ . Величина  $\chi^{(3)}$  на этой длине волны составляла  $8.7 \cdot 10^{-11} CGSE$  [11]. Еще о большем значении  $\chi^{(3)}(2 \cdot 10^{-10} CGSE)$  сообщалось в [7]. В то же время отсутствует информация о влиянии нелинейной добавки к показателю преломления среды на изменение фазовых характеристик волн гармоники и накачки при генерации третьей гармоники (ГТГ). Отметим также недостаток исследования фазовых расстройек между взаимодействующими волнами в данных средах для различных условий фокусировок.

Ниже представлены результаты исследования ГТГ ( $\lambda = 354.7$  nm) излучения пикосекундного Nd:YAG лазера в полиимидных пленках с 0.2 и 0.5%-ным содержанием  $C_{70}$ . Определены эффективности преобразования и  $\chi^{(3)}$ , а также проанализировано влияние нелинейной добавки к показателю преломления на протекание процесса преобразования частоты лазерного излучения.

### Экспериментальная схема

Выходные характеристики излучения Nd:YAG лазера были следующими: длительность импульса 35 ps, энергия импульса 2 mJ,  $\lambda = 1064$  nm. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см на образцы с фуллереносодержащими пленками. Пространственное распределение сфокусированного излучения было близко к гауссовому. Излучение накачки регистрировалось калиброванным фотодиодом ФД24К и цифровым вольтметром В4-17. Преобразованное излучение ( $\lambda = 354.7$  nm) отфильтровывалось фильтром УФС-2 от излучения накачки и направлялось в дифракционный спектрограф ДФС-452. На его выходе устанавливался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106, сигнал с которого направлялся на цифровой вольтметр В4-17.

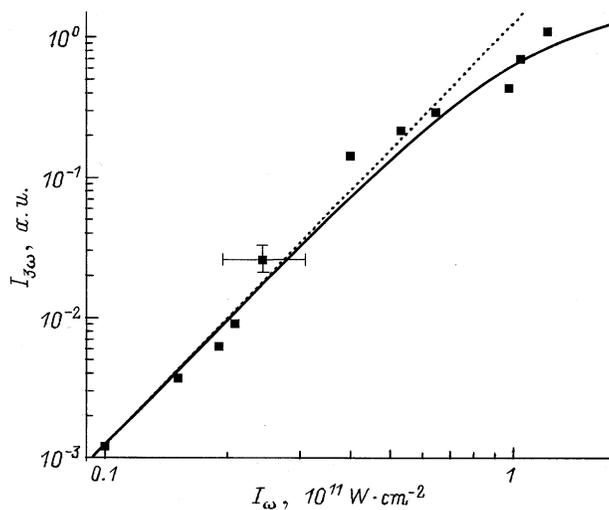
Особое внимание было уделено предотвращению насыщения ФЭУ. Для измерения абсолютных значений эффективности преобразования использовались два метода. В первом методе количество фотонов излучения гармоники, попадающего на ФЭУ, рассчитывалось исходя из значения сигнала с ФЭУ, его усиления и эффективности фотокатода. Используя параметры калиброванных фильтров и потери в спектрографе, мы рассчитывали число фотонов излучения гармоники и их энергию, генерируемую в фуллереносодержащей пленке. Эффективность преобразования определялась как отношение энергии излучения гармоники к энергии лазерного излучения

накачки, регистрируемой фотодиодом, калиброванным с помощью калориметра. Во втором методе лазерное излучение преобразовывалось в кристаллах *KDP* во вторую и третью гармоники. Энергия последней измерялась калориметром после прохождения излучения через образец с пленкой. Далее производилось соответствующее ослабление излучения третьей гармоники (ТГ) с использованием калиброванных фильтров. Используя параметр пропускания излучения через спектрограф, мы определяли калибровочный фактор между энергией ТГ и сигналом, измеряемым ФЭУ. Два этих метода позволяли определять абсолютные значения эффективности преобразования в ТГ, незначительно различающиеся друг от друга.

В качестве образцов использовались пленки полиимида 6Б толщиной  $1 \mu\text{m}$ , допированные  $C_{70}$ . Пленки полиимида с фуллеренами наносились на кварцевые подложки. Концентрации  $C_{70}$  в пленках составляли 0.2 и 0.5 wt%.

## Результаты экспериментов и их обслуживание

На рис. 1 представлена зависимость величины сигнала ТГ от интенсивности излучения накачки ( $I_\omega$ ) для пленки с содержанием 0.5%  $C_{70}$ . Наклон данной зависимости подчинялся кубическому закону до  $I_\omega = 5 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . При дальнейшем росте интенсивности наблюдалось отклонение от кубической зависимости. Для случая пленки с 0.2%-ным  $C_{70}$  наклон зависимости  $I_{3\omega}(I_\omega)$  составил 2.8 практически на всем интервале интенсивностей. Максимальные значения эффективности преобразования накачки для пленок с содержанием 0.2 и 0.5%  $C_{70}$  составили соответственно  $10^{-6}$  и  $6 \cdot 10^{-6}$ . Соотношение между величинами преобразованного излучения при разных интенсивностях (для  $I_\omega < 5 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) для пленок с



**Рис. 1.** Зависимость величины сигнала ТГ от интенсивности излучения накачки для пленки с содержанием 0.5%-го  $C_{70}$ .

различной концентрацией фуллеренов (0.5 и 0.2%) удовлетворяло квадратичной зависимости от концентрации. Эксперименты проводились при интенсивностях ниже порога оптического пробоя допированной фуллеренами пленки ( $I_\omega = 4 \cdot 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

Использование чистой (не допированной фуллеренами) пленки полиимида 6В не приводило к ГТГ во всем интервале исследованных интенсивностей. Мы также пытались зарегистрировать преобразование во вторую гармонику ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ). Ни в одном из образцов генерация второй гармоники не наблюдалась. Отметим в этой связи работу [12], в которой была исследована генерация второй гармоники в пленках  $C_{70}$  в рамках механизмов (электроквадрупольного и магнитодипольного), отличных от электродипольного приближения и снимающих запрет на генерацию четных гармоник в centrosymmetric средах. Отсутствие излучения второй гармоники в нашем случае, по всей видимости, было обусловлено незначительной концентрацией фуллеренов в пленке полиимида по сравнению с вышеотмеченной работой, а также работами [7,9], в которых использовались чистые пленки  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы о протекании нелинейно-оптического преобразования в пленках полиимида, допированных фуллеренами. Оптические свойства ароматических полиимидов [13], обусловленные возбуждением  $\pi$ -электронов, могут в значительной степени быть модифицированы при введении в их матрицу фуллеренов. Интерес к подобным системам обусловлен как исследованием в них эффекта обратного насыщения [14], так и схожестью механизмов нелинейного отклика.  $C_{70}$  как среда с двойными сопряженными связями и обобщественными электронами обладает большой величиной наведенного дипольного момента. Наличие сопряженных  $\pi$ -электронов обуславливает высокую гиперполяризуемость данных сред.

Такая среда может быть использована в качестве нелинейной среды для эффективного преобразования частоты лазерного излучения. Однако последнее требует достижения условий фазового согласования между основной и генерируемой волнами. В нашем эксперименте величина конфокального параметра  $b$  при фокусировке излучения линзой с фокусным расстоянием  $f = 25 \text{ cm}$  составляла  $23 \text{ mm}$  при длине нелинейной среды  $l = 1 \mu\text{m}$ , т.е. выполнялись условия слабой фокусировки в центр нелинейной среды ( $l \ll b$ ). В этих условиях интенсивность ( $I_{3\omega} = n_{3c}|E_{3\omega}|^2/8\pi$ ) ТГ низшей моды гауссова пучка основного излучения может быть найдена из сравнительно простого выражения [15]:

$$I_{3\omega} = \gamma^2 l^2 I_{10}^3 \exp(-6k_1 r^2/b) \frac{\sin^2 \Delta(l, r)}{\Delta^2(l, r)}. \quad (1)$$

Здесь  $\gamma = 24\pi^3 \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)/(n_1^{3/2} n_3^{1/2} c \lambda_1)$ ;  $\Delta(l, r) = 2b/l - \alpha - \beta$ ;  $\alpha = 2l\Delta k$  — нормированная величина фазовой расстройки;  $\beta = 72\pi^3 l \Delta \chi_k I_{10} \times$

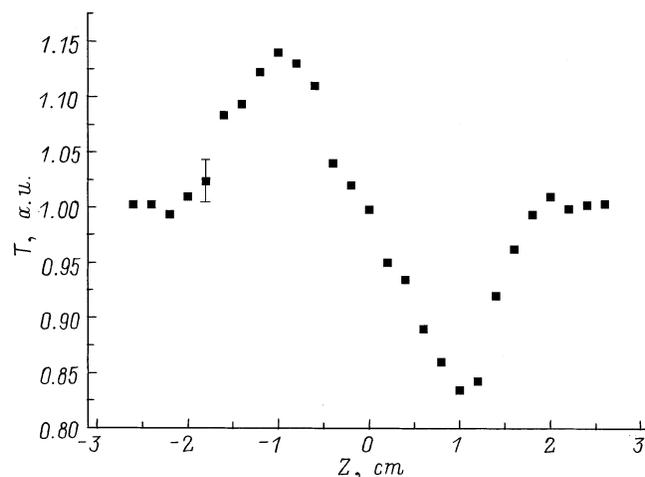
$\times \exp(-2k_1 r^2/b)/(n_1^2 c \lambda_1)$ ;  $\Delta k = 3k_1 - k_3$ ,  $\Delta \chi_k = \chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)/2 - n_1 \chi^{(3)}(-3\omega; 3\omega, \omega, -\omega)/n_3$  — разность керровских нелинейностей, ответственных за изменение показателей преломления на основной частоте и частоте гармоники в поле основного излучения;  $\lambda_i$ ,  $k_i$  и  $n_i$  — длина волны, волновое число и показатель преломления на частоте  $i$ -го излучения;  $I_{10}$  — максимальная интенсивность в плоскости перетяжки пучка.

Выражение (1) справедливо при относительно слабом влиянии эффектов самовоздействия ( $|\beta| \ll b/l$ ), которые приводят к нелинейному изменению величины фазовой расстройки. Для описания процесса ГТГ при более сильном влиянии эффектов самовоздействия и положения перетяжки пучка вне нелинейной среды были использованы более сложные выражения, учитывающие изменение волнового фронта взаимодействующих излучений (эффекты самофокусировки и самодефокусировки) [15]. Для вычисления эффективности преобразования энергии (1) интегрировалось по поперечным координатам и времени.

Как известно, получение условия фазового согласования ( $\Delta k = 0$ ) возможно лишь в случае, когда частота генерируемого излучения попадает в область аномальной дисперсии среды [16]. В области  $\lambda = 354.7$  нм как  $C_{70}$ , так и полиимид ББ обладают нормальной дисперсией. Однако при концентрации  $C_{70}$ , использованной в нашем эксперименте, оцененная величина параметра  $\alpha$  не превосходит 0.05. Т.е. в эксперименте фазовая расстройка, а также линейное поглощение  $C_{70}$  не должны оказывать существенного влияния на процесс преобразования частоты. При этом зависимость сигнала гармоники от концентрации  $C_{70}$  должна быть близка к квадратичной зависимости, что практически наблюдалось в эксперименте. При небольших интенсивностях основного излучения зависимость сигнала гармоники от интенсивности носит кубический характер (рис. 1, пунктир). Вычисленная на основе данной зависимости, нелинейность третьего порядка, ответственная за ГТГ, для пленок с 0.5%  $C_{70}$  составила  $9 \cdot 10^{-13} CGSE$ .

Ранее исследования по ГТГ были проведены в пленках  $C_{60}$  [10,11]. Сдвинутые значения экситонных переходов молекул  $C_{60}$  и  $C_{70}$  вблизи длины волны ТГ, строго говоря, не позволяют сравнивать величины нелинейных восприимчивостей этих сред. Отметим, что о генерации гармоник излучения Nd:YAG лазера в растворах и чистых пленках  $C_{70}$  сообщалось в [11,17] (нелинейные восприимчивости третьего порядка составили соответственно  $10^{-13}$  и  $2.6 \cdot 10^{-11} CGSE$ ).

Из (1) следует, что с ростом интенсивности основного излучения степень зависимости сигнала ТГ от интенсивности основного излучения должна снижаться из-за влияния керровских нелинейностей, ответственных за изменение показателя преломления нелинейной среды на частоте основного излучения и ТГ в поле основного излучения (рис. 1, сплошная кривая). Оцененная величина разницы керровских нелинейностей  $|\Delta \chi_k|$  состави-

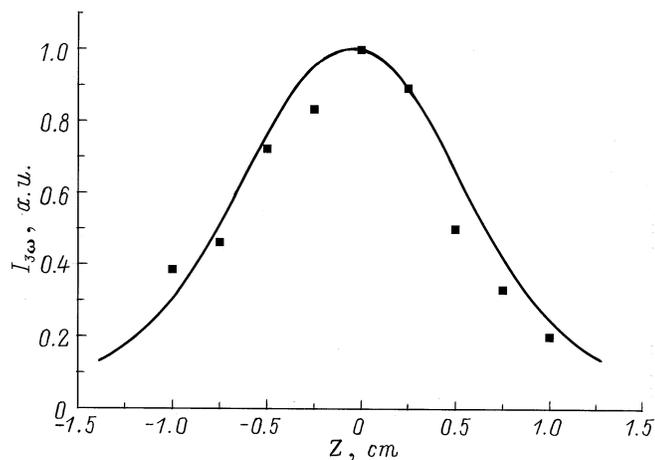


**Рис. 2.** Нормализованное пропускание как функция положения пластины с полиимидной пленкой, допированной 0.5%-ным  $C_{70}$  в схеме с ограничивающей диафрагмой.

ла  $8 \cdot 10^{-11} CGSE$ , т.е. нелинейности, ответственные за эффект самовоздействия, превышают величину нелинейности, ответственной за ГТГ, почти на два порядка. В этом случае в соответствии с известными соотношениями [16] для условий слабой фокусировки в центр нелинейной среды без использования методов компенсации влияния керровских нелинейностей эффективность преобразования интенсивности не должна превышать  $\sim 1.3 \cdot 10^{-5}$ . Таким образом, полученная в нашем эксперименте величина эффективности преобразования  $6 \cdot 10^{-6}$  близка к предельной эффективности без использования методов компенсации влияния керровских нелинейностей. При использовании различных методов компенсации (введение дополнительной фазовой расстройки, изменение характера фокусировки излучения) эффективность преобразования может быть значительно повышена.

Отметим, что снижение степени зависимости  $I_{3\omega}(I_{1\omega})$  с ростом интенсивности основного излучения может быть также обусловлено влиянием нелинейного поглощения. Однако в эксперименте мы не обнаружили заметного нелинейного поглощения в полиимидных пленках, допированных фуллеренами, в исследованном диапазоне интенсивностей.

С целью определения величины керровской нелинейности, ответственной за изменение показателя преломления на частоте основного излучения, были проведены независимые измерения нелинейной добавки к показателю преломления. Для определения величины и знака нелинейного показателя преломления ( $n_2$ ) мы провели измерения последнего по Z-схеме [18]. На рис. 2 показана характерная зависимость  $T(Z)$ , позволяющая определить знак и абсолютную величину нелинейного показателя преломления пленки с 0.5%  $C_{70}$ . Измерения  $n_2$  чистой полиимидной пленки в аналогичных условиях не выявили нелинейной добавки к показателю преломления. Полученное нами значение нелинейного



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности ТГ от положения пленки с 0.5%-ным  $C_{70}$  относительно точки фокусировки ( $Z = 0$ ).

показателя преломления пленки с 0.5%  $C_{70}$  на длине волны  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  составило  $n_2 = -1.4 \cdot 10^{-9} \text{ CGSE}$ . Соответствующая данному значению нелинейной добавки к показателю преломления величина керровской нелинейности  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)$  равна  $1.5 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$ , что удовлетворительно согласуется со значением, определенным выше на основе анализа зависимости  $I_{3\omega}(I_{1\omega})$ . Таким образом, с ростом интенсивности излучения должно происходить увеличение разницы между показателями преломления среды на длинах волн гармоники, накачки и соответственно увеличение фазовой расстройки. Это в свою очередь будет вести к отклонению зависимости  $I_{3\omega}(I_{1\omega})$  от кубической в меньшую сторону, что и наблюдалось в нашем эксперименте. Ранее подобная картина наблюдалась в случае сильной фокусировки в газовых средах [19,20], когда высокочастотный эффект Керра приводил к отстройке фазового синхронизма и снижению степени роста интенсивности ТГ с увеличением интенсивности накачки. Отметим, что возможна и обратная ситуация, когда для сред с положительным  $n_2$  с ростом интенсивности накачки интенсивность гармоники повышается из-за компенсации волновой расстройки. Подобная картина может приводить и к созданию оптимальных условий фазового согласования процесса ГТГ [20].

На рис. 3 показана зависимость интенсивности ТГ от положения пленки с 0.5%  $C_{70}$  относительно точки фокусировки ( $Z = 0$ ). Некоторая асимметрия зависимости  $I_{3\omega}(Z)$ , представленной на рис. 3, может найти объяснение, если учесть влияние нелинейной добавки к показателю преломления среды. В области  $Z$ , предшествующей зоне фокального пятна, самодефокусировка основного излучения должна приводить к уменьшению расходимости излучения и соответственно большей эффективности преобразования в ТГ по сравнению с аналогичной областью за фокусом. Однако, как следует из расчетов, при исследованном соотношении конфокального параметра и длины нелинейной среды не должна наблю-

даться сильная асимметричность данной зависимости (сплошная кривая). С ростом интенсивности основного излучения данная зависимость должна уширяться, а при больших интенсивностях должен появляться провал в центральной области, т.е. более выгодным становится положение перетяжки пучка вне пределов нелинейной среды.

## Заключение

Мы исследовали генерацию третьей гармоники пикосекундного излучения Nd:YAG лазера в фуллереносодержащих полиимидных пленках. Впервые была исследована методом ГТГ нелинейная восприимчивость  $\chi^{(3)}$  полиимидных пленок с различной концентрацией  $C_{70}$ . Величина нелинейной восприимчивости полиимидной пленки с 0.5%-ной концентрацией  $C_{70}$  составила  $9 \cdot 10^{-13} \text{ CGSE}$ . Отклонение от кубической зависимости  $I_{3\omega}(I_{1\omega})$  объясняется влиянием керровской нелинейности на фазовые соотношения между волнами накачки и гармоники. Максимальная эффективность преобразования в ТГ составила  $10^{-6}$  и  $6 \cdot 10^{-6}$  для пленок полиимида с 0.2- и 0.5%-ным содержанием молекул фуллеренов.

Авторы благодарят Н.В. Каманину за представленные образцы фуллереносодержащих полиимидных пленок.

## Список литературы

- [1] Blau W.J., Byrne H.J., Kardin D.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1991. Vol. 67. P. 1423–1427.
- [2] Westin E., Rosen A. // Novel Forms of Carbon. Material Research Society Symposium Proceedings / Ed. C.L. Renschler, J.J. Pouch, D.M. Cox. 1992. Vol. 270. P. 221–227.
- [3] Knize R.J., Partanen J.P. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. P. 2704–2707.
- [4] Katafi Z.H., Lindle J.R., Pong R.H.C. et al. // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 188. P. 492–496.
- [5] Kallaghan J., Weldon D.N., Henari F.Z. et al. // Electronic Properties of Fullerenes / Ed. H. Kuzmany, J. Fink, H. Mehring, S. Roth. Springer Verlag, 1993. P. 307–309.
- [6] Joshi M.P., Mishra S.R., Rawat H.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1993. Vol. 62. P. 1763–1767.
- [7] Hoshi H., Nakamura N., Maruyama Y. et al. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. Vol. 30. P. L1397–1398.
- [8] Wang Y., Cheng L.-T. // J. Phys. Chem. 1992. Vol. 96. P. 1530–1538.
- [9] Wang X.K., Zhang T.G., Lin W.P. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. P. 810–813.
- [10] Meth J.S., Vanherzeele H., Wang Y. // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 197. P. 26–33.
- [11] Kajzar F., Taliani C., Muccini M. et al. // SPIE Proc. 1994. Vol. 2284. P. 59–64.
- [12] Hoshi H., Manaka T., Ishikawa K., Takezoe H. // Jap. J. Appl. Phys. 1997. Vol. 36. P. 6403–6409.
- [13] Ree M., Nunes T.L., Chen K.-J.R. // J. Polymer Sci. B. 1995. Vol. 33. P. 453–459.

- [14] *Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V.* // Opt. Comm. 1998. Vol. 152. P. 280–283.
- [15] *Kulagin I.A., Usmanov T.* // Quantum Electron. 1998. Vol. 28. P. 1092–1096.
- [16] *Reintjes J.F.* Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases. Academic Press, 1984.
- [17] *Neher D., Stegeman G.I., Tinker F.A., Peygambarian N.* // Opt. Lett. 1992. Vol. 17. P. 1491–1493.
- [18] *Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H.* et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. Vol. 26. P. 760–772.
- [19] *Zych L.J., Young J.F.* // IEEE J. Quantum Electron. 1978. Vol. 14. P. 147–152.
- [20] *Ganeev R.A., Kulagin I.A., Begishev I.A.* et al. // Nonlinear Optics. 1996. Vol. 16. P. 109–130.