

ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МОЩНЫХ ПИКОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ В КРИСТАЛЛАХ PbWO_4 , ZnWO_4 , PbMoO_4 И CaMoO_4

*В. И. Луканин, Д. С. Чунаев, А. Я. Карасик**

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 февраля 2011 г.

Исследуется нелинейный процесс межзонного двухфотонного поглощения в оксидных кристаллах вольфраматов и молибдатов при их возбуждении последовательностью мощных пикосекундных импульсов с длиной волны 523.5 нм. Измерено пропускание кристаллов при увеличении интенсивности импульсов возбуждения до значений 100 ГВт/см². В изначально прозрачных на длине волны 523.5 нм кристаллах в результате двухфотонного поглощения (ДФП) происходит резкое ограничение интенсивности импульсов, а величина обратного пропускания в кристаллах PbWO_4 и ZnWO_4 достигает значений 50–60. В результате ДФП в кристаллах наводится долгоживущее и влияющее на динамику нелинейного процесса однофотонное поглощение, приводящее к гистерезису в зависимости величины пропускания от интенсивности лазерного возбуждения. Эффект дихроизма поглощения проявляется в значительном различии величин пропускания при возбуждениях главных ортогональных оптических осей кристаллов. Определены коэффициенты ДФП при возбуждении двух оптических осей кристаллов. Коэффициенты двухфотонного поглощения β для кристаллов варьируются в широких пределах: от $\beta = 2.4$ см/ГВт (PbMoO_4) до $\beta = 0.14$ см/ГВт (CaMoO_4), а значения β могут различаться почти в три раза при возбуждении разных оптических осей одного кристалла. Показано хорошее согласие результатов измерения интенсивности излучения, ограничиваемой процессом ДФП, с расчетными оценками, полученными на основе измеренных нелинейных коэффициентов. Процесс вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) при возбуждении на длине волны 523.5 нм наблюдается только для двух из четырех исследованных кристаллов. Проведенные исследования позволили объяснить и с помощью измеренных нелинейных коэффициентов оценить эффект подавления ВКР в рамках его конкуренции с ДФП.

1. ВВЕДЕНИЕ

Данная работа посвящена исследованию двухфотонного поглощения в оксидных кристаллах вольфраматов и молибдатов, активно используемых в качестве детекторов ионизирующих излучений и нелинейной оптике [1–3]. Оптические методы исследования материалов, основанные на нелинейном двухфотонном поглощении (ДФП) мощных сверхкоротких импульсов, находят все большее распространение вследствие ряда замечательных особенностей. Достоинства метода ДФП особенно наглядно проявляются при возбуждении межзонных переходов в диэлектриках [3–7]. Так, при однофотонном воз-

буждении электронных уровней в зоне проводимости материал практически непрозрачен, и энергия возбуждения претерпевает безызлучательные потери в приповерхностном слое. В этом случае люминесцентные или абсорбционные характеристики, например, кристаллов вольфраматов и молибдатов, зависят от способа приготовления и обработки поверхности образца [3]. В случае двухфотонного лазерного возбуждения, когда энергия каждого из фотонов соответствует области прозрачности материала, вероятность подобных эффектов не высока и появляется возможность исследования спектрально-люминесцентных свойств при объемном однородном возбуждении образца и возбуждении электронных уровней в зоне проводимости. Различие правил отбора для электронных переходов при одно- и двухфотонном возбуждении также позволяет рассчиты-

*E-mail: karasik@lst.gpi.ru

вать на получение дополнительной спектроскопической информации [8–10].

Метод двухфотонного поглощения представляет интерес не только для нелинейной спектроскопии. Измерение коэффициентов двухфотонного поглощения для различных сред является самостоятельной задачей. Такие данные отсутствуют для известных материалов, широко используемых как в нелинейной оптике, так и в устройствах детектирования ионизирующих излучений. Процесс двухфотонного поглощения может быть использован для управления энергетическими, временными, спектральными и пространственными параметрами лазерного излучения, например, мощностью и длительностью лазерных импульсов [4]. Техника ДФП позволяет повысить пространственное разрешение при лазерном микроструктурировании материалов и в микроскопии [5]. Список применений ДФП и исследуемых материалов (газов, жидкостей, конденсированных сред) можно значительно расширить.

Перспективность исследования кристаллов вольфраматов с использованием метода ДФП была показана в работе [6], где при наносекундном лазерном возбуждении исследовались люминесцентные характеристики кристаллов CaWO_4 . В работе [7] мы предложили метод исследования динамики двухфотонного поглощения в кристаллах ZnWO_4 и PbWO_4 при лазерном возбуждении последовательностью пикосекундных импульсов в видимой области спектра. В частности мы показали, что в изначально прозрачных кристаллах при интенсивностях возбуждения от единиц до сотни ГВт/см² в результате двухфотонного межзонного поглощения наводится долгоживущее однофотонное поглощение, приводящее к непрозрачности кристаллов в видимой области спектра.

Целью данной работы является исследование энергетических характеристик пикосекундного лазерного излучения при ДФП в ряде оксидных кристаллов со структурой шеелита и вольфрамита и измерение коэффициентов ДФП в этих кристаллах. На основе полученных результатов становится возможным сопоставить эффективность ДФП с эффективностью другого двухфотонного процесса вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). В частности показано, что в результате обусловленного процессом ДФП ограничения мощности лазерного излучения и наведенного однофотонного поглощения в кристаллах конкуренция двух нелинейных процессов может понизить эффективность или даже полностью подавить процесс ВКР.

2. ДВУХФОТОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ И ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ

На результаты экспериментального измерения коэффициентов ДФП в изотропных кристаллах в той или иной степени могут повлиять другие одновременно протекающие нелинейные процессы и, в первую очередь — двухфотонный процесс ВКР. Оба двухфотонных процесса ВКР и ДФП связаны с кубической нелинейной восприимчивостью [11]. Приведем уравнения для изменения интенсивности плоской волны в процессе ДФП в среде длиной $z = l$ и линейными потерями α [4],

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \quad (1)$$

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \left[1 + \frac{\beta}{\alpha} I_0 (1 - e^{-\alpha z}) \right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь β — коэффициент двухфотонного поглощения. В случае малого собственного линейного поглощения, $\alpha z \ll 1$, интенсивность лазерного излучения

$$I(z) = \frac{I_0}{1 + \beta z I_0}. \quad (3)$$

При $\beta z I_0 \gg 1$ интенсивность излучения на выходе среды ограничивается и не зависит от интенсивности возбуждения I_0 ,

$$I(z = l) = \frac{1}{\beta l}. \quad (4)$$

В процессе стационарного ВКР-усиления в приближении заданного поля накачки и при $\alpha z \ll 1$ скорость роста стоксовой волны интенсивности I_S

$$\frac{dI_S}{dz} = g I_0 I_S. \quad (5)$$

Здесь g — коэффициент стационарного ВКР-усиления. (В данной работе рассматривается квазистационарный процесс ВКР, поскольку в экспериментах (разд. 3) используются относительно длинные (20 пс) импульсы возбуждения, значительно превышающие времена оптической дефазировки (1–2 пс) в исследованных кристаллах [12, 15].)

С учетом уменьшения интенсивности I_0 вследствие ДФП (3)

$$\frac{dI_S}{dz} = \frac{g I_0 I_S}{1 + \beta z I_0}. \quad (6)$$

Решение уравнения (6) при усилении стоксовой волны с уровня I_{S0} и с учетом ДФП имеет вид

$$I_S = I_{S0} e^G. \quad (7)$$

Здесь инкремент ВКР-усиления

$$G = \frac{g}{\beta} \ln(1 + \beta I_0). \quad (8)$$

Конкуренция ВКР и ДФП, приводящая к заметному подавлению ВКР-усиления, начнет проявляться при условии $\beta I_0 \geq 1$. При выполнении условия $\beta I_0 \ll 1$ процесс ДФП не должен оказывать заметного влияния на ВКР и в этом случае, как следует из формулы (8), инкремент усиления $G \approx g I_0 l$. Следует отметить, что уровень ограничения интенсивности (формула (4)) при одновременном проявлении процессов ДФП и ВКР (а также, например, генерации второй гармоники или наведенного поглощения) должен, соответственно, понизиться.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования мы выбрали кристаллы вольфраматов и молибдатов PbWO_4 , PbMoO_4 , CaMoO_4 , ZnWO_4 , известные нелинейные оптические материалы [12–15] и материалы для сцинтилляционных детекторов [2, 3, 6, 16–18]. Данные кристаллы исследовались, в частности, методами спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) в ряде работ (см. работы [13, 14] и ссылки в них). Для кристаллов PbWO_4 , PbMoO_4 , CaMoO_4 со структурой шеелита и ZnWO_4 со структурой вольфрамита, в частности, были определены ширины линий, пиковые и интегральные сечения СКР [12–15], а также коэффициенты ВКР-усиления [12, 15]. Монокристаллы PbWO_4 , PbMoO_4 , ZnWO_4 в форме параллелепипеда и CaMoO_4 в форме цилиндра с полированными поверхностями были ориентированы по известным направлениям кристаллографических осей. Лазерное возбуждение кристаллов осуществлялось по направлению линейной поляризации излучения параллельно и перпендикулярно этим осям.

Спектры пропускания кристаллов в видимой области, измеренные в неполяризованном свете на спектрометре *Caq* 5000, представлены на рис. 1. Величины пропускания в спектрах ограничиваются френелевским отражением на двух гранях кристаллов. Край полосы зонного поглощения в кристаллах варьируется в диапазоне длин волн примерно от 330 нм (PbWO_4) до 400 нм (PbMoO_4). Ширина запрещенной зоны E_g для кристаллов определялась в ряде работ. В частности, для молибдатов PbMoO_4 , CaMoO_4 в работах [3, 16, 17] были получены соответственно значения $E_g \sim 2.6$ – 3.6 эВ и

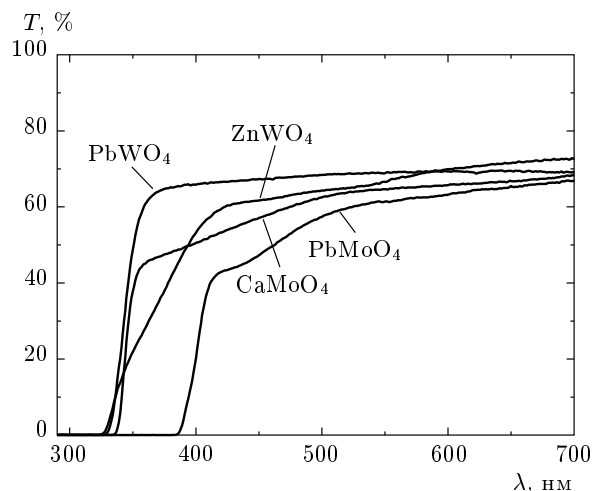


Рис. 1. Спектры пропускания кристаллов ZnWO_4 , PbWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4

3.41 эВ. В работе [16] для кристаллов PbWO_4 значения E_g варьировались в диапазоне 3.8–4.2 эВ, а для ZnWO_4 от 3.9 эВ до 4.4 эВ. Из представленных данных следует, что для реализации межзонного ДФП в данных кристаллах можно использовать, например зеленое излучение лазера с длиной волны 500–535 нм. В этом случае сумма энергий двух квантов возбуждения превышает ширину запрещенной зоны ($h\nu < E_g < 2h\nu$) и появляется возможность возбуждения электронных уровней в зоне проводимости кристаллов. В таком процессе двухфотонного межзонного поглощения энергия одного фотона возбуждения $h\nu$ соответствует области прозрачности кристаллов (рис. 1). В наших экспериментах для исследования ДФП мы выбрали пикосекундное лазерное излучение с $\lambda = 523.5$ нм ($2h\nu = 4.73$ эВ).

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Возбуждение кристаллов осуществлялось излучением второй гармоники с $\lambda_0 = 523.5$ нм Nd:YLiF₄ лазера с пассивной синхронизацией мод [18]. Лазер с частотой следования 3 Гц на длине волны 1047 нм излучал цуги (~ 100 нс) спектрально-ограниченных импульсов длительностью 20 пс с энергией одномодового излучения до 3 мДж (рис. 3а). После удвоения частоты в нелинейном кристалле (LiIO_3), светофильтра F1 (отрезающего излучение на $\lambda = 1047$ нм) и калиброванных нейтральных светофильтров (F2) линейно поляризованное излучение с длиной волны 523.5 нм после светоделительной клиновидной стеклянной пластинки, направляющей часть излучения на быстрый лавинный Ge фотодиод ЛФД-2 (PD2), фокусирова-

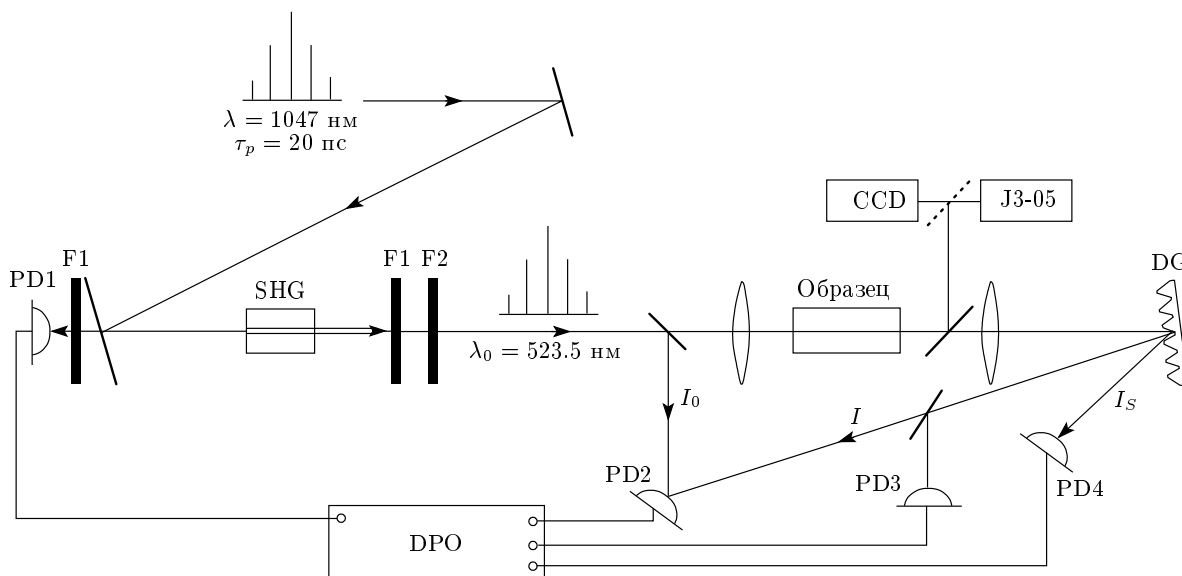


Рис. 2. Схема экспериментальной установки: PD1, PD3 — кремниевые фотодиоды, PD2, PD4 — германиевые лавинные фотодиоды, SHG — кристалл генерации второй гармоники LiIO₃, F1 — фильтр СЗС-21, отсекающий 1047 нм излучение, F2 — калиброванные нейтральные светофильтры, DPO — цифровой осциллограф Tektronix DPO 4104, CCD — цифровая камера, J3-05 — джоуль-метр, DG — дифракционная решетка

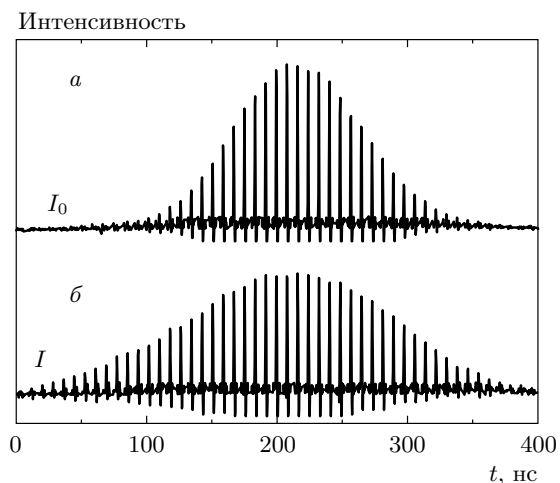


Рис. 3. Осциллограммы цугов импульсов с длиной волны 523.5 нм на входе (I_0) — а и выходе (I) — б кристалла RbWO₄ длиной 30 мм

лось линзой с фокусным расстоянием $f = 112$ мм в исследуемый кристалл. За кристаллом излучение после линзы и дифракционной решетки (DG) направлялось на тот же самый фотодиод (PD2). В результате фотодиод регистрировал два сигнала, соответствующие интенсивности излучения на входе (I_0) и выходе (I) кристалла. Оба сигнала анализирова-

лись четырехканальным цифровым осциллографом Tektronix DPO 4104 с полосой усиления 1 ГГц, определяющей временное разрешение данной системы регистрации. Энергия излучения на входе и выходе кристалла измерялась пироэлектрическим детектором J3-05 и калиброванными кремниевыми фотодиодами (PD1 и PD3). Стоксово излучение ВКР контролировалось фотодиодом ЛФД-2 (PD4). Измерения осциллограмм, как правило, проводились за одну лазерную вспышку, что позволяло, в частности, существенно уменьшить влияние геометрического фактора на точность измерения по сравнению с использованием для возбуждения одиночного импульса и последующим накоплением и усреднением сигнала за много лазерных вспышек.

Профиль пучка излучения измерялся с помощью кремниевой CCD-камеры и был близок к гауссову. Радиус пучка в перетяжке при $I = I_0/e^2$ определялся по формуле

$$r_0 = \frac{\lambda f}{\pi r}, \tag{9}$$

где r — радиус пучка перед линзой. Значение r_0 (для линзы с $f = 112$ мм) составило 13 мкм. Длина нелинейного взаимодействия определялась как удвоенная длина, на которой сечение пучка увеличивается в два раза [12],

$$L = \frac{2\pi r_0^2 n}{\lambda}, \tag{10}$$

где n — показатель преломления кристалла. Таким образом, длина $L \approx 4.4\text{--}4.8$ мм в зависимости от варьирующихся от 2.1 до 2.3 значений показателя преломления исследованных нами кристаллов. При этом рассчитанные значения L были меньше длин всех исследуемых кристаллов, вдоль которых осуществлялось возбуждение (1–3 см).

Интенсивность импульсов в цуге определялась при измерении полной энергии излучения на входе и выходе кристалла в соответствии с выражением

$$I = \frac{E}{S_{eff}\tau}, \quad (11)$$

где E — энергия отдельного импульса, τ — длительность импульса, S_{eff} — эффективная площадь сечения пучка, определяемая интегралом перекрытия полей мод возбуждения. Для гауссовых пучков $S_{eff} = \pi r_0^2$ в пренебрежении трансформацией полей мод в результате нелинейного взаимодействия [12]. Мы контролировали в экспериментах поле лазерного излучения в кристаллах и не выявили заметного изменения диаметра пучка во всем диапазоне используемых энергий.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Коэффициенты двухфотонного поглощения

На рис. 3 представлена осциллограмма цугов лазерных импульсов с длиной волны 523.5 нм на входе (I_0) и выходе (I) кристалла PbWO_4 длиной 30 мм при направлениях возбуждающего пучка и линейной поляризации перпендикулярно кристаллографической оси кристалла четвертого порядка ($\mathbf{E} \perp C_4$, $\mathbf{k} \perp C_4$). (Все экспериментальные результаты, представленные в разд. 4.1, получены в отсутствие процесса ВКР в кристаллах.) При прохождении излучения через кристалл форма огибающей цуга импульсов трансформируется. При выравнивании интенсивности импульсов форма цуга на выходе кристалла становится более плоской. Подобная картина объясняется эффектом ограничения интенсивности импульсов при двухфотонном поглощении и наблюдалась нами и для ZnWO_4 , PbMoO_4 , CaMoO_4 при произвольном азимуте линейной поляризации возбуждения относительно оптических осей кристаллов.

На рис. 4–7а,б представлены зависимости интенсивности импульсов на выходе кристаллов от

интенсивности входных импульсов для двух ортогональных линейных направлений поляризации возбуждения относительно кристаллографических осей. Данные зависимости были получены при измерении амплитуд соответствующих импульсов осциллограмм, регистрируемых на входе и выходе кристалла (рис. 3). (Направления стрелок на рисунках показывают последовательный рост и уменьшение интенсивности импульсов при переходе от первой половины цуга ко второй, соответственно (рис. 3а).) Повышение интенсивности импульсов на входе кристаллов ограничивалось оптическим пробоем в кристаллах или началом ВКР-генерации.

На всех зависимостях рис. 4–7а,б при последовательном росте интенсивности I_0 импульсов из первой половины цуга наблюдается рост выходной интенсивности I : для некоторых кристаллов незначительный (рис. 5а,б ZnWO_4), для других — более заметный (рис. 4а,б PbWO_4). Затем после достижения максимальных значений I последовательное уменьшение интенсивности импульсов из второй половины цуга приводит к последовательному уменьшению выходной интенсивности. При этом наблюдается характерный гистерезис в зависимостях до остаточных значений I , в несколько раз меньших исходных, при выходе цуга импульсов из кристалла. Вид зависимостей, максимальные и минимальные величины выходной интенсивности существенно различаются для разных кристаллов и зависят от азимута входной поляризации возбуждения относительно оптических осей кристаллов. Возникновение гистерезиса в данных зависимостях мы связали [7] с наведенным в результате двухфотонного межзонного поглощения однофотонным поглощением с микросекундными временами роста и временами релаксации в десятки–сотни миллисекунд.

На рис. 4–7в,г для четырех исследуемых кристаллов представлены зависимости обратного пропускания или отношения интенсивности излучения на входе и выходе кристалла ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 , полученные простым делением амплитуд соответствующих импульсов двух осциллограмм (рис. 3а,б). Видно, что при относительно больших допустимых значениях входной интенсивности до 100 ГВт/см² кристаллы PbWO_4 , ZnWO_4 становятся практически непрозрачными при обратных величинах пропускания $1/T = 50\text{--}60$. Кристаллы PbMoO_4 и CaMoO_4 при значительно меньших допустимых входных интенсивностях 8–20 ГВт/см² имеют соответственно и меньшие максимальные значения обратного пропускания: $1/T = 8\text{--}11$ и 6. Отметим, что в зависимости от поляризации-

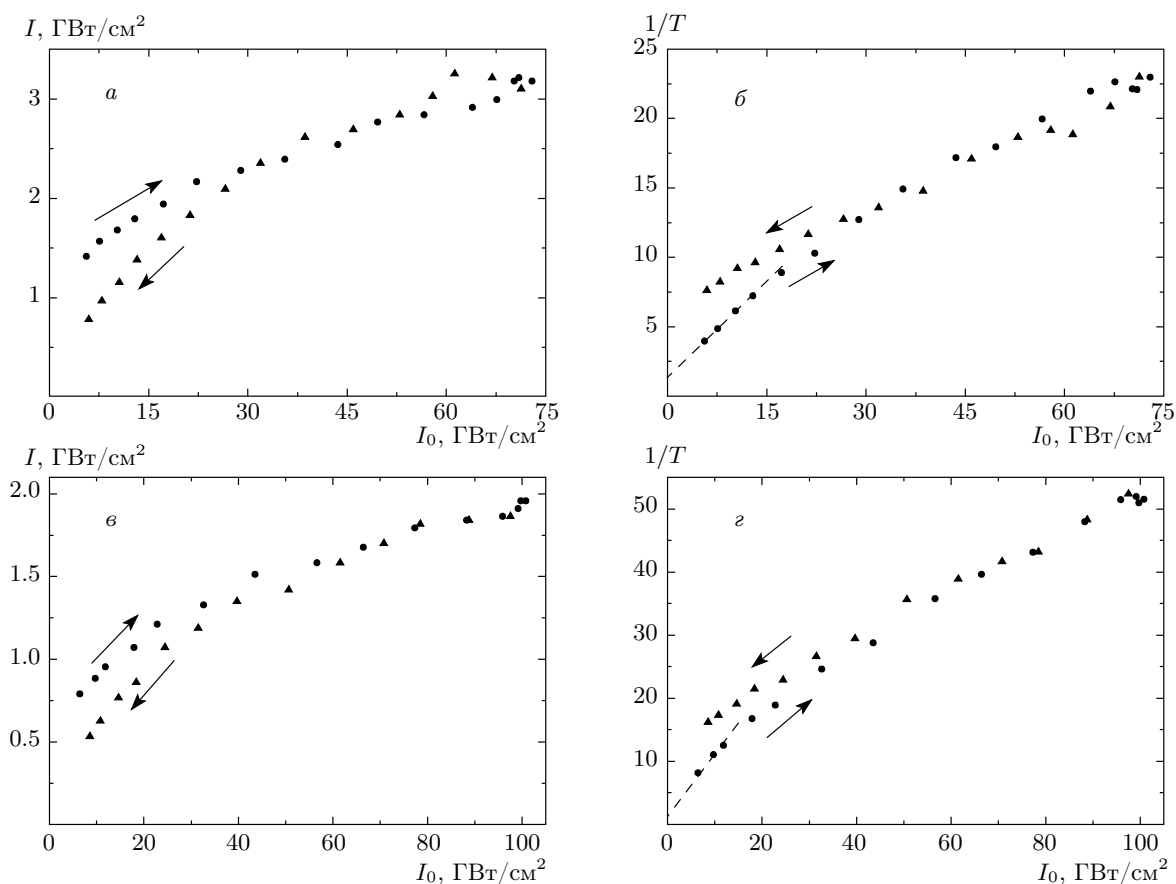


Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения на выходе (I) от интенсивности излучения на входе (I_0) кристалла PbWO_4 для двух ортогональных линейных направлений поляризации возбуждения относительно кристаллографических осей $E \parallel C_4$ — а и $E \perp C_4$ — в. Зависимость обратного пропускания кристалла PbWO_4 длиной 30 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 при направлениях поляризации возбуждения $E \parallel C_4$ — б и $E \perp C_4$ — г. Стрелки показывают направление последовательного роста интенсивности I_0 импульсов возбуждения из первой половины цуга (кружки) и уменьшение интенсивности импульсов возбуждения из второй половины цуга (треугольники) (рис. 3а)

ных условий возбуждения максимальная величина $1/T$ при одинаковых интенсивностях I_0 , например для PbWO_4 , может различаться почти в два раза (рис. 4б,в).

Максимальные значения обратного пропускания $1/T \approx 50$ для PbWO_4 (рис. 4в,г) и $1/T \approx 45$ –55 для ZnWO_4 (рис. 5в,г) близки. В то же время вид гистерезиса в зависимостях на рис. 4, 5в,г для этих кристаллов существенно различается. Так, для PbWO_4 после достижения максимальных значений $1/T$ при дальнейшем уменьшении входной интенсивности импульсов из второй половины цуга накачки вплоть до значений $I_0 = 30$ –50 ГВт/см² гистерезис выражен слабо. При дальнейшем уменьшении интенсивности I_0 гистерезис в этом кристалле проявляется отчетливо и при выходе цуга импульсов из кристалла

значения обратного пропускания стремятся к значению $1/T = 7$ или 15 (в зависимости от направления поляризации возбуждения). Напротив, для ZnWO_4 (рис. 5в,г) гистерезис проявляется отчетливо во всем диапазоне изменения интенсивностей, а остаточные величины наведенного поглощения ($1/T = 30$) существенно больше, чем для PbWO_4 . Отметим, что подобные различия вряд ли можно отнести к различию в кристаллографических структурах кристаллов шеелита и вольфрамита. Так, в кристаллах со структурой шеелита PbMoO_4 и CaMoO_4 гистерезис в зависимости $1/T$ от I_0 , подобно кристаллу вольфрамита ZnWO_4 , имеет место во всем диапазоне изменения интенсивностей I_0 (рис. 4–7в,г).

Коэффициент двухфотонного поглощения β может быть определен из экспериментальной зависи-

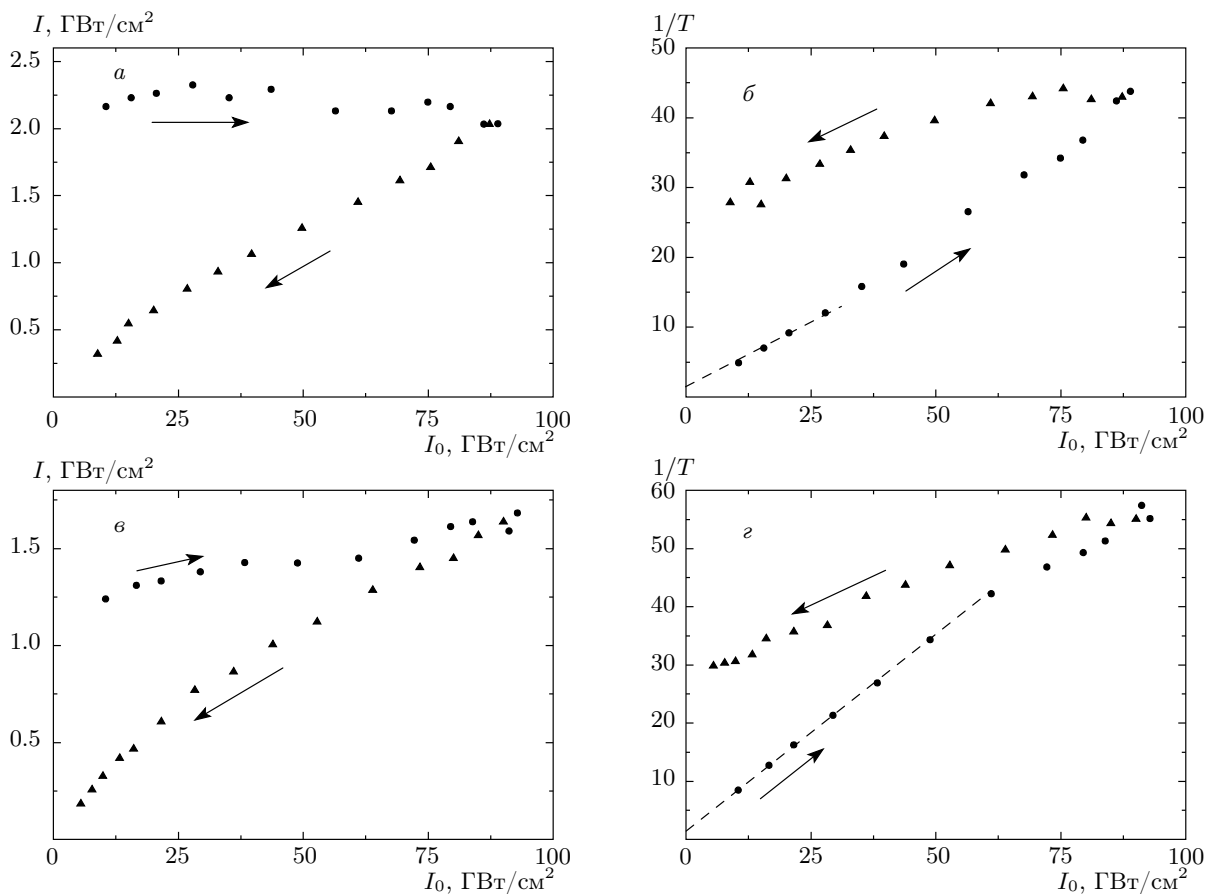


Рис. 5. Зависимость интенсивности излучения на выходе (I) кристалла $ZnWO_4$ от интенсивности на входе (I_0) для двух ортогональных линейных направлений поляризации возбуждения относительно кристаллографических осей $E \parallel b(C_2) - a$ и $E \perp a - в$. Зависимость обратного пропускания кристалла $ZnWO_4$ длиной 18 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 при направлениях поляризации возбуждения $E \parallel b(C_2) - б$ и $E \perp a - з$. Стрелки обозначают то же, что и на рис. 4

мости обратного пропускания от интенсивности излучения на входе в кристалл. Как следует из выражения (2), зависимость $1/T$ от I_0 имеет линейный характер, и по наклону этой зависимости можно определить величину β . Анализ данной зависимости существенно упрощается в случае имеющего место в наших кристаллах пренебрежимо малого собственного линейного поглощения на частоте одного фотона ($\alpha z \ll 1$, формула (3)). В этом случае имеем выражение для коэффициента ДФП в следующем виде:

$$\beta = \frac{bT_0}{L}. \tag{12}$$

Здесь $b = \Delta(1/T)/\Delta I_0$ — наклон линейной зависимости, $T_0 = 4n/(n + 1)^2$ — величина пропускания, обусловленная френелевским отражением от вход-

ной грани кристалла, L — длина нелинейного взаимодействия.

Экспериментальные точки $1/T$ на рис. 4–7, з хорошо описываются линейной зависимостью (представленной штриховой линией) только на начальной стадии роста входной интенсивности. При дальнейшем увеличении интенсивности I_0 все измеренные зависимости отклоняются от линейной в результате роста зависящего от времени наведенного однофотонного поглощения $\alpha(t)$. Коэффициент поглощения в этом случае может быть записан в виде $k = \beta I + \alpha(t)$. Как было показано в работе [7], динамика наведенного поглощения в широком временном диапазоне от наносекунд до сотен миллисекунд может быть существенно различной для разных кристаллов и условий их поляризационного возбуждения. Определенные отличия отчетливо проявляют-

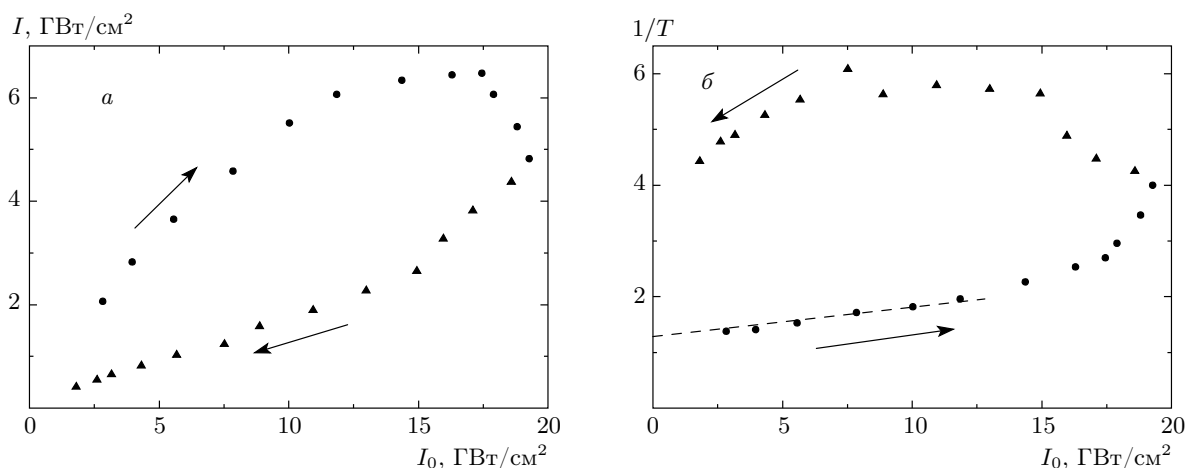


Рис. 6. Зависимость интенсивности излучения на выходе (I) кристалла CaMoO_4 от интенсивности на входе (I_0) при направлении поляризации возбуждения $\mathbf{E} \perp C_4$ — *a*. Зависимость обратного пропускания кристалла CaMoO_4 длиной 30 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 при $\mathbf{E} \perp C_4$ — *b*. Стрелки обозначают то же, что и на рис. 4

ся и в зависимостях, представленных на рис. 4–7*в,г*. Например, для кристалла PbWO_4 отклонение зависимости $1/T$ от линейной начинается при интенсивностях превышающих 15–20 ГВт/см². Аналогичные отклонения для ZnWO_4 проявляются при существенно больших величинах $I_0 = 30\text{--}50$ ГВт/см². Поскольку временной интервал между соседними импульсами цуга накачки составляет около 8 нс (рис. 3), по сравнению с PbWO_4 заметное однофотонное поглощение в кристалле ZnWO_4 возникает на более поздней стадии двухфотонного поглощения с запаздыванием не менее 16 нс.

Таким образом, мы видим, что до момента возникновения значительного наведенного однофотонного поглощения при выполнении условия $\alpha(t)z \ll 1$ зависимости пропускания $1/T$ от интенсивности возбуждающего излучения (рис. 4–7*в,г*) имеют линейный характер. И в этом случае по наклону этих линейных зависимостей возможно корректное определение коэффициентов двухфотонного нелинейного поглощения. Аппроксимация прямых штриховых линий до значения входной интенсивности импульсов $I_0 = 0$ позволяет определить величины начального пропускания кристаллов. Для всех представленных на рис. 4–7*в,г* зависимостей при интенсивностях $I_0 = 0$ значения $1/T \approx 1.4$ определяются френелевским отражением от двух граней кристаллов.

В результате по наклону линейных зависимостей (рис. 4–7*в,г*) в соответствии с выражением (12) мы определили значения коэффициентов двухфотонно-

Таблица. Коэффициенты двухфотонного поглощения в исследуемых кристаллах и соответствующие им направления поляризации возбуждения

Кристалл	β , см/ГВт	Поляризация возбуждения
PbWO_4	2.0	$\mathbf{E} \perp C_4, \mathbf{k} \perp C_4$
	0.8	$\mathbf{E} \parallel C_4, \mathbf{k} \perp C_4$
ZnWO_4	1.1	$\mathbf{E} \parallel a, \mathbf{k} \parallel c$
	0.7	$\mathbf{E} \parallel b(C_2), \mathbf{k} \parallel c$
CaMoO_4	0.14	$\mathbf{E} \parallel C_4, \mathbf{k} \parallel C_4$
PbMoO_4	2.4	$\mathbf{E} \perp C_4, \mathbf{k} \perp C_4$
	0.9	$\mathbf{E} \parallel C_4, \mathbf{k} \perp C_4$

го нелинейного поглощения β , которые сведены в таблицу. (Точность определения β оценивается нами в 20%.) Отметим, что величина коэффициента двухфотонного нелинейного поглощения β для разных кристаллов может существенно различаться (более чем на порядок, например для PbMoO_4 и CaMoO_4). К тому же изменение направления линейной поляризации возбуждения с параллельного кристаллографической оси кристалла на ортогональное приводит к значительному (от 1.5 для ZnWO_4 до 2.7 раз для PbWO_4) изменению коэффициента β .

С учетом полученных значений β можно сравнить результаты измерений интенсивности излучения, ограничиваемой ДФП, с оценкой по формуле

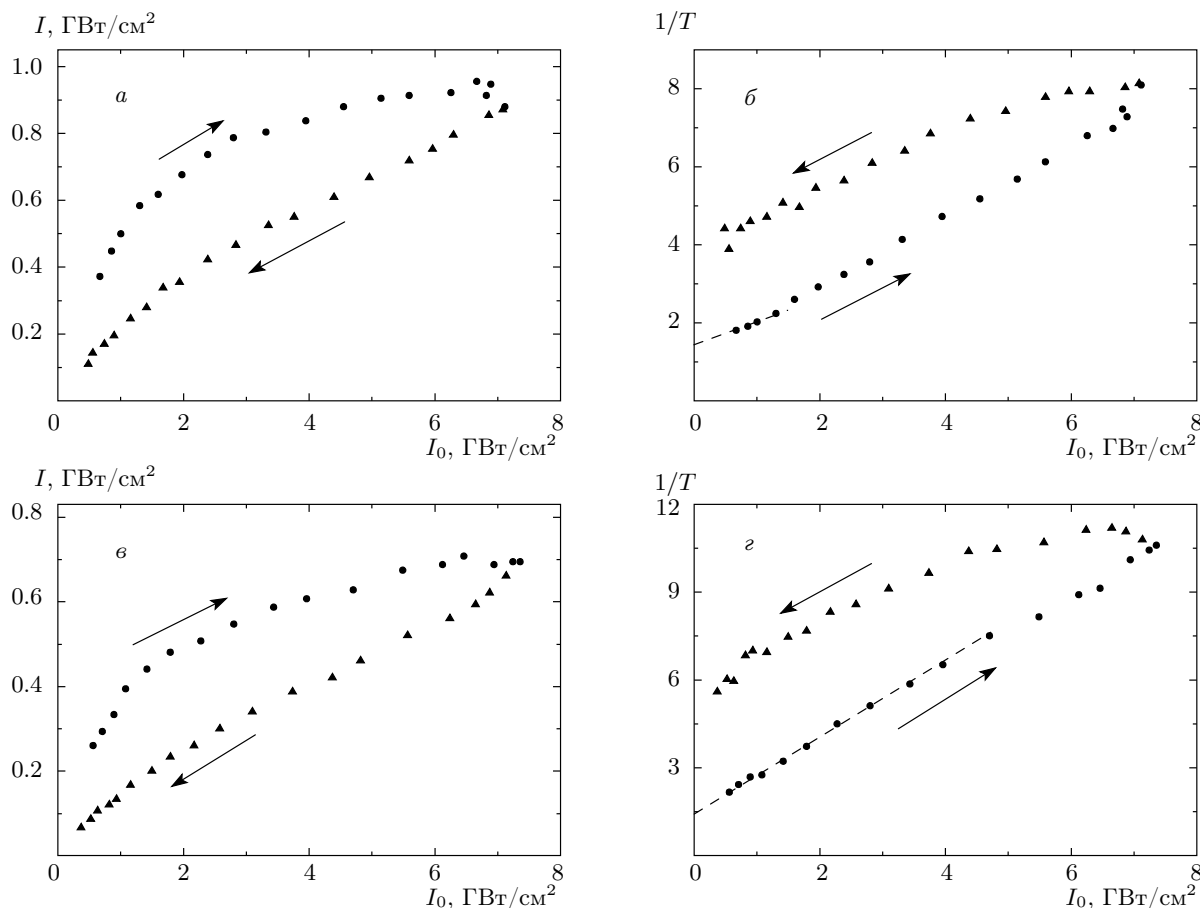


Рис. 7. Зависимость интенсивности излучения на выходе (I) кристалла RbMoO_4 от интенсивности на входе (I_0) для двух линейных направлений поляризации возбуждения относительно кристаллографических осей $\mathbf{E} \parallel C_4$ — a и $\mathbf{E} \perp C_4$ — $в$. Зависимость обратного пропускания кристалла RbMoO_4 длиной 6 мм ($1/T = I_0/I$) от интенсивности возбуждения I_0 при направлениях поляризации возбуждения $\mathbf{E} \parallel C_4$ — $б$ и $\mathbf{E} \perp C_4$ — $г$. Стрелки обозначают то же, что и на рис. 4

(4) (с учетом нелинейной длины взаимодействия L (10)). Для ZnWO_4 ($\mathbf{E} \parallel a$) получаем хорошее согласие результата измерения ($I_{max} = 1.85 \text{ ГВт/см}^2$) и расчетной оценки ($I_{max} = 1.9 \text{ ГВт/см}^2$). Для ортогонально-поляризованного возбуждения ($\mathbf{E} \parallel b$) эксперимент ($I_{max} = 2.2 \text{ ГВт/см}^2$) и расчет ($I_{max} = 3.1 \text{ ГВт/см}^2$) дают более существенные различия. Для RbWO_4 ($\mathbf{E} \perp C_4$) экспериментальные результаты и расчетные оценки интенсивности дают различие примерно 50%, а для ортогональной поляризации ($\mathbf{E} \parallel C_4$) соответствующее различие — всего около 20% (что близко к различию эксперимента и теории для RbMoO_4 ($\mathbf{E} \perp C_4$)). Более чем 100%-ное отличие оценки от результата измерения интенсивности мы имеем для CaMoO_4 . Следует заметить, что на приведенные результаты измерения выходной интенсивности I_{max} влияет фактор наведенно-

го однофотонного поглощения, сопутствующего процессу двухфотонного поглощения.

Поскольку наведенное поглощение начинает развиваться уже после нескольких коротких импульсов (рис. 4–7), при измерении коэффициентов ДФП предпочтительно использовать пико- или фемтосекундное [20] импульсное возбуждение. Использование наносекундного или более длинного возбуждения может привести к искажению результатов измерения коэффициентов ДФП. Следует отметить, что наведенное однофотонное поглощение, возникающее в результате ДФП, присуще не только исследованным в данной работе кристаллам вольфрамов и молибдатов. Наведенное поглощение наблюдалось нами и в других нелинейных средах, например, в кристаллах LiNbO_3 и TeO_2 , а также в силикатном стекле. Исследованные кристаллы можно использо-

вать в качестве фильтров для ограничения и стабилизации интенсивности лазерного излучения.

4.2. Конкуренция двухфотонного поглощения и вынужденного комбинационного рассеяния

В схеме эксперимента, представленной на рис. 2, мы при возбуждении излучением с длиной волны 523.5 нм получили ВКР-генерацию в кристаллах PbWO_4 (для поляризации $\mathbf{E} \parallel C_4$) и CaMoO_4 ($\mathbf{E} \perp C_4$). В двух других кристаллах, ZnWO_4 и PbMoO_4 , ВКР вообще не удалось получить. Пользуясь измеренными значениями коэффициентов двухфотонного поглощения β для кристаллов и формулой (8), можно для конкретных экспериментальных условий (интенсивностей импульсов I_0 и длин нелинейного взаимодействия $L = 0.44\text{--}0.48$ см) рассчитать инкремент ВКР-усиления и оценить влияние ДФП на процесс ВКР. Интенсивности импульсов в кристалле на практике ограничиваются двухфотонным поглощением и однофотонным наведенным поглощением и слабо меняются во всем диапазоне изменения интенсивностей возбуждения (рис. 4–7а,б). Поэтому для расчетов мы использовали значения I_0 , соответствующие максимальным экспериментальным значениям интенсивностей импульсов I_{max} на выходе кристаллов. Коэффициенты ВКР-усиления g для возбуждения излучением с длиной волны 1047 нм в отсутствие двухфотонного поглощения для кристаллов PbWO_4 , CaMoO_4 и PbMoO_4 были определены нами в работе [12], а для кристалла ZnWO_4 — в работе [15]. В предположении линейной частотной зависимости коэффициента ВКР-усиления [11] для возбуждения излучением с длиной волны 523.5 нм мы удвоили полученные в [12, 15] значения коэффициентов g .

Для кристалла PbWO_4 для поляризации излучения $\mathbf{E} \parallel C_4$ с использованием величин $\beta = 0.8$ см/ГВт, $g = 22$ см/ГВт, $I_0 = I_{max} = 3$ ГВт/см² расчет по формуле (8) дает значение инкремента ВКР-усиления $G \approx 21$. Для поляризации излучения $\mathbf{E} \perp C_4$ при больших значениях коэффициента двухфотонного поглощения $\beta = 2$ см/ГВт расчетная величина инкремента, соответственно, существенно меньше ($G \approx 12$). Данные оценки показывают, что ВКР-генерация предпочтительна в первом и маловероятна во втором случае [12]. Для кристалла CaMoO_4 при значительно меньших по сравнению с PbWO_4 значениях констант $\beta = 0.14$ см/ГВт и $g = 8.6$ см/ГВт, но большей величине $I_0 = I_{max} = 7$ ГВт/см² мы получаем инкремент ВКР-усиления $G \approx 22$. Для

кристалла PbMoO_4 с близкими к PbWO_4 значениями β (таблица) и рекордным коэффициентом ВКР-усиления ($g = 35$ см/ГВт) инкременты усиления относительно не высоки $G \approx 9$ и 14 для двух ортогональных направлений поляризации возбуждения (при $I_0 = I_{max} = 0.7$ и 1.0 ГВт/см²). И наконец, для ZnWO_4 с небольшими коэффициентами ВКР-усиления ($g = 6.4\text{--}7.8$ см/ГВт) для максимальных значений интенсивности импульсов 1.7–2.2 ГВт/см² инкременты $G \approx 3.7$ ($\mathbf{E} \parallel a$) и 6.1 ($\mathbf{E} \parallel b$) показывают практическую недостижимость порога ВКР-генерации.

Увеличение эффективности ВКР очевидно связано с увеличением инкремента ВКР-усиления G . Как следует из выражения (8), увеличение инкремента G может быть достигнуто за счет увеличения произведения длины нелинейного взаимодействия L и интенсивности I_0 . Заметим, что для дифракционно-ограниченного гауссова пучка произведение $LI_0 = 2P_0/\lambda$. Таким образом, возможно увеличение инкремента G только за счет увеличения мощности импульса P_0 . Однако при фокусировке гауссова пучка в кристалл отношение сечения пучка в фокальной области ($S = \pi r_0^2$) к нелинейной длине ($L/2 = \pi r_0^2 n/\lambda$) не зависит ни от фокусного расстояния линзы, ни от радиуса пучка: $S/L = \lambda/2n$. В этом случае максимальная мощность импульса, ограничиваемая процессом ДФП (а следовательно, и инкремент ВКР-усиления) в соответствии с формулой (4), не зависит от условий фокусировки пучка в кристалл: $P_{max} = \lambda/(2n\beta)$.

Как отмечалось в разд. 3, существенное увеличение плотности мощности накачки ограничено оптическим пробоем в кристалле. К увеличению пороговой мощности пробоя кристалла приведет увеличение диаметра пучка накачки в фокальной плоскости при увеличении фокусного расстояния линзы; таким образом возможно несколько повысить мощность возбуждения кристалла. Руководствуясь этими соображениями, мы заменили линзу с $f = 112$ мм перед кристаллом (рис. 2) на более длиннофокусную — с $f = 440$ мм. В этом случае радиус пучка в перетяжке увеличивается примерно в четыре раза, а расчетная длина нелинейного взаимодействия L увеличивается примерно в 16 раз (формулы (9), (10)) и значительно превышает длину наших кристаллов (6–30 мм). В результате использование длиннофокусной линзы при значительном (от четырех до семи раз) увеличении длины нелинейного взаимодействия позволило нам лишь несколько повысить стабильность ВКР-генерации в кристаллах PbWO_4 и CaMoO_4 (при тех же направлениях поляризации

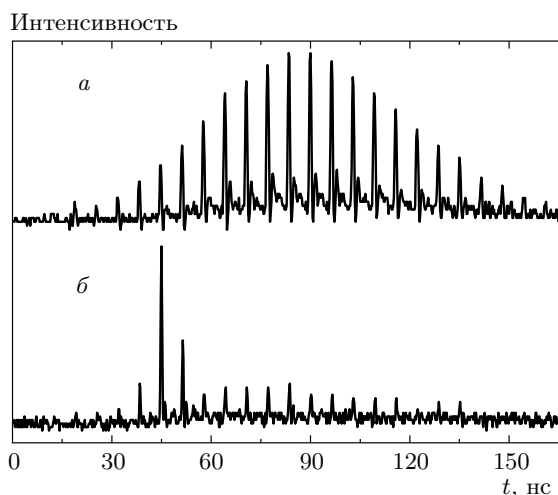


Рис. 8. Осциллограммы цугов импульсов возбуждения с длиной волны 523.5 нм (а) и компоненты ВКР с длиной волны $\lambda = 548.8$ нм (б) в кристалле PbWO_4 длиной 30 мм. Направление линейной поляризации возбуждения $\mathbf{E} \parallel C_4$

и максимально допустимых интенсивностях возбуждения). Порог ВКР для двух других кристаллов, PbMoO_4 и ZnWO_4 , так и не был превзойден.

Рисунок 8 демонстрирует осциллограммы цугов импульсов возбуждения с $\lambda = 523.5$ нм (а) и компоненты ВКР со стоксовым сдвигом частоты 905 см^{-1} и длиной волны $\lambda = 549.5$ нм (б) в кристалле PbWO_4 длиной 30 мм. Для сравнения на рис. 9 приведены осциллограммы цугов импульсов лазерного возбуждения с длиной волны 1047 нм (а) и ВКР с $\lambda = 1157$ нм (б) в этом же кристалле PbWO_4 . Осциллограммы ВКР при $\lambda = 523.5$ нм и $\lambda = 1047$ нм существенно различаются. Так, при накачке с длиной волны 1047 нм порог ВКР достигается при последовательном росте интенсивности импульсов накачки в цуге и максимумы интенсивности цугов накачки и ВКР во времени совпадают (рис. 9). Можно отметить, что при повышении интенсивности накачки с длиной волны 1047 нм имеет место каскадная генерация нескольких стоксовых компонент ВКР.

При накачке с длиной волны 523.5 нм кристалла PbWO_4 в цуге ВКР возникает всего три импульса, возбуждаемых импульсами из начала цуга (рис. 8). (Проявляющиеся на осциллограмме рис. 8б малоинтенсивные импульсы при $t > 60$ нс являются следствием попадающего на фотодиод PD4 (рис. 2) рассеянного паразитного излучения при $\lambda = 523.5$ нм.) Процесс ДФП, как мы показали в разд. 4.2, имеет место практически для всех импульсов цуга накачки, но возникающее в результате ДФП наве-

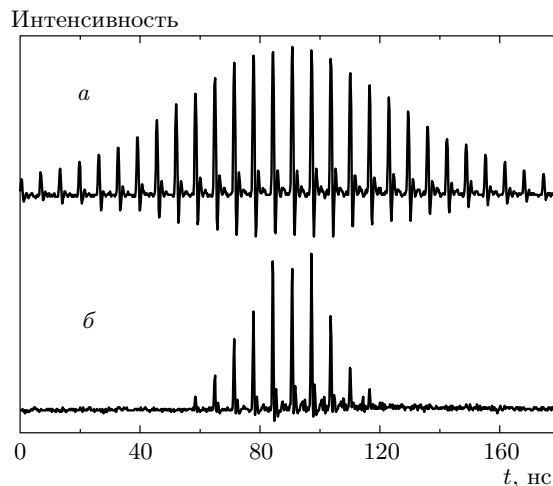


Рис. 9. Осциллограммы цугов импульсов возбуждения с длиной волны 1047 нм (а) и ВКР-импульсов с длиной волны 1157 нм (б) в кристалле PbWO_4 длиной 30 мм. Направление линейной поляризации возбуждения $\mathbf{E} \parallel C_4$

денное эффективное однофотонное поглощение $\alpha(t)$ начинает проявляться с временной задержкой. В этом случае уменьшение инкремента ВКР-усиления $G = [gI(t) - \alpha(t)]z$ для импульсов с номерами больше четвертого (рис. 4) препятствует развитию ВКР для этих импульсов. Более того, как было показано нами ранее [7], и на частоте стоксовой компоненты возможно наведенное поглощение, которое может сильно ослабить интенсивность ВКР, препятствуя последующей каскадной генерации, что и подтверждается в эксперименте. При накачке с длиной волны 523.5 нм осциллограммы ВКР с $\lambda = 548.8$ нм для кристалла CaMoO_4 имеют те же описанные выше особенности, как и для PbWO_4 , и практически аналогичны приведенным на рис. 8б.

Так как в некоторых кристаллах (например, в LiNbO_3) возможно проявление сразу нескольких нелинейных явлений, обусловленных как кубической [21], так и квадратичной нелинейностью, при измерении коэффициентов ДФП и ВКР-усиления необходимо учитывать конкуренцию уже трех и более нелинейных процессов.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе исследовался процесс двухфотонного межзонного поглощения в оксидных кристаллах PbWO_4 , PbMoO_4 , CaMoO_4 со структурой шеелита и ZnWO_4 со структурой вольфрамита с помощью метода лазерного возбуждения кристаллов последовательностью пикосекундных импульсов пе-

ременной интенсивности. Обнаружено, что при возбуждении кристаллов импульсами длительностью 20 пс с интенсивностью примерно $0.5\text{--}100\text{ ГВт/см}^2$ и длиной волны 523.5 нм, соответствующей спектральной области прозрачности кристаллов, процесс ДФП приводит к ограничению выходной интенсивности импульсов до уровня, не превышающего 3 ГВт/см^2 . В результате ДФП исходная обратная величина пропускания анизотропных кристаллов увеличивается от 1.5 до 60 раз в зависимости от интенсивности импульсов и азимута линейной поляризации возбуждения относительно кристаллографических осей.

В результате двухфотонного межзонного поглощения во всех исследованных кристаллах наводится долгоживущее и влияющее на динамику нелинейного процесса однофотонное поглощение, приводящее к гистерезису в зависимости величины пропускания от интенсивности лазерного возбуждения. Данное обстоятельство учитывалось при анализе экспериментальных зависимостей величины обратного пропускания от интенсивности возбуждения, что позволило нам для исследованных кристаллов определить коэффициенты ДФП для двух ортогональных направлений линейно-поляризованного излучения относительно оптических осей кристаллов. Показано хорошее согласие результатов измерения интенсивности излучения, ограничиваемой процессом ДФП, с расчетными оценками, полученными на основе измеренных нелинейных коэффициентов.

Процесс ВКР при лазерном возбуждении в видимой области спектральной прозрачности кристалла наблюдался нами только для двух из четырех исследованных кристаллов. Проведенные исследования позволили объяснить и оценить с помощью измеренных нелинейных коэффициентов эффект подавления ВКР в кристаллах при его возбуждении в видимой области спектра как результат конкуренции процессов ВКР и ДФП. Отметим, что подавление ВКР-генерации за счет процесса ДФП может оказаться полезным, например, при использовании активированных кристаллов в качестве лазерной среды. При создании ВКР-лазеров следует учитывать отрицательное влияние ДФП на эффективность ВКР-генерации.

Авторы благодарят Т. Т. Басиева за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00369а) и в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 02.740.11.0449).

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Т. Басиев, УФН **169**, 1149 (1999).
2. E. Feldbach, L. Jonsson, M. Kirm et al., J. Lumin. **87–89**, 1213 (2000).
3. J. A. Groenik and G. Blasse, Sol. St. Chem. **32**, 9 (1980).
4. В. В. Арсеньев, В. С. Днепровский, Д. Н. Клышко и др., ЖЭТФ **56**, 761 (1969).
5. F. Korte, J. Serbin, J. Koch et al., Appl. Phys. A **77**, 229 (2003).
6. V. B. Mikhailik, H. Kraus, D. Wahl et al., Phys. Rev. B **69**, 205110 (2004).
7. В. И. Луканин, Д. С. Чунаев, А. Я. Карасик, Письма в ЖЭТФ **91**, 615 (2010).
8. I. V. Ermakov, T. T. Basiev, K. K. Pukhov et al., Phys. Sol. St. **42**, 473 (2000).
9. I. V. Ermakov, W. Gellermann, K. K. Pukhov et al., J. Lumin. **91**, 19 (2000).
10. Т. Т. Басиев, В. В. Воронов, М. Ю. Глотова и др., КЭ **33**, 684 (2003).
11. С. А. Ахманов, Н. И. Коротеев, *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света*, Наука, Москва (1981).
12. Т. Т. Басиев, П. Г. Зверев, А. Я. Карасик и др., ЖЭТФ **126**, (2004).
13. Т. Т. Басиев, А. А. Sobol, Yu. K. Voron'ko et al., Opt. Mater **15**, 205 (2000).
14. Т. Т. Басиев, А. А. Sobol, P. G. Zverev et al., Powell R. C. Opt. Mater. **11**, 4, 307 (1999).
15. Т. Т. Басиев, А. Я. Карасик, А. А. Соболев и др., КЭ **41**, 370 (2011).
16. R. Lacombe-Perales, J. Ruiz-Fuertes, D. Errandonea et al., Europ. Phys. Lett. **83**, 37002 (2008).
17. Y. Zhang, N. A. W. Holzwarth, and R. T. Williams, Phys. Rev. B **57**, 12738 (1998).
18. G. Blasse and W. J. Schipper, Phys. Stat. Sol. (a) **25k**, 163 (1974).
19. D. S. Chunaev, T. T. Basiev, V. A. Konushkin et al., Laser Phys. Lett. **5**, 589 (2008).
20. И. В. Безель, Ю. А. Матвеев, А. Г. Степанов и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 376 (1994).
21. D. S. Chunaev and A. Ya. Karasik, Laser Phys. **16**, 1668 (2006).