

Нелинейно-оптические характеристики различных сред

Р.А.Ганеев, Т.Усманов

Дан обзор работ по исследованию нелинейного преломления и нелинейного поглощения полупроводников, фуллеренов, красителей, металлов и кристаллов. Приводятся результаты измерения коэффициентов нелинейного преломления, коэффициентов нелинейного поглощения, интенсивностей насыщения и нелинейных восприимчивостей этих сред с использованием лазерного излучения с различными длинами волн и метода z-сканирования. Обсуждаются методы приготовления наночастиц на основе этих сред и исследования их нелинейно-оптических параметров. Ряд сред проанализирован с точки зрения их использования в качестве оптических ограничителей (лимитеров) интенсивности лазерного излучения. Представлены также исследования высших нелинейностей некоторых из этих сред.

Ключевые слова: нелинейное преломление, нелинейное поглощение, z-сканирование.

1. Введение

Нелинейные оптические восприимчивости третьего порядка различных сред изменяются в широком диапазоне (от 10^{-17} ед. СГСЭ до единиц СГСЭ). Нелинейности, ответственные за изменение преломляющих и поглощающих свойств, имеют особую важность вследствие их значительного влияния на распространение интенсивного излучения через среды. Многочисленные исследования в этой области были выполнены в связи с возрастающим интересом к использованию нелинейно-оптических эффектов для оптоэлектроники, различных нелинейных оптических устройств, оптического переключения и ограничения и т. д. [1–3].

Интерес к нелинейностям различных наноструктурированных сред также обусловлен их большим нелинейно-оптическим откликом, вызванным квантоворазмерным эффектом. Применение подобных структур в вышеупомянутых областях, а также в оптических компьютерах, запоминающих устройствах, нелинейной спектроскопии и т. д. может привести к значительному развитию последних.

В настоящей работе дан обзор исследований нелинейно-оптических характеристик ряда материалов (полупроводников, фуллеренов, красителей, металлов и кристаллов) в различных спектральных диапазонах. Некоторые из этих сред анализируются с точки зрения их использования в качестве потенциальных оптических ограничителей интенсивности лазерного излучения. Представлены результаты измерений нелинейных показателей преломления γ , коэффициентов нелинейного поглощения β и нелинейных восприимчивостей третьего порядка $\chi^{(3)}$ этих сред. Анализируются также нелинейные восприимчивости высшего порядка ряда материалов.

2. Использование метода z-сканирования для анализа нелинейно-оптических параметров различных сред

Для определения и измерения нелинейного отклика применяются различные методы, основанные на нелинейной интерферометрии, трех- и четырехволновом смешении волн, генерации гармоник, вращении эллипса поляризации, использовании пробного пучка, искажении амплитудно-фазового профиля пучка [4–7]. Однако большинство этих методов не позволяют непосредственно разделять вклад различных нелинейностей. Одним из методов исследований, имеющим подобную возможность, является метод z-сканирования, который сравнительно прост и обладает высокой точностью измерений [8]. В настоящее время существует несколько разновидностей этого метода: двухцветное, теневое, отражательное и автокорреляционное z-сканирование [9–11]. Для расчетов нелинейно-оптического отклика используются микроскопический и эмпирический методы [12–14].

Однопучковый метод z-сканирования [8, 11] является сравнительно простым и обладает рядом преимуществ по сравнению с интерферометрическими и другими методами [6, 7]. В работе [8] была впервые реализована новая высокочувствительная однолучевая методика измерения нелинейного показателя преломления и коэффициента нелинейного поглощения оптических сред. Метод основан на анализе изменения распределения интенсивности лазерного пучка в дальней зоне, обусловленного нелинейной рефракцией образца, перемещаемого в области фокусировки вдоль направления распространения излучения (ось z на рис.1). Для понимания принципов, заложенных в методе z-сканирования, рассмотрим распространение сфокусированного интенсивного излучения через исследуемую среду. Ограничим наше рассмотрение нелинейной рефракцией и предположим, что среда обладает положительной нелинейной добавкой к показателю преломления. При расположении исследуемого образца на большом расстоянии от фокуса (область отрицательных значений z) интенсивность излучения в среде недо-

Р.А.Ганеев, Т.Усманов. НПО «Академприбор» АН РУ, Узбекистан, 700125 Ташкент, Академгородок; e-mail: lvliv@tps.uz

Поступила в редакцию 16 августа 2006 г., после доработки – 14 февраля 2007 г.

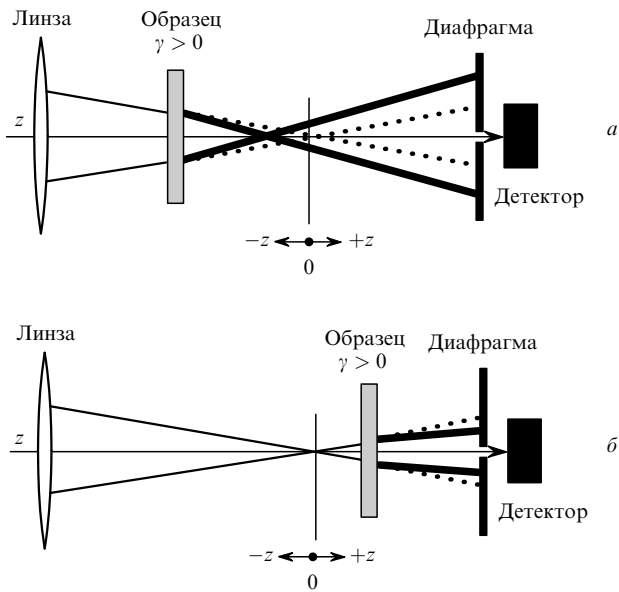


Рис.1. Схемы распространения сфокусированного интенсивного излучения через исследуемую нелинейную самофокусирующую среду при расположении образца до фокуса (а) и за ним (б).

статочна для возбуждения заметной нелинейной рефракции и пропускание излучения через диафрагму, установленную в дальней зоне, остается неизменным и близким к единице, как показано на рис.2. С приближением образца к точке фокусировки интенсивность излучения возрастает, что приводит к появлению эффекта самофокусировки в среде. Область перетяжки пучка перемещается ближе к линзе (см. сплошные линии за образцом на рис.1.а). Последнее приводит к большей расходимости излучения в дальней зоне и, следовательно, к уменьшению пропускания через ограничивающую диафрагму.

При сканировании образца вдоль оси z уменьшение пропускания будет продолжаться до точки z_1 (см. рис.2), в которой оно достигнет минимального значения. Уменьшение кривизны волнового фронта гауссова пучка вблизи фокуса обуславливает общее снижение расходимости излучения в дальней зоне, и при дальнейшем приближении образца к перетяжке пропускание через диафрагму возрастает. После прохождения области перетяжки наблюдается следующая картина. Самофокусировка будет способствовать снижению расходимости излучения в даль-

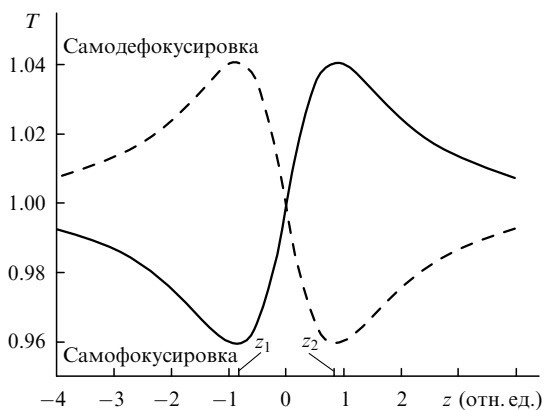


Рис.2. Нормированное пропускание в схеме с ограничивающей диафрагмой для сред с положительным (сплошная кривая) и отрицательным (штриховая кривая) значениями нелинейного показателя преломления.

ней зоне (см. сплошные линии за образцом на рис.1.б). Так будет продолжаться до тех пор (точка z_2 на рис.2, соответствующая максимуму сплошной кривой), пока влияние самофокусировки на картину прохождения излучения через диафрагму не станет максимальным. При дальнейшем перемещении образца вследствие снижения интенсивности излучения влияние этого нелинейно-оптического процесса на прохождение излучения через диафрагму будет уменьшаться до тех пор, пока нормированное пропускание не достигнет своего стационарного значения, близкого к единице. Таким образом, если при z -сканировании максимум нормированного пропускания следует за минимумом, среда обладает положительным нелинейным показателем преломления ($\gamma > 0$), и наоборот, появление вначале максимума пропускания с последующим минимумом характеризует среду с самодефокусирующими свойствами ($\gamma < 0$).

Выше мы принимали во внимание лишь один тип нелинейности (нелинейную рефракцию), не учитывая влияния нелинейностей, обуславливающих вариации поглощающей способности среды (таких как многофотонное поглощение и насыщенное поглощение). Присутствие нелинейности первого типа (многофотонного поглощения) будет приводить к подавлению максимума и увеличению глубины провала в зависимости пропускания от положения образца $T(z)$. В случае насыщенного поглощения будет наблюдаться обратная картина. При наличии обоих нелинейно-оптических процессов (нелинейного поглощения и нелинейной рефракции) методами вычитания можно выделить влияние одного эффекта и вычислить затем по отдельности нелинейный показатель преломления и коэффициент нелинейного поглощения. Более того, учитывая, что методика z -сканирования позволяет определять γ исключительно вследствие наличия ограничивающей диафрагмы, устранение последней полностью исключает влияние эффектов самофокусировки (самодефокусировки) на поведение зависимости $T(z)$. В этом случае подобная схема становится чувствительной лишь к нелинейному поглощению. Таким образом, схема с открытой диафрагмой позволяет определить коэффициент нелинейного поглощения.

Выше мы не конкретизировали порядок нелинейности, ответственной за нелинейно-оптический процесс. Отметим, что влияние более высоких порядков нелинейности (например, нелинейных восприимчивостей пятого порядка) становится существенным для ряда сред (в частности, полупроводников, у которых появление свободных носителей вследствие двухфотонного поглощения и их взаимодействие с интенсивным полем приводит к нелинейному отклику более высокого порядка). В этом случае метод z -сканирования также позволяет определить и разделить вклады нелинейностей различного порядка по форме зависимости $T(z)$ и расположению минимума и максимума пропускания.

Известно, что в реальных условиях эксперимента аккуратное определение интенсивности излучения в фокальной плоскости является нетривиальной задачей в связи со сложностями определения его пространственных параметров в среде. В связи с этим отметим одну интересную особенность описанной выше зависимости $T(z)$. Если нелинейная рефракция обусловлена нелинейностями третьего порядка, при длине образца L , меньшей дифракционной длины лазерного излучения z_0 , расстояние Δz между максимумом и минимумом пропуска-

ния связано с пространственными характеристиками сфокусированного излучения в фокальной плоскости следующим соотношением [8]:

$$\Delta z \simeq 1.7z_0. \quad (1)$$

Здесь $z_0 = 0.5k\omega_0^2$; $k = 2\pi/\lambda$; ω_0 – радиус пучка на уровне $1/e^2$ пространственного распределения интенсивности в фокальной плоскости; λ – длина волны излучения. Таким образом, из анализа зависимости нормированного пропускания от z при сканировании образца можно получить с хорошей точностью пространственные параметры сфокусированного излучения. Это, в свою очередь, позволяет проводить вычисления нелинейно-оптических параметров с высокой точностью.

Изменения показателя преломления среды в поле электромагнитной волны при учете лишь нелинейностей третьего порядка определяется соотношением

$$\Delta n(\omega) = \gamma(\omega)I_\omega = n_2(\omega) \frac{|E_\omega|^2}{2}, \quad (2)$$

где I_ω и E_ω – соответственно интенсивность и напряженность электрического поля электромагнитной волны с частотой ω . Нелинейные показатели преломления (n_2 и γ), описывающие один и тот же процесс в различных единицах измерения, связаны соотношением n_2 (в ед. СГСЭ) = $(cn/40\pi)\gamma$ (в ед. СИ), где n – показатель преломления среды, а c – скорость света.

Для определения γ из экспериментов по z -сканированию в отсутствие влияния нелинейного поглощения используется соотношение [8]

$$\Delta T = 0.404(1 - S)^{0.25} \left| \frac{2\pi\gamma I_0 [1 - \exp(-\alpha L)]}{\alpha\lambda} \right|, \quad (3)$$

где ΔT – нормированная разность максимального и минимального пропускания в схеме с ограничивающей диафрагмой; I_0 – максимальная интенсивность излучения в плоскости переяжки; S – пропускание диафрагмы (доля излучения, попадающего в фотодиод); α – коэффициент линейного поглощения.

Важным достоинством метода z -сканирования является возможность разделения процессов, связанных с нелинейным поглощением и нелинейной рефракцией, в случае, когда оба этих процесса проявляются в образце одновременно [6]. При этом теоретическая зависимость от z нормированного пропускания может быть представлена в виде [15]

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi_0 - \frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Psi_0, \quad (4)$$

где $x = z/z_0$; $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ и $\Delta\Psi_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$ – параметры, характеризующие фазовый сдвиг в фокусе в результате нелинейной рефракции и нелинейного поглощения соответственно; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ – эффективная длина образца. Вводя обозначение $\rho = \beta/(2k\gamma)$, можно получить связь между $\Delta\Phi_0$ и $\Delta\Psi_0$ ($\Delta\Psi_0 = \rho\Delta\Phi_0$). В этом случае выражение для нормированного пропускания может быть представлено в виде

$$T = 1 + \frac{2(-\rho x^2 + 2x - 3\rho)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi_0. \quad (5)$$

В общем случае нелинейная восприимчивость третьего порядка представляет собой комплексную величину:

$$\chi^{(3)} = \text{Re } \chi^{(3)} + i \text{Im } \chi^{(3)}. \quad (6)$$

Здесь мнимая составляющая нелинейности связана с коэффициентом нелинейного поглощения соотношением

$$\text{Im } \chi^{(3)} = \frac{n^2 \varepsilon_0 c \lambda \beta}{2\pi}, \quad (7)$$

а действительная составляющая обусловлена керровскими нелинейностями и связана с γ соотношением

$$\text{Re } \chi^{(3)} = 2n^2 \varepsilon_0 c \gamma, \quad (8)$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная. Для представления $\chi^{(3)}$ в единицах СГСЭ используется соотношение, связывающее этот параметр со значением нелинейной восприимчивости, выраженной в единицах СИ: $\chi^{(3)}$ (в ед. СГСЭ) = $(9 \times 10^8/4\pi)\chi^{(3)}$ (в ед. СИ). В единицах СГСЭ действительная часть керровской нелинейной восприимчивости связана с нелинейным показателем преломления следующим простым выражением [16]:

$$\chi^{(3)} = \frac{nm_2}{3\pi}. \quad (9)$$

Ниже приводится описание автоматизированного лазерного комплекса для z -сканирования, использовавшегося для исследования нелинейно-оптических параметров различных сред [17]. В экспериментах применялся пикосекундный Nd:YAG-лазер с частотой следования импульсов 2 Гц. Одиночный импульс (длительность $t = 35$ пс либо 55 пс) усиливался до энергии 2 мДж. Используемая методика позволяла исследовать нелинейно-оптические характеристики различных сред как на длине волны излучения Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм), так и на длинах волн его второй ($\lambda = 532$ нм) и третьей ($\lambda = 354.7$ нм) гармоник. Лазерное излучение фокусировалось (рис.3) линзой 1 с фокусным расстоянием 25 см. Исследуемые объекты 2 перемещались с помощью столика 8 вдоль оптической оси z , проходя через область фокусировки.

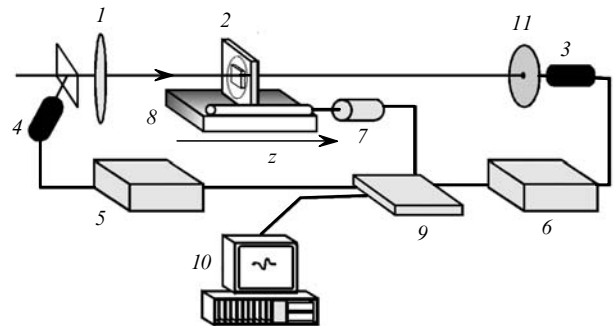


Рис.3. Схема автоматизированного комплекса по измерению нелинейно-оптических параметров различных сред [17]: 1 – фокусирующая линза; 2 – исследуемый образец; 3, 4 – фотодиоды; 5, 6 – стробоскопические преобразователи напряжения; 7 – четырехфазный шаговый двигатель; 8 – столик, обеспечивающий микроперемещения; 9 – контроллер; 10 – персональный компьютер; 11 – ограничивающая диафрагма.

Система перемещения образца включала в себя микрометрическую подвижку и четырехфазный шаговый двигатель 7 и обеспечивала шаг подачи 20 мкм за один цикл. Диаметр сфокусированного пучка в зоне перетяжки составлял 100 мкм. При этом максимальная интенсивность излучения была равна 4×10^{11} Вт/см² ($\lambda = 1064$ нм), 4×10^{10} Вт/см² ($\lambda = 532$ нм), 1×10^{10} Вт/см² ($\lambda = 354.7$ нм) и варьировалась в зависимости от порогов оптического пробоя и многофотонной ионизации исследуемых сред. Флуктуации энергии от импульса к импульсу составляли $\sim 10\%$. Энергия излучения отдельных лазерных импульсов измерялась калиброванным фотодиодом ФД-24К 4 и регистрировалась стробоскопическим преобразователем напряжения В9-5 5. Для изменения энергии лазерного излучения использовались калиброванные нейтральные фильтры.

На расстоянии 150 см от зоны фокусировки устанавливалась диафрагма 11 диаметром 1 мм (так называемая схема с ограничивающей диафрагмой), пропускавшая $\sim 1\%$ лазерного излучения. За диафрагмой помещался фотодиод ФД-24К 3, сигнал с которого направлялся в стробоскопический преобразователь напряжения В9-5 6. Для устранения влияния нестабильности выходных энергетических характеристик лазера на результаты измерения сигнал, регистрируемый фотодиодом 3, нормировался на сигнал, регистрируемый вторым фотодиодом 4. Схема с ограничивающей диафрагмой позволяла определять как знак, так и величины γ и β исследуемых материалов, а также их нелинейную восприимчивость $\chi^{(3)}$. Величина нелинейного поглощения может также определяться и с помощью так называемой схемы с открытой диафрагмой, когда диафрагма в схеме z -сканирования убиралась и все излучение, прошедшее через образец при сканировании его вдоль оси z , коллимировалось в фотодиод 3. Выражение для нормированного пропускания в случае схемы с открытой диафрагмой может быть представлено в виде

$$T(z) = \frac{q^{-1}(z)}{\ln[1 + q(z)]}, \quad (10)$$

где $q(z) = \beta I(z)L_{\text{eff}}/[1 + (z_0^2/z^2)]$.

Измеренные сигналы с обоих стробоскопических преобразователей напряжения в оцифрованном виде поступали в контроллер 9, связанный с персональным компьютером 10 последовательным каналом связи. Процедура обработки результатов включала в себя усреднение измерений по программно заданному числу точек при данном значении координаты z , а также отбраковку индивидуальных измерений при сильных флуктуациях интенсивности падающего излучения. Это позволяет существенно снизить общую погрешность измерения пропускания образца в данной точке z . Для ее снижения использовался набор из 20 отдельных измерений при фиксированном положении образца.

Калибровка измерений нелинейного показателя преломления осуществлялась с использованием сред с хорошо известными значениями нелинейного показателя преломления (например, кварца). Так, измеренное значение γ для кварца составило $(2.4 \pm 0.8) \times 10^{-16}$ см²/Вт, что находится в удовлетворительном согласии с полученным ранее значением 2×10^{-16} см²/Вт [13]. Аналогичная калибровка измерений γ осуществлялась и с использованием CS₂ [18].

3. Кристаллы

3.1. Фоторефрактивные кристаллы

Исследование нелинейно-оптических процессов высших порядков в диэлектрических кристаллах сталкивается с определенными проблемами, связанными с близостью пороговых интенсивностей оптического пробоя и многофотонной ионизации к интенсивностям, при которых заметно проявляются высшие нелинейности этих кристаллов [19–23]. Разнообразие применения фоторефрактивных сред [24–31] вызвало повышенный интерес к таким кристаллам, как Bi₁₂SiO₂₀ (BSO), Bi₁₂GeO₂₀ (BGO), Bi₁₂TiO₂₀ (BTO), BaTiO₃, SBN и др. Для выяснения потенциальных возможностей использования фоторефрактивных кристаллов требуется детальное исследование их оптических и нелинейно-оптических характеристик. И если анализу этих параметров в поле маломощной световой волны было посвящено значительное число публикаций (см. монографии [24, 25] и ссылки в них), то нелинейно-оптический отклик указанных материалов в поле мощного ИК излучения к настоящему времени изучен в меньшей степени [32–36]. В частности, пикосекундное излучение использовалось для исследования эффективности и времени распада дифракционной решетки, индуцированной в BSO, при вырожденном четырехволновом смешении. Самофокусировка лазерного излучения ($\lambda = 457$ нм) в фоторефрактивных средах впервые наблюдалась в экспериментах с использованием кристалла SBN [37].

Ниже приводятся результаты исследования самофокусировки и других нелинейно-оптических процессов в фоторефрактивных кристаллах BSO и BGO методом z -сканирования [38]. Данные кристаллы обладают большими линейными показателями преломления n (2.55 у BSO и 2.44 у BGO) на длине волны $\lambda = 1064$ нм. В экспериментах по z -сканированию использовалось излучение пикосекундного Nd:YAG-лазера ($t = 55$ пс, $\lambda = 1064$ нм, $W = 0.6$ мДж) и его второй гармоники ($\lambda = 532$ нм, $W = 0.15$ мДж) с частотой следования импульсов 2 Гц. На рис.4 приведена зависимость от z нормированного пропускания кристалла BSO при использовании излучения с $\lambda = 1064$ нм и схемы с ограничивающей диафрагмой. Измеренные значения нелинейно-оптических параметров кристаллов BSO и BGO для двух длин волн (1064 и 532 нм) приведены в табл.1. В соответствии со сложив-

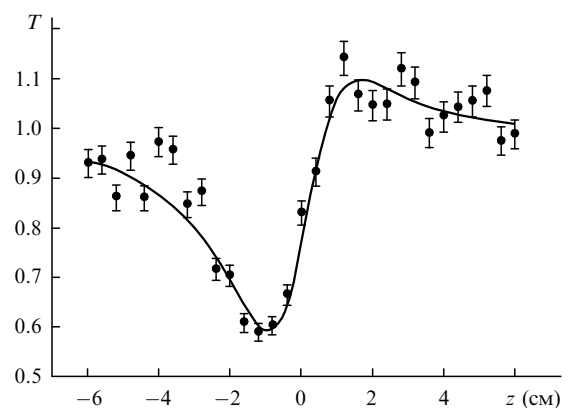


Рис.4. Зависимости нормированного пропускания от положения кристалла BSO (ориентация (110)) относительно фокуса в схеме с ограничивающей диафрагмой. Сплошная кривая – теоретическая зависимость [38], точки – эксперимент.

Табл.1. Нелинейно-оптические параметры кристаллов BSO и BGO на $\lambda = 1064$ и 532 нм [39].

Кристалл	λ (мм)	L (мм)	γ (10^{-14} см ² /Вт)	$\text{Re } \chi^{(3)}$ (10^{-13} ед. СГСЭ)	$\beta_{2\omega}$ (10^{-9} см/Вт)	$\text{Im } \chi^{(3)}$ (10^{-13} ед. СГСЭ)	$\beta_{3\omega}$ (10^{-20} см ³ /Вт ²)
BSO	1064	10	0.4	1.6	–	–	2.5
			0.4	1.7	–	–	2.3
		7.3	1	4.3	–	–	4.4
BGO	1064	11	1	4.3	–	–	4.2
		17	1	4.3	–	–	4.3
BSO	532	10	0.6	2.3	2	20	–
			0.7	3.0	1.6	17	–
BGO	532	7.3	1.2	5.1	3.7	38	–
			1.1	4.8	2.9	30	–
		17	1.2	5.1	3.6	38	–

шейся в последнее время практикой представления этих параметров величины γ даны в единицах см²/Вт, β – в единицах см/Вт, $\chi^{(3)}$, $\text{Re } \chi^{(3)}$ и $\text{Im } \chi^{(3)}$ – в единицах СГСЭ.

Ранее [34] генерация сопряженной волны в BSO и BGO рассматривалась как результат значительного нелинейного поглощения. Исследования, проведенные в работе [39] с использованием схемы с открытой диафрагмой, показали наличие нелинейного поглощения, одинакового в пределах погрешности измерения для различных ориентаций кристаллов BSO и BGO. Вывод о характере нелинейного поглощения был сделан на основе анализа ширины провала в зависимости нормированного пропускания от z .

В случае линейной зависимости от интенсивности I коэффициент поглощения α может быть представлен в следующем виде:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta_{2\omega} I, \tag{11}$$

где α_0 – линейный коэффициент поглощения, не зависящий от интенсивности; $\beta_{2\omega}$ – коэффициент двухфотонного поглощения. Теоретическая зависимость $T(z)$, рассчитанная с помощью соотношения (11), имеет расхождения с экспериментальными данными, полученными при использовании схемы с открытой диафрагмой (см. пунктирную кривую на рис.5). Это расхождение выражено в том, что экспериментальная зависимость имеет более узкий провал по сравнению с теоретической. Данное обстоятельство может быть объяснено, если учесть возможность существования процессов нелинейно-оптического

поглощения более высокого порядка (в частности, трехфотонного поглощения).

Анализ спектров пропускания кристаллов BSO и BGO показывает, что край оптического поглощения, обусловленный поглощением на примесях и кристаллических дефектах в этих средах, лежит в области 500 нм для кристалла BSO и в области 450 нм для кристалла BGO. Ширина запрещенной зоны в данных кристаллах равна 3.2 эВ. Отношение энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны кристаллов, к энергии фотона излучения Nd:YAG-лазера (1.17 эВ) равно 2.7 для BSO и BGO. Данное обстоятельство значительно снижает вероятность двухфотонного поглощения в этих кристаллах на $\lambda = 1064$ нм. В работе [40] были рассмотрены другие возможные механизмы нелинейного поглощения (более высокого порядка). В частности, при учете трехфотонного поглощения зависимость коэффициента поглощения α от интенсивности может быть представлена в следующем виде [41]:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta_{2\omega} I + \beta_{3\omega} I^2, \tag{12}$$

где $\beta_{3\omega}$ – коэффициент трехфотонного поглощения.

Теоретическая зависимость, построенная на основе соотношения (12), показана на рис.5 сплошной кривой. Хорошее соответствие теоретических и экспериментальных зависимостей позволяет сделать вывод о трехфотонной природе наблюдавшегося нелинейного поглощения. В табл.1 приведены значения коэффициентов трехфотонного поглощения, вычисленные с учетом соотношения (12). Коэффициенты трехфотонного поглощения, измеренные эксперименте ($(2.5 \pm 0.8) \times 10^{-20}$ см³/Вт² для BSO и $(4.4 \pm 1.3) \times 10^{-20}$ см³/Вт² для BGO), близки к аналогичным параметрам ряда материалов (в частности, у CdS $\beta_{3\omega} = (1.5 \pm 0.75) \times 10^{-20}$ см³/Вт²) на той же длине волны. В то же время разброс значений данного параметра довольно широк для указанных выше сред (от 6.8×10^{-23} см³/Вт² для NaCl [19] до 2.0×10^{-19} см³/Вт² для InSb [23]).

Измеренные величины нелинейного показателя преломления в кристаллах позволяют рассчитывать на эффективное протекание процесса оптического переключения. Однако наличие трехфотонного поглощения на используемой длине волны вносит определенные ограничения из-за уменьшения эффективной длины нелинейной среды. Критическим условием, применяемым для оценки эффективности оптического переключения при трехфотонном поглощении, является условие

$$I < \frac{3\gamma}{\lambda\beta_{3\omega}}. \tag{13}$$

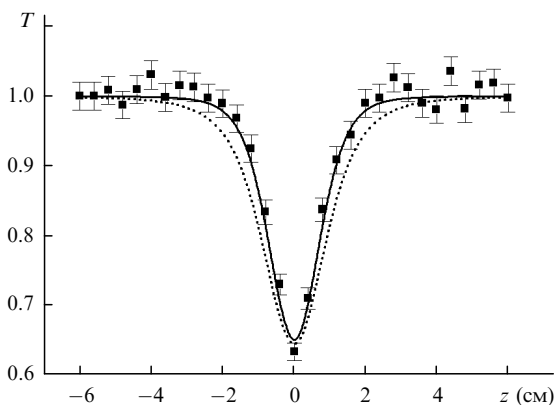


Рис.5. Зависимости нормированного пропускания от положения кристалла BGO относительно фокуса в схеме с открытой диафрагмой. Сплошная кривая – теоретическая зависимость в случае трехфотонного поглощения, пунктирная – в случае двухфотонного поглощения [39], точки – эксперимент.

Подставляя в (13) измеренные значения соответствующих параметров, получим интенсивность $I = (4 - 7) \times 10^9$ Вт/см², ниже которой кристаллы ВГО и ВСО могут использоваться в качестве оптического переключателя на $\lambda = 1064$ нм.

3.2. Нелинейные кристаллы-преобразователи

В последнее время рост интенсивности лазерных импульсов, обусловленный развитием техники генерации и усиления фемтосекундных лазерных импульсов, приводит к необходимости учета влияния на нелинейно-оптические процессы второго порядка нелинейно-оптических процессов более высокого порядка [42, 43]. Несмотря на сравнительно длительное использование нелинейно-оптических кристаллов-преобразователей, их высшие нелинейности исследованы довольно мало. Были определены нелинейные восприимчивости третьего порядка лишь для отдельных диапазонов спектра и лишь для определенной ориентации кристаллов (см., напр., [11, 13, 44]). Поэтому анализ нелинейных восприимчивостей третьего порядка, нелинейных показателей преломления и коэффициентов нелинейного поглощения кристаллов КДР, LiNbO₃ и ВВО на $\lambda = 1064$ и 532 нм представляется актуальным.

Для оценки керровских нелинейностей используется эмпирическая модель, основанная на простом предположении о доминирующем влиянии одного эффективного оптического перехода. Частота перехода и диагональный матричный элемент оператора дипольного момента (λ_0^{-1} и μ_{01}) определяются исходя из значений показателя преломления и его дисперсии. В отличие от ранее развитых приближений [13, 45] используются значения показателя преломления и его дисперсии на той же частоте перехода. В предположении о доминирующем влиянии одного оптического перехода показатель преломления определяется известным соотношением

$$n^2 = 1 + \frac{2}{c\hbar} \frac{f(\mu_{01}, \lambda_0, \lambda) \mu_{01}^2}{\lambda_0^{-1} - \lambda^{-1}} N. \quad (14)$$

Здесь $f(\mu_{01}, \lambda_0, \lambda)$ – множитель, учитывающий поправку на локальное поле; N – плотность осцилляторов. Из (14) можно получить следующее соотношение для нелинейной восприимчивости третьего порядка, ответственной за самовоздействие:

$$\chi_K^{(3)} = \frac{1}{32\pi^3 c\hbar N} (n^2 - 1) \lambda^2 \frac{\partial n^2}{\partial \lambda}. \quad (15)$$

Выражение (15) позволяет определять дисперсию керровской нелинейности исходя из дисперсии показателя преломления. В общем случае керровская нелинейность обладает тензорными свойствами. Несмотря на то что на основе соотношения (15) возможна оценка отдельных компонент тензора для анизотропных кристаллов, вычисление всех компонент требует более детального анализа. Подробный анализ оценки компонент тензора нелинейной восприимчивости КДР приводится в [46].

В бездисперсионном приближении керровские нелинейности третьего порядка кристаллов КДР (класс симметрии $\bar{4}2m$) и кристаллов LiNbO₃ и ВВО (класс симметрии $3m$) имеют четыре независимые компоненты. Для необыкновенной волны, направленной под углами θ и φ к кристаллическим осям, керровская нелинейность кри-

сталла класса симметрии $\bar{4}2m$ выражается через эти компоненты следующим образом:

$$\begin{aligned} \chi_K^{(3)} = & \frac{1}{4} [3(\chi_{1111} + \chi_{1122}) + (\chi_{1111} - \chi_{1122}) \cos 4\varphi] \cos^4 \theta \\ & + \frac{3}{2} \chi_{2233} \sin^2 2\theta + \chi_{3333} \sin^4 \theta, \end{aligned} \quad (16)$$

тогда как керровская нелинейность кристалла класса симметрии $3m$ имеет вид

$$\begin{aligned} \chi_K^{(3)} = & 3\chi_{1122} \cos^4 \theta + 4\chi_{1123} (1 - 4 \cos^2 \varphi) \sin \varphi \sin \theta \cos^3 \theta \\ & + \frac{3}{2} \chi_{2233} \sin^2 2\theta + \chi_{3333} \sin^4 \theta. \end{aligned} \quad (17)$$

Из (16) и (17) следует, что анизотропия керровской нелинейности определяется соотношением между ее компонентами и может быть довольно существенной. Учет дисперсии керровской нелинейности увеличивает число независимых компонент до пяти (класс симметрии $\bar{4}2m$) и шести (класс симметрии $3m$).

Результаты измерений нелинейностей некоторых кристаллов-преобразователей, основанные на методе z -сканирования, приведены в работах [46–48]. Для интерпретации экспериментальных зависимостей нормированного пропускания излучения через ограничивающую диафрагму от положения образца использовались метод разложения гауссовой функции, широко применяемый для анализа результатов измерений на основе методики z -сканирования [8], а также численный метод и параксиальное приближение [49, 50].

Физической основой метода z -сканирования является неоднородное изменение фазы в различных областях пучка, различающихся интенсивностью излучения. В нелинейных средах изменение фазы пучка наряду с эффектами самовоздействия (самофокусировкой, нелинейным поглощением; этот канал может быть условно назван каналом самовоздействия) может быть обусловлено другими параметрическими и комбинационными процессами. Эти процессы характерны как для изотропных, так и для анизотропных сред. В анизотропных средах, обладающих большой нелинейностью второго порядка, ответственной за генерацию второй гармоники, конкурирующим каналом неоднородного изменения фазы и интенсивности выступают процессы преобразования частоты во вторую гармонику и обратного преобразования [51] (процессы генерации второй гармоники и субгармоники; этот канал может быть условно назван каскадным каналом).

В качестве исследуемых объектов в работах [46–48] использовались нелинейно-оптические кристаллы КДР, LiNbO₃ и ВВО различной длины L (от 0.8 до 2 см), вырезанные под разными углами к оптической оси. Измерения проводились при различных дифракционных длинах R_d . Вариация R_d осуществлялась путем установки телескопа перед фокусирующей линзой. В табл.2 приведены значения нелинейных восприимчивостей и нелинейных показателей преломления исследованных кристаллов, рассчитанные исходя из анализа зависимостей от z нормированного пропускания излучения на $\lambda = 1064$ нм при использовании метода обработки, изложенного в [8], и параксиального приближения [50].

Табл.2. Нелинейно-оптические параметры кристаллов-преобразователей на $\lambda = 1064$ нм [48].

Кристалл	L (см)	R_d (см)	Приближение разложения гауссовой функции			Параксиальное приближение		
			$\chi_K^{(3)}$ (10^{-14} ед. СГСЭ)	n_2 (10^{-13} ед. СГСЭ)	γ (10^{-16} см ² /Вт)	$\chi_K^{(3)}$ (10^{-14} ед. СГСЭ)	n_2 (10^{-13} ед. СГСЭ)	γ (10^{-16} см ² /Вт)
KDP ($\theta = 59^\circ$)	2	0.6	2.0	1.2	3.5	2.6	1.6	4.6
KDP ($\theta = 59^\circ$)	2	1.6	2.6	1.6	4.6	2.6	1.6	4.6
KDP ($\theta = 78^\circ$)	1.5	0.6	2.2	1.4	3.8	2.5	1.6	4.4
KDP ($\theta = 90^\circ$)	1.5	1.6	1.4	0.90	2.5	1.5	0.93	2.6
BBO ($\theta = 51^\circ$)	0.8	1.3	5.2	3.0	7.4	5.2	3.0	7.4
LiNbO ₃ ($\theta = 90^\circ$)	0.8	1.3	6.9	2.9	5.4	7.5	3.2	6.0

В кристаллах ВВО и LiNbO₃ фазовый сдвиг положительный, т. е. эти среды обладают самофокусирующими свойствами. Необходимо отметить, что вблизи $\theta = 90^\circ$ в кристалле LiNbO₃ фазовый сдвиг, обусловленный каналом самовоздействия, лишь ненамного превышает фазовый сдвиг, вызванный каскадным процессом. Измерения, проведенные в схеме с открытой диафрагмой, позволили оценить коэффициент нелинейного поглощения. Было получено, что в данном случае за нелинейное поглощение ответствен четырехфотонный процесс. Измеренное значение коэффициента четырехфотонного поглощения составило 1.7×10^{-32} см⁵/Вт³. Для кристаллов KDP и ВВО измерения при открытом приемнике показали отсутствие нелинейного поглощения на $\lambda = 1064$ нм в пределах чувствительности измерений.

В табл.3 приведены значения $\chi_K^{(3)}$, n_2 и γ , измеренные на $\lambda = 532$ нм. Во всех измерениях дифракционная длина была одинакова и равна ~ 1 см. Измерения для кристаллов KDP были проведены при одной их ориентации и различных интенсивностях падающего излучения. Для кристаллов KDP измеренное значение нелинейности было ниже значений, определенных для $\lambda = 1064$ нм. Снижение значений нелинейностей в данном частотном диапазоне находится в соответствии с расчетами, выполненными на основе простой эмпирической модели. В кристалле ВВО наблюдался рост нелинейности с уменьшением длины волны, что также согласуется с расчетом, учитывающим характеристики этого кристалла.

Для всех кристаллов на $\lambda = 532$ нм наблюдалась асимметрия зависимости нормированного пропускания от положения кристалла в схеме с ограничивающей диафрагмой, что было связано с наличием нелинейных потерь. При этом за нелинейное поглощение в кристаллах KDP и ВВО ответственны трехфотонные процессы, тогда как за нелинейное поглощение в LiNbO₃ ответствен двухфотонный процесс [47]. Коэффициенты трехфотонного поглощения были равны 5.4×10^{-22} и 2.1×10^{-21} см³/Вт² для кристаллов KDP и ВВО соответственно. Для кри-

Табл.3. Нелинейно-оптические параметры кристаллов-преобразователей на $\lambda = 532$ нм [48].

Кристалл	L (см)	$\chi_K^{(3)}$ (10^{-14} ед. СГСЭ)	n_2 (10^{-13} ед. СГСЭ)	γ (10^{-16} см ² /Вт)
KDP ($\theta = 41^\circ$)	1.8	1.7	1.1	2.8
KDP ($\theta = 78^\circ$)	1.9	1.5	0.90	2.5
BBO ($\theta = 51^\circ$)	0.8	5.7	3.2	8.0

сталлов LiNbO₃ измеренный коэффициент двухфотонного поглощения (2.1×10^{-10} см/Вт) ниже вычисленного по формулам, приведенным в [52] (2.9×10^{-9} см/Вт), но лучше согласуется с результатами работы [53] (1.5×10^{-10} см/Вт).

4. Фуллерены

Большинство нелинейно-оптических исследований фуллеренов было проведено ранее с использованием методик вырожденного четырехфотонного смешения и генерации третьей гармоники [54–59]. Исследования вырожденного четырехфотонного рассеяния света в пленках и растворах фуллеренов позволили определить нелинейную восприимчивость $\chi^{(3)}$, ответственную за обращение волнового фронта на разных длинах волн [33, 60]. Также были исследованы нелинейные отклики подобных фуллереносодержащих систем, ответственные за генерацию второй [61–65] и третьей [61, 66, 67] гармоник. При этом авторами данных работ получены высокие нелинейные восприимчивости третьего порядка ($\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 2 \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ и $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = 2.1 \times 10^{-9}$ ед. СГСЭ) в пленках C₆₀ на $\lambda = 1064$ нм.

В фуллеренах представляет интерес обратное насыщенное поглощение, которое определяет рост поглощения с увеличением интенсивности лазерного излучения [56, 68]. Данное явление обусловлено, как известно, тем, что возбужденные состояния характеризуются сечением поглощения, превышающим сечение поглощения из основного состояния. Материалы с обратным насыщенным поглощением являются превосходными кандидатами для использования их в качестве оптических ограничителей для защиты глаз и других приемников излучения от интенсивных лазерных импульсов [69, 70].

В работах [71–73] проведен анализ нелинейно-оптических параметров фуллеренов C₆₀ и C₇₀ в полиимидных пленках и толуоле с использованием импульсов длительностью 35 пс с $\lambda = 1064$ и 532 нм. Значение γ для 0.5 %-ного раствора C₆₀ в толуоле, вычисленное с учетом экспериментальных данных, составило -4×10^{-15} см²/Вт. Нелинейная восприимчивость данного образца была равна 2×10^{-13} ед. СГСЭ на $\lambda = 1064$ нм.

Измерения нелинейного поглощения исследуемых образцов показали, что в пределах точности измерения их относительного пропускания (2 %) данный процесс был явно выражен лишь у раствора C₆₀. Нелинейное поглощение в этом случае могло быть обусловлено обратным насыщенным поглощением в результате возбуждения фуллеренов на вышележащие уровни с большими сечениями поглощения по сравнению с основным уровнем.

Коэффициент нелинейного поглощения составил для 0.5 %-ного раствора C_{60} в толуоле 1.5×10^{-10} см²/Вт ($\lambda = 1064$ нм) [71].

Обратное насыщенное поглощение фуллеренов было продемонстрировано для пленок C_{60} и C_{70} [58], а также растворов фуллеренов [47, 68, 74] на длине волны второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм). В работе [59] были проведены исследования фуллереносодержащих образцов на предмет их использования для оптического ограничения на $\lambda = 1064$ нм. Пропускание кюветы с 0.5 %-ным раствором C_{60} в толуоле не изменялось с ростом интенсивности излучения вплоть до $I = 4 \times 10^{10}$ Вт/см². При превышении этой интенсивности наблюдался спад пропускания кюветы с раствором. В случае раствора C_{70} подобная зависимость не наблюдалась. Таким образом, в работе [59] было показано, что растворы C_{60} могут обладать эффектом оптического ограничения и в ИК области.

Аналогичные исследования нелинейностей фуллереносодержащих структур были проведены и на $\lambda = 532$ нм. В табл.4 представлены некоторые из результатов измерения $\text{Re } \chi^{(3)}$, полученные различными авторами в сходных спектральных условиях. Большое различие в значениях $\text{Re } \chi^{(3)}$ и разница в знаках могут быть обусловлены различными условиями экспериментов (длительность импульсов, интенсивность лазерного излучения и т. д.). К этому можно также отнести влияние нелинейностей самих матриц, содержащих фуллерены (толуол, полимеры, органометаллические соединения). Изменение только лишь энергии излучения ведет к изменению знака $\text{Re } \chi^{(3)}$ для ряда фуллереносодержащих структур [51]. Данное обстоятельство может быть обусловлено влиянием дополнительных нелинейно-оптических процессов (теплого эффекта, эффекта Штарка и т. д.), протекающих наряду с высокочастотным эффектом Керра.

В работе [72] приведены результаты исследования нелинейности пятого порядка в тонких пленках фуллеренов. Было показано, что в диапазоне малых интенсивностей лазерного излучения ($I_0 = 5 \times 10^8$ Вт/см²) процесс

самодефокусировки определяется нелинейностями третьего порядка. Увеличение интенсивности излучения приводит к изменению характера самовоздействия вследствие возрастающего влияния нелинейности более высокого (пятого) порядка. В этих условиях тонкая (60 нм) фуллереновая пленка начинала проявлять самодефокусирующие свойства. Нелинейные показатели преломления, обусловленные процессами третьего и пятого порядков на $\lambda = 532$ нм, составили соответственно 2×10^{-9} см²/Вт и -1.4×10^{-19} см⁴/Вт².

В работе [73] исследовалась генерация третьей гармоники (ГТГ) в пленках, допированных фуллеренами. Ответственная за ГТГ нелинейная восприимчивость полиимидной пленки с 0.5 %-ной концентрацией C_{70} была равна 9×10^{-13} ед. СГСЭ. Наблюдавшееся при этом отклонение зависимости $I_{3\omega}(I_\omega)$ от кубической объяснялось влиянием керровской нелинейности на фазовые соотношения волн накачки и гармоники. Максимальная эффективность преобразования в третью гармонику составила 10^{-6} .

5. Красители

5.1. Полиметиновые красители

Практическое применение красителей в различных задачах лазерной физики требует изучения их разнообразных оптических характеристик [75]. Наряду с этими (уже в значительной степени изученными) параметрами, важной характеристикой подобных сред является их нелинейный отклик на воздействие коротких (пикосекундных и фемтосекундных) световых импульсов. Ранее было показано, что нелинейные восприимчивости ряда молекул органических красителей с сопряженными двойными связями сравнимы с резонансными нелинейными восприимчивостями атомов [76, 77]. Подобные молекулы с двойными сопряженными связями и делокализованными π -электронами крайне перспективны в качестве нелинейно-оптических сред. Отметим, что делокализация π -элект-

Табл.4. Значения и знаки $\text{Re } \chi^{(3)}$ растворов и пленок C_{60} [72].

λ (нм)	Образец	$\text{Re } \chi^{(3)}$ (ед. СГСЭ)	Метод исследования	Длительность импульса	Литература
532	C_{60} /толуол	-1.7×10^{-33}	ВЧСЧ	25 пс	[54]
532	C_{60} /толуол	> 0	<i>z</i> -сканирование	19 пс	[56]
532	C_{60} /толуол	< 0	<i>z</i> -сканирование	70 нс ¹⁾	[56]
532	C_{60} /толуол	< 0 ²⁾	<i>z</i> -сканирование	13 пс	[66]
532	C_{60} /толуол	$+5.8 \times 10^{-12}$	<i>Ez</i> -сканирование	15 нс	[57]
532	C_{60} /толуол	< 0	<i>z</i> -сканирование	30 нс	[55]
< 950	Пленка C_{60} (5.2 мкм)	< 0	<i>z</i> -сканирование	150 фс	[67]
532	C_{60} /толуол	> 0 ³⁾	<i>z</i> -сканирование	23 пс	[68]
520	C_{60} /толуол	$-(3.4 \pm 0.7) \times 10^{-11}$ ⁴⁾	<i>z</i> -сканирование	15 нс	[61]
576	C_{60} /ПММА	< 0	Теневого метод	12 нс	[69]
532	C_{70} /жидкий кристалл	$+4.86 \times 10^{-8}$ см ³ /эрг	Голографическая запись	20 нс, 400 пс	[70]
532	C_{60} /раствор металлоорганики	< 0 ⁵⁾	<i>z</i> -сканирование	8 нс	[63]
532	C_{60} /раствор металлоорганики	> 0 ⁶⁾	<i>z</i> -сканирование	8 нс	[63]
532	C_{60} /толуол	$+(1.9 \pm 0.38) \times 10^{-13}$	<i>z</i> -сканирование	55 пс	[59]
532	Пленка C_{60} (100 нм)	$+(4.8 \pm 0.96) \times 10^{-8}$	<i>z</i> -сканирование	55 пс	[59]

¹⁾ Цуг импульсов длительностью 19 пс (11 импульсов в цуге) с периодом импульсов 7 нс; ²⁾ гиперполяризуемость $\gamma' = \text{Re } \chi^{(3)}/N = -4 \times 10^{-31}$ ед. СГСЭ; ³⁾ $n_2 = 1.9 \times 10^{-12}$ ед. СГСЭ; ⁴⁾ $\gamma = -(9.05 \pm 0.21) \times 10^{-13}$ см²/Вт; ⁵⁾ $W = 20$ мкДж; ⁶⁾ $W = 300$ мкДж; ВЧСЧ – вынужденное четырехволновое смешение частот.

ронов в фуллеренах также является причиной большой нелинейной восприимчивости последних [78, 79].

Синхронизаторы мод на основе красителей полиметинового ряда [80], используемые наиболее часто для задач подобного рода, со временем претерпевают необратимые изменения, что сказывается, в частности, на изменении их нелинейно-оптических параметров (например, интенсивности насыщения и коэффициента нелинейного поглощения).

В работе [81] представлен анализ нелинейно-оптических характеристик полиметиновых красителей различной ионности: катионных (красители 1–6), анионного (7) и нейтрального (8), с использованием методики *z*-сканирования этих сред в поле пикосекундных импульсов. Нумерация красителей соответствует классификации, приведенной в [80]. В экспериментах по *z*-сканированию использовался пикосекундный Nd : YAG-лазер ($\lambda = 1064$ нм, $W = 2$ мДж, $t = 55$ пс) с частотой следования импульсов 2 Гц. Было проведено *z*-сканирование растворов красителей в схеме с открытой диафрагмой, при этом β для раствора красителя 2 (концентрация $C = 2.5 \times 10^{-3}$ моль/л) составило 3×10^{-13} см/Вт. Отметим, что ранее проведенные расчеты показали, что некоторые из красителей (тетрацен, паратерфенил, пентацен) обладают значительными керровскими нелинейностями [82].

Аналогичные измерения были выполнены для всех красителей. Их нелинейные показатели преломления приведены в табл.5. Здесь же представлены результаты измерения коэффициента β для ряда растворов красителей и их концентрации. Видно, что, обладая довольно низкими нелинейными показателями преломления (при данной концентрации растворов), некоторые из этих сред имеют заметное нелинейное поглощение. Причиной подобного поглощения могут быть как обратное насыщенное поглощение, так и двухфотонное поглощение. Результаты исследования красителя 7 показывают, что, в отличие от остальных красителей, нелинейно-оптические эффекты в нем не наблюдались (данные для красителя 7 в табл.5 не приведены).

В ряду полиметиновых красителей определенный интерес представляет краситель 5. Данный краситель известен также под номером 2696у. Наблюдавшаяся ранее [83] эффективная генерация в широком диапазоне спектра этого красителя ($\lambda = 1150$ нм, $\Delta\lambda = 80$ нм), внедренного как в полиуретановые матрицы, так и в спиртовые растворы, и накачиваемого излучением с $\lambda = 1064$ нм, делает перспективным его использование в качестве не только насыщающегося поглотителя для режима пассивной синхронизации мод, но и лазерной среды, в которой

возможна генерация сверхкоротких импульсов вследствие большой ширины спектра когерентного ИК излучения.

Результаты измерения насыщенного поглощения в спиртовом растворе красителя 5 при различных интенсивностях излучения с использованием схемы с открытой диафрагмой показаны на рис.6 в виде зависимостей от *z* нормированного пропускания раствора красителя 5 в этаноле для различных интенсивностей лазерного излучения. При малых интенсивностях наблюдается характерное для насыщающихся поглотителей увеличение нормированного пропускания с ростом интенсивности. При последующем увеличении интенсивности происходило насыщение поглощения, огибающая зависимости $T(z)$ становилась шире, и при дальнейшем росте интенсивности начинало сказываться нелинейное поглощение, обусловленное многофотонным поглощением либо обратным насыщенным поглощением и проявлявшееся в снижении максимального значения нормированного пропускания. Из приведенных зависимостей можно определить области интенсивностей, при которых выполняются условия максимального просветления красителя и в то же время не сказывается влияние других нелинейно-оптических процессов, в частности нелинейного поглощения.

Для тривиального случая линейной зависимости от интенсивности коэффициент поглощения α может быть представлен в виде соотношения (11), где коэффициент нелинейного поглощения может принимать, в частности, отрицательное значение в случае насыщенного поглощения.

Существует еще ряд моделей, описывающих процесс насыщенного поглощения. Для двухуровневой системы с неоднородным уширением уравнение, описывающее процесс насыщения, может быть представлено в следующем виде [84]:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{(1 + I/I_s)^{0.5}} \tag{18}$$

Здесь I и I_s – соответственно интенсивность лазерного излучения и интенсивность насыщения. Другая модель («кинетическая») используется в случае истощения концентрации основного состояния и описывается соотношением [85]

Табл.5. Нелинейно-оптические параметры полиметиновых красителей [81].

Номер красителя	C (10^{-3} моль/л)	γ (10^{-16} см ² /Вт)	β (10^{-13} см/Вт)	I_s (Вт/см ²)
1	2.8	2.6	2.3	–
2	2.5	5.6	3.0	–
3	2	4.5	1.7	–
4	2	–	–	4×10^8
5	1.3	–	–	3.4×10^6
6	1.6	65	–	–
8	4.5	2.7	–	–

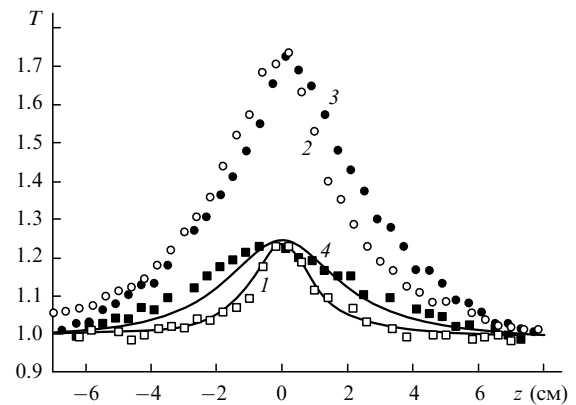


Рис.6. Зависимости от *z* нормированного пропускания раствора красителя 5 в схеме с открытой диафрагмой для интенсивности излучения в фокальной плоскости 1.2×10^7 (1), 4.8×10^7 (2), 1.5×10^8 (3) и 1.2×10^9 Вт/см² (4). Сплошные кривые – теоретический расчет для минимальной (1) и максимальной (4) интенсивностей лазерного излучения [81], точки – эксперимент.

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 + I/I_s} \quad (19)$$

Еще одна модель («трехуровневая»), описываемая уравнением

$$\alpha = \alpha_0 \frac{1}{1 + (I/I_s)^{0.5}}, \quad (20)$$

применялась для анализа процесса насыщенного поглощения в [86].

В наибольшей степени экспериментальная зависимость от интенсивности насыщенного поглощения раствора красителя 5 согласуется с трехуровневой моделью (при малых интенсивностях) и двухуровневой моделью с неоднородным уширением (при больших интенсивностях).

5.2. Пары органических красителей

Впервые нелинейно-оптические свойства паров органических соединений исследовались в парах бензола (C_6H_6) [87], где осуществлялось преобразование излучения в вакуумную УФ область, а также в парах ацетилена (C_2H_2), где была реализована ГТГ излучения лазера на красителе [88] в УФ диапазоне. В ряде работ [89, 90] были изучены нелинейно-оптические характеристики паров органических красителей и предложены различные схемы преобразования частоты лазерного излучения.

Анализ процессов преобразования частоты ИК излучения пикосекундной длительности в излучение УФ диапазона при ГТГ в парах органических красителей приведен в [91]. Для расчетов дипольных моментов и нелинейных восприимчивостей паров органических красителей использовалась модель свободного электрона. Несмотря на то что данная модель [92] является упрощенной, она дает возможность достаточно точно рассчитать основные оптические и нелинейно-оптические спектральные характеристики систем с сопряженными двойными связями [93].

При исследовании процесса ГТГ лазерного излучения в парах органических красителей в качестве модельного объекта был выбран нафталин ($C_{10}H_8$). Отметим, что выбор нафталина был обусловлен тем, что уже при относительно небольших температурах ($\sim 200^\circ C$), пары этого соединения имеют достаточно высокую концентрацию, что необходимо для достижения условия синхронного взаимодействия волн накачки и гармоники. С использованием результатов расчетов уровней энергии, частот и дипольных моментов переходов для нафталина, а также соотношений, приведенных в [93], была вычислена нелинейная восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}(3\omega)$ одиночной молекулы (для ГТГ излучения Nd:YAG-лазера, процесс $\omega + \omega + \omega = 3\omega$), которая составила 0.42×10^{-34} ед. СГСЭ.

ГТГ в изотропных средах может реализоваться не только по каналу $\omega + \omega + \omega = 3\omega$, но и по каналу $\omega + \omega + \omega - \omega = 3\omega$. Для последнего канала по аналогичной методике была рассчитана нелинейная восприимчивость пятого порядка $\chi^{(5)}(3\omega)$, которая оказалась равной 1.3×10^{-46} ед. СГСЭ.

В работе [91] в качестве источника излучения использовался Nd:YAG-лазер, генерирующий пуг пикосекундных импульсов. Выходные характеристики лазерного излучения были следующими: энергия пуга пикосекундных импульсов 5 мДж, длительность импульсов 35 пс. Излу-

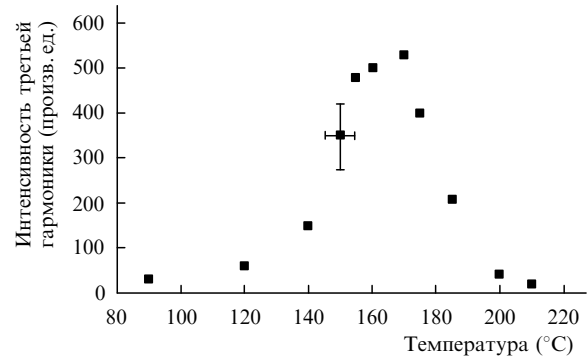


Рис.7. Зависимость интенсивности третьей гармоники от температуры паров нафталина [91].

чение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см в центр кюветы с парами нафталина. Кювета нагревалась до $220^\circ C$, что позволяло достигать концентрации нафталина $\sim 10^{18}$ см $^{-3}$. Излучение накачки и излучение третьей гармоники ($\lambda = 354.7$ нм) выводились через выходное кварцевое окно и направлялись в спектрограф.

На рис.7 приведена зависимость интенсивности третьей гармоники от температуры паров нафталина. Максимальная интенсивность преобразованного излучения наблюдалась при температуре $170^\circ C$. Максимальная измеренная эффективность преобразования в третью гармонику в парах нафталина составила 10^{-8} . Подобная зависимость характерна для режима генерации нечетных гармоник в условиях тонкой фокусировки ($b \ll L$, где $b = 8$ мм – конфокальный параметр сфокусированного излучения, $L = 180$ мм – длина нелинейной среды) для изотропной нелинейной среды, обладающей аномальной дисперсией, а также для режима генерации разностной частоты без учета знака дисперсии среды.

Процесс ГТГ в парах нафталина, как отмечалось выше, может идти по двум каналам: прямому четырехфотонному ($\omega + \omega + \omega = 3\omega$) и шестифотонному каналу генерации разностной частоты ($\omega + \omega + \omega + \omega - \omega = 3\omega$). Необходимым условием синхронной ГТГ по первому каналу в случае тонкой фокусировки преобразуемого излучения в нелинейную среду является попадание длины волны излучения гармоники в область аномальной дисперсии (т. е. выполнение условия $k_3 - 3k_1 < 0$, где k_3 и k_1 – волновые числа излучения гармоники и накачки). Только в этом случае дополнительный фазовый сдвиг, обусловленный прохождением излучения через область фокусировки, компенсируется дисперсией нелинейной среды, и при этом создаются условия для синхронного взаимодействия волн накачки и гармоники. Анализ однофотонного поглощения паров нафталина показывает, что вблизи длины волны ГТГ (354.7 нм) в спектре отсутствуют линии и полосы поглощения [94]. В данном диапазоне нафталин обладает нормальной дисперсией. Поэтому условие синхронного взаимодействия волн по каналу $\omega + \omega + \omega = 3\omega$ для паров нафталина при умеренных интенсивностях Nd:YAG-лазера, когда влияния оптического эффекта Керра недостаточно для изменения знака дисперсии, не выполняется.

Иная картина и условия генерации наблюдаются для ГТГ по второму каналу. Для протекания процесса $\omega + \omega + \omega - \omega = 3\omega$ уже не требуется наличия области отрицательной дисперсии, поскольку генерация разностной частоты может осуществляться в синхронном ре-

жиме в средах с различным знаком дисперсии [16, 95]. Таким образом, в данном случае наиболее вероятным является процесс пятого порядка. Его нелинейная восприимчивость $\chi^{(5)}$, так же как и $\chi^{(3)}$, будет определяться присутствием линий с большими силами осцилляторов вблизи четырехфотонного резонанса. Аналогичный процесс генерации разностной частоты в парах нафталина на длине волны второй гармоники излучения Nd:YAG-лазера исследовался ранее при четырехфотонном взаимодействии ($2\omega + 2\omega - \omega = 3\omega$) [90].

6. Металлы

6.1. Органометаллические структуры

Внедрение металлов в структуру полимеров ведет к изменению как оптических, так и нелинейно-оптических характеристик [96, 97] этих композитных материалов. В [96] были исследованы металлокомплексы полимеров на предмет их использования для оптического переключения, а также оптического ограничения в поле наносекундных импульсов. В [97] исследованы порфириновые полимеры, допированные цинком, на предмет их использования для оптического ограничения. Показаны значительные ограничивающие свойства последних на $\lambda = 532$ нм для лазерных импульсов длительностью $t = 500$ пс. Отметим, что исследования процессов оптического ограничения в полимерных металлокомплексах проводились в основном в видимом диапазоне спектра.

В работе [98] представлены результаты измерения нелинейно-оптических характеристик полимеров на основе поливинилпирролидона (ПВП), допированных различными металлами. ПВП обладает привлекательным свойством – при инъекции в него различных молекул и атомов не происходит заметных потерь его хороших оптических свойств (в частности, малого рассеяния). Отметим, что ПВП может служить также стабилизирующим реагентом для наноструктур типа металлокластеров, что делает его привлекательным с точки зрения создания стабильных суспензий, используемых в нелинейно-оптических исследованиях [99].

В качестве исследуемых образцов использовались водные растворы ПВП, допированные кобальтом с различной концентрацией (2 %, 5.3 %, 6.2 % и 13.5 %), а также железом (4.25 %) и цинком (0.85 %). Один грамм металлополимера растворялся в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Растворы помещались в кюветы толщиной 1 мм (в экспериментах по z -сканированию) и 2 мм (в экспериментах по ГТГ). На рис.8,а представлен ряд зависимостей от z нормированного пропускания исследованных органометаллических полимеров с различной концентрацией кобальта для $\lambda = 1064$ нм. Аналогичная серия экспериментов была проведена и для $\lambda = 532$ нм (рис.8,б). Отметим постоянство знака нелинейностей для двух рассматриваемых длин волн. Из приведенных результатов видно заметное увеличение пропускания с ростом концентрации кобальта. Данное обстоятельство связано с усилением дефокусирующего воздействия при увеличении концентрации S_0 . Исследования, проводимые в кювете с чистой водой, а также с чистым ПВП (без примеси кобальта), не выявили характерной нелинейной зависимости $T(z)$.

Исследования нелинейного поглощения в схеме с открытой диафрагмой показали, что оно проявлялось для всех исследуемых образцов на $\lambda = 532$ нм. Коэффициент

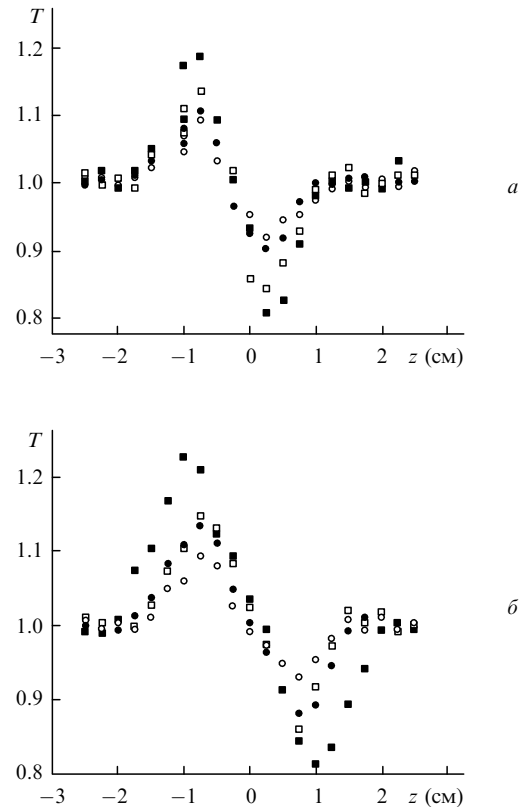


Рис.8. Зависимости нормированного пропускания растворов ПВП с концентрацией кобальта 2 % (○), 5.3 % (●), 6.2 % (□) и 13.5 % (■) [98] в схеме с ограничивающей диафрагмой при использовании излучения с $\lambda = 1064$ (а) и 532 нм (б).

нелинейного поглощения раствора ПВП с концентрацией кобальта 13.5 % составил 9.4×10^{-10} см/Вт. На $\lambda = 1064$ нм заметного нелинейного поглощения обнаружено не было, несмотря на использование излучения с большой интенсивностью. Уменьшение пропускания на $\lambda = 532$ нм было обусловлено обратным насыщенным поглощением, которое проявляется во многих подобных органометаллических и полимерных структурах в видимом спектральном диапазоне [100–102]. В [101] исследовалось нелинейное поглощение в металлокомплексах порфиринов и было показано, что на $\lambda = 532$ и 600 нм (в поле как пикосекундных, так и наносекундных импульсов) нелинейное поглощение было обусловлено обратным насыщенным поглощением. Отсутствие нелинейного поглощения, в частности двухфотонного, на $\lambda = 1064$ нм, по-видимому, связано с тем, что резонансная линия растворов металлокомплексов находится за пределами двухфотонного перехода на рассматриваемой длине волны.

В табл.6 приведены значения нелинейных показателей преломления, керровских нелинейных восприимчивостей и коэффициентов нелинейного поглощения для исследуемых растворов органометаллических полимеров, измеренные в работе [98].

Одним из механизмов, характеризующихся высокой эффективностью нелинейного поглощения, является, как уже отмечалось, обратное насыщенное поглощение. Для описания данного типа поглощения успешно использовалась так называемая пятиуровневая модель [103]. Для наличия подобного поглощения в среде необходимо, чтобы последняя удовлетворяла следующим критериям. Во-первых, материал должен иметь сечение поглощения с

Табл.6. Нелинейно-оптические показатели преломления, коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейно-оптические восприимчивости растворов Со в ПВП [98].

Вещество	λ (нм)	γ (10^{-15} см ² /Вт)	β (10^{-10} см/Вт)	$\chi^{(3)}$ (10^{-14} ед. СГСЭ)
ПВП (2% Со)	1064	-0.9	-	-6.87
ПВП (5.3% Со)	1064	-1.4	-	-11
ПВП (6.2% Со)	1064	-1.8	-	-13.8
ПВП (13.5% Со)	1064	-2.6	-	-19.7
ПВП (2% Со)	532	-1.6	2.1	-11.8
ПВП (5.3% Со)	532	-3.4	4.2	-26.5
ПВП (6.2% Со)	532	-4.6	6.1	-35.9
ПВП (13.5% Со)	532	-6	9.4	-47

возбужденного уровня, превышающее сечение поглощения из основного состояния. Во-вторых, время жизни возбужденного состояния должно быть достаточно большим (по сравнению с длительностью импульсов возбуждаемого излучения). В последнее время был найден ряд органометаллических материалов, удовлетворяющих данным критериям: металлопорфирины [101, 104], металлополиены [105], металлофталоцианы [100]. Вполне естественно было бы ожидать и наличия обратного насыщенного поглощения в исследуемых нами структурах (наряду с другими возможными механизмами оптического ограничения).

В работе [106] исследовался процесс оптического ограничения в металлокомплексах ПВП на $\lambda = 1064$ и 532 нм. Несмотря на отсутствие нелинейного поглощения в ИК области, металлокомплексы ПВП, как было показано выше, обладают достаточно выраженными дефокусирующими свойствами. Данное обстоятельство позволяло рассчитывать на использование самовоздействия (в данном случае самодефокусировки) для проявления процесса оптического ограничения в ИК области.

На рис.9 представлены зависимости нормированного пропускания растворов ПВП с различными концентрациями кобальта от интенсивности падающего излучения с $\lambda = 1064$ нм, полученными при использовании схемы с ограничивающей диафрагмой. В данном случае кюветы с растворами находились в области наименьшего пропускания, т.е. в области провала в зависимости $T(z)$ (см. рис.8).

Другая ситуация наблюдалась для $\lambda = 532$ нм (рис.9). В этом случае оптическое ограничение было обусловлено как процессами самодефокусировки (игравшими решающую роль для ИК излучения), так и (в большей степени) нелинейным поглощением. Нелинейное поглощение могло быть обусловлено влиянием как двухфотонного поглощения, так и обратного насыщенного поглощения (при больших интенсивностях). Отсутствие данных по спектральным характеристикам и временам жизни возбужденных синглетных и триплетных состояний исследованных металлокомплексов не позволяет сделать выводы о вкладе каждого из этих двух процессов. Теорети-

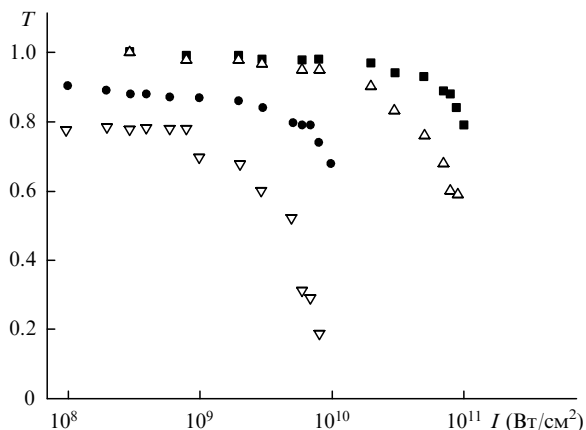


Рис.9. Нормированное пропускание как функция интенсивности излучения на длинах волн 1064 (■, △) и 532 нм (●, ▽) при концентрации кобальта в ПВП 2% (■, ●) и 13.5% (△, ▽) [106].

ческие кривые, построенные с учетом влияния только лишь двухфотонного поглощения, имеют некоторое расхождение с экспериментальными данными (рис.9). Экспериментальные кривые показывают наличие более полного оптического ограничения по сравнению с теоретическими оценками. Данное обстоятельство связано с дополнительным влиянием как обратного насыщенного поглощения, так и самодефокусировки.

В работе [107] представлены результаты исследования нелинейно-оптических параметров растворов ПВП, допированных железом и цинком, с использованием метода ГТГ излучения пикосекундного Nd:YAG-лазера ($t = 35$ пс, $W = 1$ мДж, $\lambda = 1064$ нм). Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 25 см в кварцевые кюветы с растворами металлополимеров. Преобразованное излучение ($\lambda = 354.7$ нм) отфильтровывалось от излучения накачки и направлялось в дифракционный спектрограф. В качестве исследуемых образцов использовались водные растворы полимера ПВП, допированные железом (4.25%) и цинком (0.85%).

На рис.10 приведена зависимость интенсивности третьей гармоники от интенсивности излучения накачки для раствора ПВП с железом (ПВП:Fe). Тангенс угла наклона зависимости $I_{3\omega}(I_0)$ составил 2.85 во всем интервале исследованных интенсивностей, что было близко к теоретически ожидаемому результату. Аналогичная за-

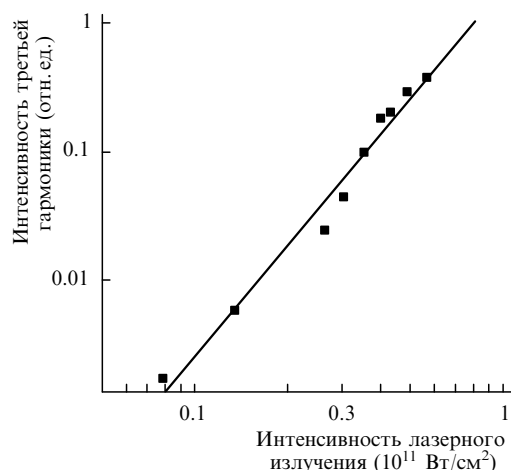


Рис.10. Зависимость интенсивности третьей гармоники от интенсивности лазерного излучения для ПВП:Fe [107].

висимость была получена также и для раствора ПВП с цинком (ПВП: Zn). Максимальные эффективности преобразования накачки для растворов ПВП, допированных цинком и железом, составили соответственно 8×10^{-7} и 5×10^{-7} .

Нелинейная восприимчивость, ответственная за ГТГ, определяется выражением [108]

$$|\chi^{(3)}|^2 = \frac{\lambda_1^2 n_3 n_1^3 c^2 \eta}{256 \sqrt{3} (\ln^3 2) \pi^5 L^2 I_\omega^2} \left[\frac{\sin(\Delta k L / 2)}{\Delta k L / 2} \right]^{-2}, \quad (21)$$

где λ_1 и I_ω – длина волны и интенсивность основного излучения; n_1 и n_3 – показатели преломления среды на длинах волн излучения накачки и гармоники; η – эффективность преобразования; $\Delta k = 6\pi(n_3 - n_1)/\lambda_1$ – разность волновых чисел излучения гармоники и накачки. Нелинейные восприимчивости ПВП: Zn и ПВП: Fe, определенные из выражения (21), составили соответственно 5×10^{-13} и 3×10^{-13} ед. СГСЭ.

6.2. Коллоидные растворы металлов

Коллоидные растворы металлов обладают высокими нелинейно-оптическими коэффициентами и быстрым откликом [109, 110], особенно в диапазоне частот, соответствующем их поверхностным плазмонным резонансам. Большинство нелинейно-оптических исследований коллоидных растворов металлов было проведено ранее с использованием методики вырожденного четырехфотонного смещения. Уже в первых экспериментах [111] по обращению волнового фронта в коллоидном золоте и серебре было показано значительное увеличение коэффициента отражения обращенной волны вблизи поверхностного плазмонного резонанса. На основе анализа проведенных исследований был выявлен ряд перспективных коллоидных растворов металлов, которые могут быть использованы в схемах оптического ограничения.

Авторы работы [112] установили связь между ассоциатами малых частиц в гидрозолях благородных металлов и наличием у последних фрактальных свойств. Как показали исследования [110, 113], коллоидные растворы меди обладают значительным нелинейным показателем преломления. Аналогичные результаты были продемонстрированы и для растворов серебра [109, 114] и золота [115, 116]. Нелинейная восприимчивость гидрозолей серебра и золота исследовалась в работах [109, 115]. Было показано, что она варьировалась в интервале 10^{-11} – 10^{-13} ед. СГСЭ (для коллоидного золота) в зависимости от объемной доли частиц металла в растворителе. В то же время нелинейные восприимчивости самих металлических частиц серебра и золота составляли соответственно $(1 - 5) \times 10^{-8}$ и $(2 - 4) \times 10^{-9}$ ед. СГСЭ.

В работе [116] исследовались нелинейно-оптические параметры коллоидных растворов ряда металлов (серебра, золота, меди и платины), приготовленных химическим методом. Оптические спектры поглощения этих растворов претерпевали изменение в результате облучения пикосекундными лазерными импульсами. Оптический спектр поглощения золота до облучения имел максимум на $\lambda = 525$ нм, что соответствовало ранее опубликованным данным [117]. Однако частота поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц золота после облучения излучением с $\lambda = 1064$ нм смещалась в длинноволновую область спектра (525–550 нм). Данный сдвиг был обусловлен агрегацией частиц золота под действием

излучения. Подобная картина наблюдалась и в некоторых других водных растворах металлов, в частности серебра.

Коллоидные частицы серебра являются классическими объектами при изучении оптических явлений в ультрадисперсных металлических системах. ППР гидрозолей серебра (410–420 нм [118]) обуславливает вид их оптических спектров. Агрегация под действием облучения, наблюдавшаяся ранее в коллоидных растворах серебра [119], приводила как к сдвигу частоты ППР, так и к соответствующему изменению ряда нелинейно-оптических характеристик. В работе [116] появление длинноволнового крыла в спектре поглощения гидрозоля серебра объяснялось агрегацией частиц во фрактальные кластеры, сопровождающейся частотным сдвигом собственных оптических резонансов частиц из-за диполь-дипольного взаимодействия светоиндуцированных дипольных моментов каждой частицы с дипольными моментами частиц из ее ближайшего окружения.

Коллоидные металлические системы исследовались во многих работах на предмет роста агрегатов под действием излучения [118, 120], когда по изменению спектра поглощения растворов судят об изменении размеров агрегатов. Резкое увеличение скорости агрегации под действием оптического излучения наблюдалось в ряде работ [118, 119]. В настоящей же работе в качестве механизма фотоагрегации был предложен фотоэффект, вызывающий образование разнополярно заряженных частиц вследствие взаимного обмена электрическими зарядами фотоэмиссионного происхождения между частицами разных размеров через проводящую среду. В работе [116] у всех исследованных коллоидных растворов, за исключением раствора золота, нелинейный показатель преломления на $\lambda = 1064$ нм имел положительный знак. Эта картина сохранялась и в случае использования в качестве источника излучения второй гармоники лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм) для всех растворов за исключением раствора меди, в котором наблюдалось изменение знака γ . Анализ нелинейного поглощения исследуемых растворов показал, что данный процесс был явно выражен лишь у коллоидного раствора золота. Нелинейное поглощение в этом случае могло быть обусловлено обратным насыщенным поглощением в результате возбуждения агрегатов на вышележащие уровни с большими сечениями поглощения по сравнению с основным уровнем.

6.3. Твердые диэлектрические матрицы, допированные металлами

Композитные материалы на основе твердых диэлектрических матриц, допированных металлическими наночастицами, стали вызывать интерес более двух десятилетий назад [121]. Исследования подобных материалов продолжают пользоваться повышенным вниманием и в настоящее время [122–125] из-за перспектив их использования в быстродействующих оптических системах переключения и оптических ограничителях. В работах [126–129] исследовались нелинейно-оптические свойства наночастиц меди и серебра, внедренных в стеклянные матрицы, с использованием излучения различных спектральных диапазонов (УФ, видимого и ИК). Применялись кварцевые стекла (SG), содержащие 100 % SiO₂, а также кварцевое стекло SLSG, содержащее 70 % SiO₂, 20 % Na₂O и 10 % CaO. Эти стекла облучались потоками ионов Ag⁺ и Cu⁺ с энергией 60 кэВ и дозами 4×10^{16} и $8 \times$

10^{16} ион./см². Глубина проникновения металлических наночастиц была равна 60 нм. Средние размеры наночастиц Cu, измеренные методом рентгеновской рефлектометрии, составили от 3 до 5 нм. Образцы, допированные серебром, характеризовались более широким разбросом размеров наночастиц (от 2 до 18 нм). Формирование металлических наночастиц было также подтверждено появлением характерных линий поглощения в диапазонах 400–450 нм (для стекол, допированных серебром) и 550–600 нм (для стекол, допированных медью), соответствующих частотам ППП наночастиц серебра и меди.

В работах [126–129] для анализа нелинейностей указанных образцов в различных спектральных диапазонах использовалось излучение Nd:YAG-лазера и его второй и третьей гармоник. Характеристики излучения Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм) были следующими: $t = 55$ пс, $W = 1$ мДж, частота следования импульсов 2 Гц. В образцах SG:Cu и SLSG:Cu проявлялись процессы самодефокусировки и самофокусировки соответственно, и тем самым демонстрировалась важность роли матрицы в протекании нелинейно-оптического процесса. Значения γ для SLSG и SLSG:Cu составили соответственно 2.3×10^{-16} и 1×10^{-10} см²/Вт. Значения β для SLSG:Cu и SG:Cu ($\lambda = 1064$ нм) были равны соответственно 3.4×10^{-6} и 9×10^{-6} см/Вт. Нелинейная восприимчивость SG:Cu составляла 2.4×10^{-8} ед. СГСЭ [126].

Самофокусировка на $\lambda = 1064$ нм наблюдалась для обоих образцов, содержащих серебро. Соединения, содержащие наночастицы серебра, как и в случае наночастиц меди, характеризовались различным положением ППП в зависимости от типа матрицы. ППП SG:Ag и SLSG:Ag были расположены соответственно в области 415 и 440 нм.

На рис.11,а показаны зависимости от z нормированного пропускания SG:Ag и SLSG:Ag, полученные в схеме с открытой диафрагмой при использовании излучения с $\lambda = 532$ нм и интенсивностью 2.5×10^9 Вт/см². Пропускание образцов увеличивалось с ростом интенсивности лазерного излучения вследствие насыщенного поглощения. Соответствие теоретических кривых экспериментальным данным достигалось для коэффициентов нелинейного поглощения SLSG:Ag и SG:Ag, равных -6.7×10^{-5} и -3.6×10^{-5} см/Вт.

Вид зависимости от z нормированного пропускания SG:Cu для этой области спектра, представленной на рис.11,б, может быть обусловлен конкуренцией насыщенного поглощения и обратного насыщенного поглощения. В этом случае коэффициент нелинейного поглощения, ответственный за последний процесс, был равен 6×10^{-6} см/Вт. В работе [128] исследовались нелинейные показатели преломления и действительные части нелинейных восприимчивостей образцов, содержавших наночастицы серебра, которые составили на $\lambda = 532$ нм соответственно -4.1×10^{-10} см²/Вт и -2.4×10^{-8} ед. СГСЭ для SLSG:Ag и -6.2×10^{-10} см²/Вт и -3.5×10^{-8} ед. СГСЭ для SG:Ag.

Нелинейно-оптические исследования наночастиц металлов ранее выполнялись в основном в видимом и ближнем ИК диапазонах. Однако подобные структуры могут обладать интересными нелинейно-оптическими свойствами в УФ диапазоне спектра [128]. Параметры излучения третьей гармоники Nd:YAG-лазера, использовавшегося в работе [129] для исследования наночастиц серебра и меди, допированных в различные стеклянные матри-

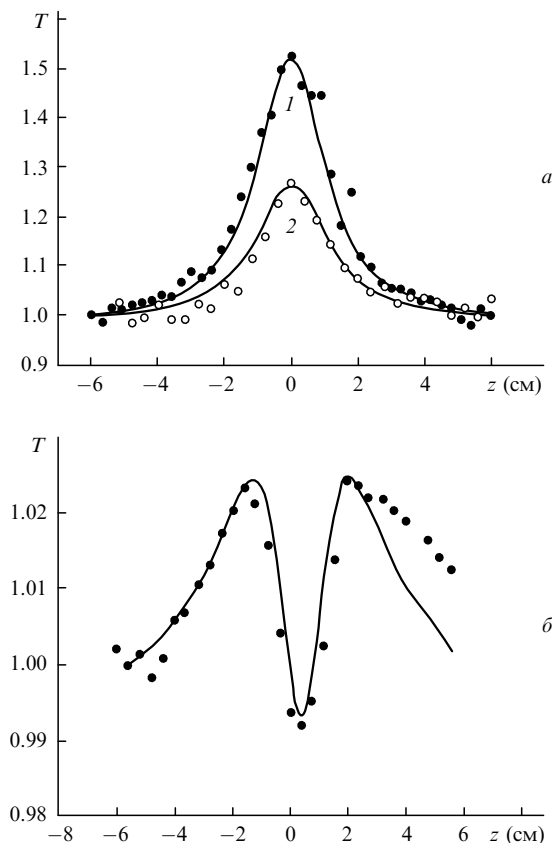


Рис.11. Зависимости от z нормированного пропускания SLSG:Ag (1) и SG:Ag (2) (а), а также SG:Cu (б) в схеме с открытой диафрагмой для $\lambda = 532$ нм. Сплошные кривые – теоретический расчет [127], точки – эксперимент.

цы, были следующими: $t = 55$ пс, $W = 0.1$ мДж, $\lambda = 354.7$ нм. Зависимость от z нормированного пропускания в схеме с ограничивающей диафрагмой показала, что SG:Ag характеризуется отрицательными значениями нелинейного показателя преломления и насыщенного поглощения ($\gamma = -7.6 \times 10^{-10}$ см²/Вт и $\beta = -1.4 \times 10^{-5}$ см/Вт). Аналогичные измерения для образца SG:Cu дали следующие значения нелинейно-оптических параметров: $\gamma = -1.7 \times 10^{-10}$ см²/Вт и $\beta = -6.7 \times 10^{-6}$ см/Вт.

7. Полупроводники

7.1. Халькогенидные пленки

Большие нелинейности, высокая прозрачность в ИК диапазоне и возможность легкой обработки аморфных халькогенидных структур послужили причиной интенсивных исследований нелинейной рефракции и нелинейного поглощения в этих структурах [130–132]. Нелинейные показатели преломления и коэффициенты нелинейного поглощения ряда халькогенидных стекол исследовались в [133, 134]. Данные среды обладают ярко выраженной спектральной зависимостью нелинейно-оптических параметров. Так, если для излучения с $\lambda = 633$ нм нелинейный показатель преломления и коэффициент нелинейного поглощения As₂S₃ равны 7.6×10^{-5} см²/Вт и 1.6 см/Вт [135], то для ИК области спектра эти величины составили соответственно 5.7×10^{-14} см²/Вт и 2.6×10^{-10} см/Вт [136] ($\lambda = 1064$ нм), а также 1.7×10^{-14} см²/Вт ($\lambda = 1319$ нм).

В последнее время наблюдается повышенный интерес

к подобным структурам, выполненным в виде тонких пленок. На характеристики этих структур влияют как различные условия их роста, так и внешние факторы. Так, влияние облучения на оптические свойства тонких пленок аморфного As_2S_3 исследовалось в [138].

В работе [139] приведены результаты исследования влияния нелинейного преломления и нелинейного поглощения ряда халькогенидных пленок на оптическое ограничение лазерного излучения пикосекундной длительности в этих структурах. В качестве образцов исследовались халькогенидные пленки As_2S_3 , $As_{20}S_{80}$, $2As_2S_3/As_2Se_3$ и $3As_2S_3/As_2Se_3$. Пленки напылялись на поверхность стеклянных пластин БК-7 путем испарения в вакууме размельченных составляющих халькогенидных стекол (As_2S_3 , $As_{20}S_{80}$, As_2Se_3). Аморфные многослойные пленки $2As_2S_3/As_2Se_3$ и $3As_2S_3/As_2Se_3$ готовились путем поочередного испарения As_2S_3 и As_2Se_3 . Отношения толщин монослоев данных пленок составили 20 нм : 10 нм (для $2As_2S_3/As_2Se_3$) и 30 нм : 10 нм (для $3As_2S_3/As_2Se_3$). Толщина всех пленок была равна 10 мкм. Данные пленки были исследованы на длинах волн генерации пикосекундного Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм) и его второй гармоники ($\lambda = 532$ нм).

Из проведенных с помощью z -сканирования исследований следовало, что нелинейный показатель преломления пленок $2As_2S_3/As_2Se_3$ и $3As_2S_3/As_2Se_3$ имеет отрицательное значение, что приводит к самодефокусировке в этих средах, в то время как этот параметр у халькогенидных пленок As_2S_3 и $As_{20}S_{80}$ имеет положительное значение, и в них протекают процессы самофокусировки. При малых интенсивностях лазерного излучения нелинейность третьего порядка была обусловлена нелинейной рефракцией, вызываемой связанными электронами [140]. При больших интенсивностях становилось заметным влияние нелинейной рефракции, обусловленной свободными носителями, генерируемыми в процессе двухфотонного поглощения. Авторы работы [141] выдвинули предположение о влиянии нелинейности пятого порядка, соответствующей отрицательной нелинейной добавке к показателю преломления. Поэтому для определения нелинейного коэффициента преломления в работе [139] использовались интенсивности лазерного излучения, при которых влияние нелинейного поглощения было незначительным. В частности, для определения γ использовалась интенсивность $I = 2 \times 10^8$ Вт/см², при которой изменение показателя преломления было обусловлено только нелинейностью третьего порядка. Отсутствие влияния свободных носителей заряда на изменение показателя преломления косвенно подтверждалось симметричностью зависимости $T(z)$ в схеме с ограничивающей диафрагмой (для всех пленок, за исключением $As_{20}S_{80}$).

В работе [139] показано, что γ ряда халькогенидных пленок имеет довольно большие значения. Так, нелинейный показатель преломления пленки $As_{20}S_{80}$ составил 5×10^{-11} см²/Вт на $\lambda = 532$ нм. Наибольшее γ наблюдалось у пленки $2As_2S_3/As_2Se_3$ (-1×10^{-10} см²/Вт на $\lambda = 1064$ нм). Исследования двухфотонного поглощения в полупроводниковых структурах показали его наличие во всех рассматриваемых образцах. Измеренные значения β халькогенидных пленок $As_{20}S_{80}$ ($\beta = 3 \times 10^{-6}$ см/Вт, $\lambda = 532$ нм) и $3As_2S_3/As_2Se_3$ ($\beta = 10^{-7}$ см/Вт, $\lambda = 1064$ нм) свидетельствуют о том, что тонкие пленки халькогенидов обладают также и большими коэффициентами нелинейного поглощения.

Анализ результатов исследования нелинейного показателя преломления пленки As_2S_3 показывает, что при использовавшихся интенсивностях он имеет (как и следовало ожидать) тот же знак, что и γ объемной структуры. Данное совпадение соответствует также модели, вытекающей из анализа соотношений Крамерса – Кронига, из которой следует, что положительный знак нелинейного показателя преломления должен наблюдаться у полупроводников, для которых выполняется соотношение $h\omega/E_g < 0.69$ [142]. Здесь E_g – ширина запрещенной зоны. Значения E_g для As_2S_3 составляет 2.37 эВ, а соответствующее значение $h\omega/E_g$ в этой среде для $\lambda = 1064$ нм равно 0.49.

Иная ситуация наблюдалась для пленки $As_{20}S_{80}$. Значение E_g для нее равно 2.5 эВ. Параметр $h\omega/E_g$ в этом случае для $\lambda = 532$ нм равен 0.93, и, следовательно, среда должна обладать самодефокусирующими свойствами. Экспериментальные же результаты показывают, что γ этой пленки имеет положительный знак.

Аналогичная ситуация наблюдалась и для многослойных пленок $2As_2S_3/As_2Se_3$ и $3As_2S_3/As_2Se_3$. Рассчитанные ширины запрещенных зон многокомпонентных пленок $2As_2S_8/As_2Se_3$ и $3As_2S_8/As_2Se_3$ (с учетом экстраполяции данных работы [143]) составили 1.97 и 1.99 эВ. При этих значениях E_g и соответствующих им значениях параметра $h\omega/E_g$, равных 0.59 для $2As_2S_3/As_2Se_3$ и 0.58 для $3As_2S_3/As_2Se_3$, данные пленки должны еще обладать самофокусирующими свойствами ($\gamma > 0$) на $\lambda = 1064$ нм. Однако экспериментальные результаты показывают, что пленки $2As_2S_3/As_2Se_3$ и $3As_2S_3/As_2Se_3$ проявляют самодефокусирующие свойства.

Причина подобного поведения не совсем ясна. В работе [139] было высказано предположение о влиянии свободных носителей (в результате двухфотонного поглощения, которое, хотя и в незначительной степени, но имело место при использовавшихся интенсивностях) на общую картину фазовых соотношений проходящего через пленку излучения. Как известно, изменение показателя преломления определяется в общем случае соотношением

$$\Delta n = \gamma I + \sigma_f N. \quad (22)$$

Здесь второй член суммы представляет собой дополнительное изменение показателя преломления, обусловленное влиянием свободных носителей заряда. Параметр σ_f характеризует изменение показателя преломления, вызываемое единичным свободным носителем заряда, образованным при различных процессах фотовозбуждения и ионизации, которые ведут к появлению облака носителей заряда с плотностью N . Параметр σ_f для большинства полупроводников принимает отрицательное значение и может компенсировать и даже превышать положительную добавку к показателю преломления, обусловленную влиянием связанных электронов. Последнее может привести к изменению поведения лазерного излучения при прохождении через подобную среду (от самофокусировки к самодефокусировке). Другой возможной причиной наблюдавшейся картины может быть интерференция в тонких пленках, приводящая к увеличению фактора локального поля, двухфотонного поглощения и влияния образовавшихся свободных носителей заряда на показатель преломления среды.

Исследование оптического ограничения в полупро-

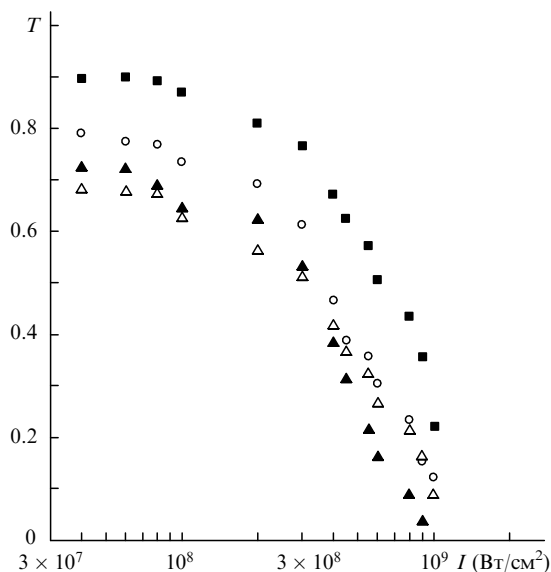


Рис. 12. Нормированное пропускание как функция интенсивности падающего излучения для халькогенидных пленок $As_{20}S_{80}$ (■), $2As_2S_3/As_2Se_3$ (○), As_2S_3 (▲) и $3As_2S_3/As_2Se_3$ (△) в схеме с открытой диафрагмой на $\lambda = 1064$ (○, ▲, △) и 532 нм (■) [139].

водниках проводилось с использованием схемы с открытой диафрагмой. На рис.12 представлены зависимости пропускания ряда пленок от интенсивности лазерного излучения. Положение образца соответствовало минимуму пропускания, т. е. он находился в точке фокусировки. Оптическое ограничение в данном случае было обусловлено влиянием двухфотонного поглощения. Наибольшее ограничение наблюдалось для As_2S_3 (в 25 раз).

7.2. Коллоидные растворы полупроводников

Среди наиболее распространенных методов приготовления коллоидных растворов следует отметить химические методы [144, 145]. Лазерная абляция (т. е. распыление исходного материала под действием сфокусированного лазерного излучения) также является довольно эффективным методом приготовления большого числа коллоидных растворов нелинейно-оптических материалов [146]. Наиболее используемыми для лазерной абляции материалами являются благородные металлы, в то же время определенный интерес представляет задача расширения круга подобных перспективных материалов. Одним из таких материалов могут стать полупроводниковые структуры [147].

Результаты исследования водных коллоидных растворов полупроводников As_2S_3 и CdS , полученных методом лазерной абляции, представлены в работах [148, 149]. В качестве источника излучения для приготовления коллоидных растворов полупроводниковых наночастиц использовался Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1064$ нм) с модуляцией добротности. Длительность импульсов, следующих с частотой 10 Гц, составляла 20 нс. Образцы (халькогенидное стекло As_2S_3 либо кристаллический CdS) помещались в кварцевую кювету толщиной 5 см с дистиллированной водой либо с органическими растворителями (ксилол, толуол, этиловый спирт). Лазерное излучение ($W = 15$ мДж) фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 8 см на поверхность образца, располагавшегося в области задней стенки кюветы для предотвращения пробоя на передней стенке. Облучение образца проводилось в течение 15 мин. В результате лазерной абляции наночастицы полу-

проводников распылялись в жидкой среде. Весовая доля полупроводниковых наночастиц при данной процедуре приготовления была равна 4×10^{-5} .

Измеренные значения нелинейного показателя преломления растворов наночастиц CdS и As_2S_3 с использованием лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм и длительностью импульса 55 пс составили соответственно 5×10^{-15} и 7×10^{-15} cm^2/W , причем эти значения уменьшались с ростом интенсивности лазерного излучения. Основной причиной, обуславливающей низкие значения нелинейно-оптических параметров растворов полупроводников, является малая концентрация наночастиц. С учетом объемного содержания наночастиц были рассчитаны нелинейности самих наночастиц, которые оказались на два порядка выше аналогичных величин для объемных образцов. Согласно расчетам значение γ наночастиц CdS составило 1.2×10^{-10} cm^2/W . Высокие значения нелинейно-оптических параметров полупроводниковых наночастиц обусловлены влиянием эффекта локального поля [147].

8. Заключение

Представлен обзор исследований нелинейно-оптических параметров различных сред (кристаллов, фуллеренов, красителей, металлов и полупроводников) с использованием метода z-сканирования в различных спектральных диапазонах. Механизмы, приводящие к нелинейному отклику сред на воздействие мощного лазерного излучения, различны для разных материалов. Однако среди основных процессов, характерных для всех сред, самовоздействие, обусловленное высокочастотным эффектом Керра, насыщение возбужденных состояний, обратное насыщенное поглощение и многофотонное поглощение играют решающую роль и приводят к вариациям показателя преломления и поглощения сред.

1. Tutt L.W., Kost A. *Nature*, **356**, 225 (1992).
2. Ji W., Du H.J., Tang S.H., Shi S. *J. Opt. Soc. Am. B*, **12**, 876 (1995).
3. Staromlynska J., McKay T.J., Wilson P. *J. Appl. Phys.*, **88**, 1726 (2000).
4. Ganeev R.A. *J. Opt. A*, **6**, S3 (2004).
5. Fridberg S.R., Smith P.W. *IEEE J. Quantum. Electron.*, **23**, 2089 (1987).
6. Adair R., Chase L.L., Payne S.A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **4**, 875 (1987).
7. Xiong Y., Zhang Q., Sun X., Tan W., Xin X., Ji W. *Appl. Phys. A*, **70**, 85 (2000).
8. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.H., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
9. Ganeev R.A., Rysanyansky A.I., Stepanov A.L., Marques C., Da Silva R.C., Alves E. *Opt. Commun.*, **253**, 205 (2005).
10. Petrov D.V., Gomes A.S.L., de Araujo C.B. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1067 (1994).
11. Sheik-Bahae M., Ebrahimzadeh M. *Opt. Commun.*, **142**, 294 (1997).
12. Белоусова И.М., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Калинин А.Г. *Оптика и спектроскопия*, **90**, 341 (2001).
13. Adair R., Chase L.L., Payne S.A. *Phys. Rev. B*, **39**, 3337 (1989).
14. Xu Y.N., Ching W.Y., French R.H. *Phys. Rev. B*, **48**, 17695 (1993).
15. Liu X., Guo S., Wang H., Hou L. *Opt. Commun.*, **197**, 431 (2001).
16. Reintjes J. *Nonlinear Optical Parametrical Processes in Liquids and Gases* (London: Acad. Press, 1984).
17. Ганеев Р.А., Камалов Ш.П., Кулагин И.А., Зиновьев А.В., Редкопечев В.И., Тугушев Р.И., Усманов Т. *ИТЭ*, **6**, 87 (2002).
18. Ganeev R.A., Baba M., Rysanyansky A.I., Suzuki M., Turu M., Kuroda H. *Appl. Phys. B*, **78**, 433 (2004).
19. Catalano I.M., Cingolani A., Minafra A. *Phys. Rev. B*, **5**, 1629 (1972).
20. Simon R., Gerhardt H., Sztamari S. *Opt. Lett.*, **14**, 1207 (1989).
21. Catalano I.M., Cingolani A. *J. Appl. Phys.*, **50**, 5638 (1979).
22. Ганеев Р.А., Кулагин И.А., Ряснянский А.И., Тугушев Р.И.,

- Усманов Т. *Оптика и спектроскопия*, **94**, 791 (2003).
23. Sheik-Bahaе M., Mukhredjee P., Kwok H.S. *J. Opt. Soc. Am. B*, **3**, 379 (1986).
 24. Yeh P. *IEEE J. Quantum Electron.*, **25**, 484 (1989).
 25. Nolte D.D. *Photorefractive Effects and Materials* (Boston: Kluwer Acad. Publ., 1995).
 26. Yeh P. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics* (New York: Wiley and Sons, 1993).
 27. Edvold B., Andersen P.E., Bushhave P., Petersen P.M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **30**, 1075 (1994).
 28. Podoshvedov S.A., Miklyaev Y.V. *Opt. Commun.*, **171**, 301 (1999).
 29. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Palpant B., Debrus S. *J. Appl. Phys.*, **97**, 104303 (2005).
 30. Kawata Y., Tanaka T., Kawata S. *Appl. Opt.*, **35**, 5308 (1996).
 31. Richter D., Grunnet-Jepsen A., Takacs J., Solumar L. *IEEE J. Quantum Electron.*, **30**, 1645 (1994).
 32. Ferrier J.-L., Gazengel J., Phu X.N., Rivoire G. *Opt. Commun.*, **58**, 343 (1986).
 33. Jonathan J.M.C., Roosen G., Roussignol P. *Opt. Lett.*, **13**, 234 (1988).
 34. Sylla M., Rouede D., Chevalier R., Phu X.N., Rivoire G. *Opt. Commun.*, **90**, 391 (1992).
 35. Taheri B., Holmstrom S.A., Powell R.C., Song J.J., Munoz A., Foldvari I., Peter A. *Opt. Mater.*, **3**, 251 (1994).
 36. Aithal S.P., Kiran P.P., Rao N.D. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mat.*, **9**, 217 (2000).
 37. Duree G.C., Shultz J.L., Salamo G.J., Segev M., Yariv A., Crosignani B., Di Porto P., Sharp E.J., Neurgaonkar R.R. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 533 (1993).
 38. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Kodirov M.K., Ahmedjanov F.A., Usmanov T. *Opt. Quantum Electron.*, **36**, 807 (2004).
 39. Ганеев Р.А., Кулагин И.А., Ряснянский А.И., Тугушев Р.И., Усманов Т. *Оптика и спектроскопия*, **94**, 615 (2003).
 40. Lesaux G., Roosen G., Brun A. *Opt. Commun.*, **56**, 374 (1986).
 41. Ganeev R.A., Baba M., Ryasnyansky A.I., Suzuki M., Turu M., Kuroda H. *Opt. Commun.*, **231**, 431 (2004).
 42. Chien C.Y., Korn G., Coe J.S., Squier J., Mourou G., Craxton R.S. *Opt. Lett.*, **20**, 353 (1995).
 43. Ганеев Р.А., Кулагин И.А., Сапаев У.К., Усманов Т. *Оптика и спектроскопия*, **88**, 336 (2000).
 44. Sheik-Bahaе M., Hutchings D.C., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 1296 (1991).
 45. Milam D., Weber M.J., Glass A.J. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 822 (1977).
 46. Кулагин И.А., Ганеев Р.А., Тугушев Р.И., Ряснянский А.И., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **34**, 657 (2004).
 47. Ganeev R.A., Kulagin I.A., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **229**, 403 (2004).
 48. Kulagin I.A., Ganeev R.A., Tugushev R.I., Ryasnyansky A.I., Usmanov T. *J. Opt. Soc. Am. B*, **23**, 75 (2006).
 49. Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П. *Теория волн* (М.: Наука, 1979).
 50. Kulagin I.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6259**, 625907 (2006).
 51. Kim D.Y., Torruellas W.E., Kang J., Bosshard C., Stegeman G.I., Vidakovic P., Zyss J., Moerner W.E., Twieg R., Bjorklund G. *Opt. Lett.*, **19**, 868 (1994).
 52. Битюрин Н.М., Бредихин В.Н., Генкин А.А. *Квантовая электроника*, **5**, 2453 (1978).
 53. Seilmeter A., Kaiser W. *Appl. Phys.*, **23**, 113 (1980).
 54. Joshi M.P., Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C., Rustagi K.C. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1763 (1993).
 55. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **185**, 473 (2000).
 56. Vincent D., Cruickshank J. *Appl. Opt.*, **36**, 7794 (1997).
 57. Couris S., Koudoumas E., Ruth A.A., Leach D. *J. Phys. B*, **28**, 4537 (1995).
 58. Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V. *Opt. Commun.*, **152**, 280 (1998).
 59. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Redkorechev V.I., Fostiropoulos K., Priebe G., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **225**, 131 (2003).
 60. Blau W.J., Byrne H.J., Cardin D.J., Dennis T.J., Hare J.P., Kroto H.W., Taylor R., Walton D.R.M. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1423 (1991).
 61. Hoshi H., Nakamura N., Mauyama Y., Nakagawa T., Suzuki S., Shiromaru H., Achiba Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1397 (1991).
 62. Wang X.K., Zhang T.G., Lin W.P., Liu S.Z., Wong G.K., Kappes M.M., Chang R.P.N., Ketterson J.B. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 810 (1992).
 63. Wang G., Wen J., Houg Q., Qian S., Lu X. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 84 (1999).
 64. Wang Y., Cheng L.T. *J. Phys. Chem.*, **96**, 1530 (1992).
 65. Hoshi H., Manaka T., Ishikawa K., Takezoe H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 6403 (1997).
 66. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kamanina N.V., Kulagin I.A., Kodirov M.K., Usmanov T. *J. Opt. B*, **3**, 88 (2001).
 67. Neher D., Stegeman G.I., Tinker F.A., Peyghambarian N. *Opt. Lett.*, **17**, 1491 (1992).
 68. Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 46 (1997).
 69. Tutt L.W., Bogess T.F. *Prog. Quantum Electron.*, **17**, 299 (1993).
 70. Perry J.W., Mansour K., Lee I.Y., Wu X.L., Bedworth P.W., Chen C.T., Ng D., Marder R., Miles P., Wada T., Tian M., Sasabe H. *Science*, **273**, 1533 (1996).
 71. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **30**, 1087 (2000).
 72. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Redkorechev V.I., Fostiropoulos K., Priebe G., Usmanov T. *Fuller. Nanotubes Carbon Nanostruct.*, **12**, 327 (2004).
 73. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кулагин И.А., Усманов Т. *ЖТФ*, **71**, 65 (2001).
 74. Mishra S.R., Rawat H.S., Langhate M. *Opt. Commun.*, **147**, 328 (1998).
 75. Ищенко А.А. *Квантовая электроника*, **21**, 513 (1994).
 76. Ganeev R.A., Baba M., Morita M., Ryasnyansky A.I., Suzuki M., Kuroda H. *J. Opt. A*, **6**, 1076 (2004).
 77. Ganeev R.A., Kamalov S.R., Kodirov M.K., Malikov M.R., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Umidullaev S.U., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **184**, 305 (2000).
 78. Neher D., Stegeman G.I., Tinker F.A. *Opt. Lett.*, **17**, 1491 (1992).
 79. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **185**, 473 (2000).
 80. Ищенко А.А. *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей* (Киев: Наукова думка, 1994).
 81. Ganeev R.A., Tugushev R.I., Ishchenko A.A., Derevyanko N.A., Ryasnyansky A.I., Usmanov T. *Appl. Phys. B*, **76**, 683 (2003).
 82. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Кодиров М.К., Усманов Т. *Оптика и спектроскопия*, **91**, 878 (2001).
 83. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. *Appl. Phys. B*, **73**, 283 (2001).
 84. Swartzlander G.A., Yin H., Kaplan A.E. *J. Opt. Soc. Am. B*, **6**, 1317 (1989).
 85. Ganeev R.A., Baba M., Morita M., Ryasnyansky A.I., Suzuki M., Turu M., Kuroda H. *J. Opt. A*, **6**, 282 (2004).
 86. Samoc M., Samoc A., Luther-Davies D., Reisch H., Scherf U. *Opt. Lett.*, **23**, 1295 (1998).
 87. Innes K.K., Stoichev B.P., Wallace S.C. *Appl. Phys. Lett.*, **29**, 715 (1976).
 88. Ashfold M.N.R., Heryet C.D., Prince J.D. *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 291 (1986).
 89. Александров К.С., Александровский А.С., Карпов С.В., Попов А.К. *ДАН СССР*, **296**, 85 (1987).
 90. Alersandrovsky A.S., Karpov S.V., Myslivets S.A., Popov A.K. *J. Phys. B*, **26**, 2965 (1993).
 91. Ganeev R.A., Kamalov S.R., Kodirov M.K., Malikov M.R., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Umidullaev S.U., Usmanov T. *Opt. Commun.*, **184**, 305 (2000).
 92. Ruegenberg K., Scherr C.W. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1565 (1953).
 93. Дюкуинг Ж. *Нелинейная спектроскопия* (М.: Мир, 1979).
 94. Kitagawa T. *Mol. Spektrosc.*, **26**, 1 (1968).
 95. Дубовик А.Д. *Вестник МГУ. Сер. Физика, астрономия*, **18**, 82 (1977).
 96. Pan G.S., Kesavamoorthy R., Asher S.A. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6525 (1998).
 97. Qureshi F.M., Martin S.J., Long X., Bradley D.D.C., Henari F.Z., Blau W.J., Smith E.C., Wang C.H., Kar A.K., Anderson H.L. *Chem. Phys.*, **231**, 87 (1998).
 98. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Kamalov S.R., Li V.A., Tugushev R.I., Usmanov T. *Appl. Phys. B*, **74**, 47 (2002).
 99. Sun Y.P., Riggs J.E., Rollings H.W., Gudarur R. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 77 (1999).

100. Perry J.W., Mansour K., Marder S.R., Alvarez D., Perry J.K., Choong P. *Opt. Lett.*, **19**, 625 (1994).
101. Rao S.V., Naga Srinivas N.K.M., Rao D.N., Giribabu L., Maiya B.G., Philip R., Kumar G.R. *Opt. Commun.*, **182**, 255 (2000).
102. Fang G., Song Y., Wang Y., Zhang X., Li Ch., Song L.Ch., Liu P.C. *Opt. Commun.*, **183**, 523 (2000).
103. Белоусов В.П., Белоусова И.М., Гавронская Е.А., Григорьев В.А., Данилов О.Б., Калинин А.Г., Краснополянский В.Е., Смирнов В.А., Соснов Е.Н. *Оптика и спектроскопия*, **87**, 845 (1999).
104. Mishra S.R., Rawat H.S., Lahgate M. *Opt. Commun.*, **136**, 328 (1998).
105. Guha S., Kang K., Porter P., Poach J.F., Remy D.E., Aranda F.J., Rao N. *Opt. Lett.*, **17**, 264 (1992).
106. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Камалов Ш.Р., Кодиров М.К., Тугушев Р.И., Усманов Т. *ЖТФ*, **47**, 991 (2002).
107. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kamalov S.R., Kodirov M.K., Li V.A., Tugushev R.I., Usmanov T. *Eur. Phys. J. D.*, **20**, 129 (2002).
108. Кулагин И.А., Усманов Т. *Квантовая электроника*, **25**, 1121 (1998).
109. Nache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U. *Appl. Phys. A*, **47**, 347 (1988).
110. Yang L., Becker K., Smith F.M., Marguder R.H., Haglund R.F., Yang L., Dorsinville R., Alfano R.R., Zuhr R.A. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 457 (1994).
111. Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C. *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1995).
112. Weitz D.A., Oliveria M. *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1433 (1984).
113. Uchida K., Kaneko S., Omi S., Hata C., Tanji H., Asahara Y., Ikushima A.J. *J. Opt. Soc. Am. B*, **11**, 1236 (1994).
114. Ganeev R.A., Baba M., Ryasnyansky A.I., Suzuki M., Kuroda H. *Opt. Commun.*, **240**, 437 (2004).
115. Bloemer M.J., Haus J.W., Ashley P.R. *J. Opt. Soc. Am. B*, **7**, 790 (1990).
116. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Kamalov S.R., Usmanov T. *J. Phys. D*, **34**, 1602 (2001).
117. Mehendale S.C., Mishra S.R., Bindra K.S., Laghate M., Dhani T.S., Rustagi K.S. *Opt. Commun.*, **133**, 273 (1997).
118. Карпов С.В., Басько А.Л., Кошелев С.В., Попов А.К., Слабко В.В. *Коллоидный журн.*, **59**, 765 (1997).
119. Slabko V.V., Karpov S.V., Zaitsev V.I., Popov A.K. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **5**, 7231 (1993).
120. Смирнов Б.М. *УФН*, **163**, 51 (1993).
121. Ricard D., Raussignol P., Flytzanis C. *Opt. Lett.*, **10**, 511 (1985).
122. Ryasnyansky A.I., Palpant P., Debrus S., Ganeev R.A., Stepanov A.L., Gan N., Buchal C., Uysal S. *Appl. Opt.*, **44**, 2839 (2005).
123. Karali T., Can N., Valberg L., Stepanov A.L., Townsend P.D., Buchal C., Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Belik H.G., Jessett M.L., Ong C. *Physica B*, **363**, 88 (2005).
124. Baba M., Ichihara M., Ganeev R.A., Suzuki M., Kuroda H., Morita M., Rau D., Ishii T., Iwamura M. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2394 (2004).
125. Stepanov A.L., Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Usmanov T. *Nucl. Instrum. Methods B*, **206**, 624 (2003).
126. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T. *Phys. Stat. Sol. B*, **241**, 935 (2004).
127. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T. *Phys. Stat. Sol. B*, **241**, R1 (2004).
128. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T. *Opt. Quantum Electron.*, **36**, 949 (2004).
129. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Stepanov A.L., Usmanov T. *Phys. Stat. Sol. B*, **238**, R5 (2003).
130. Dabbicco M., Catalano I.M. *Opt. Commun.*, **178**, 117 (2000).
131. Ganeev R.A., Baba M., Morita M., Rau D., Fujii H., Ryasnyansky A.I., Ishizawa N., Suzuki M., Kuroda H. *J. Opt. A*, **6**, 447 (2004).
132. Bindra K.S., Chari R., Shukla V., Singh A., Ida S., Oak S.M. *J. Opt. A*, **1**, 73 (1999).
133. Smektala F., Quemard C., Leneindre L., Lucas J., Barthelemy A., De Angelis C. *J. Non-Cryst. Solids*, **239**, 139 (1998).
134. Kanbara H., Fujiwara S., Tanaka K., Nasu H., Hirao K. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 925 (1997).
135. Kwak C.H., Lee Y.L., Kim S.G. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 600 (1999).
136. Rangel-Rojo R., Kosa T., Hajto E., Ewen P.J.S., Owen A.E., Kar A.K., Wherrett B.S. *Opt. Commun.*, **109**, 145 (1994).
137. Asobe M., Suzuki K., Kanamori T., Kubodera K. *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 1153 (1992).
138. Dawar A.L., Shishodia P.K., Chauhan G., Joshi J.C., Jagadish C., Mathur P.C. *Appl. Opt.*, **29**, 1971 (1990).
139. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Kodirov M.K., Usmanov T. *J. Opt. A*, **4**, 446 (2002).
140. Sheik-Bahae M., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 96 (1990).
141. Smektala F., Quemard C., Couderc V., Barthelemy A. *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 232 (2000).
142. Sheik-Bahae M., Hutchings D.C., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 1296 (1991).
143. Hamaoka H., Konagai S., Murayama K., Yamaguchi M., Morigaki K. *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 808 (1996).
144. Kurth D.G., Lehmann P., Lesser C. *Chem. Commun.*, **11**, 949 (2000).
145. Du H., Xu G.Q., Chin W.C., Huang L., Li W. *Chem. Mater.*, **14**, 4473 (2002).
146. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I. *Opt. Commun.*, **246**, 163 (2005).
147. Ganeev R.A., Baba M., Ryasnyansky A.I., Suzuki M., Kuroda H. *Appl. Phys. B*, **80**, 595 (2005).
148. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Tugushev R.I., Usmanov T. *J. Opt. A*, **5**, 409 (2003).
149. Ganeev R.A., Ryasnyansky A.I., Usmanov T. *Opt. Quantum Electron.*, **35**, 211 (2003).