

Нелинейно-оптические характеристики пленок и растворов, содержащих фуллерены

Р.А.Ганеев*, А.И.Рясянский**, М.К.Кодиров**, Т.Усманов*

Методом z-сканирования исследованы нелинейно-оптические параметры полиимидных пленок и толуола с фуллеренами с C_{60} и C_{70} . Измерены нелинейные показатели преломления этих структур на длине волны генерации лазера на YAG:Nd ($\lambda = 1064$ нм). Исследованы двухфотонное поглощение растворов и пленок с фуллеренами и их нелинейные восприимчивости.

Ключевые слова: пленки, растворы, фуллерены.

Введение

Использование сканирования образца через зону фокусировки, предложенного впервые в [1, 2] и получившего название метода z-сканирования, позволяет определить основные нелинейно-оптические характеристики многих материалов. В этих работах была впервые реализована новая высокочувствительная однолучевая методика измерения нелинейного показателя преломления и нелинейного коэффициента поглощения оптических сред. Метод основан на исследовании характера изменения интенсивности гауссова пучка в дальнем поле при перемещении образца в области фокусировки пучка, что сопровождается изменением интенсивности излучения при сохранении числа частиц в потоке.

Главным преимуществом данного метода является тот факт, что для численного определения нелинейных характеристик необходимо знать только пропускание излучения исследуемым веществом. Следует отметить, что проблема присутствия нескольких нелинейных механизмов может быть также решена с помощью этой методики, которая предполагает измерение нелинейных характеристик нелинейно-оптического процесса независимо друг от друга [2].

Нелинейно-оптические характеристики фуллеренов активно исследуются в последнее время в связи с возможностью использования последних в качестве элементов, ограничивающих пропускание излучения на определенном уровне интенсивности (optical limiting). Подобные материалы обладают высокими нелинейно-оптическими коэффициентами и быстрым откликом [3–7]. Большинство исследований нелинейно-оптических свойств фуллеренов было проведено ранее с применением методики вырожденного четырехфотонного смещения и генерации третьей гармоники. Уже в первых экспериментах [8] по ОВФ в растворах фуллеренов было достигнуто значительное увеличение коэффициента отражения обра-

щенной волны вблизи линий резонансных переходов. Исследования вырожденного четырехфотонного рассеяния света в пленках и растворах фуллеренов позволили определить нелинейную восприимчивость $\chi^{(3)}$, ответственную за ОВФ на различных длинах волн [8, 9]. Наряду с этим были исследованы нелинейные отклики подобных систем, ответственные за генерацию второй [10–14] и третьей [10, 15, 16] гармоник. Авторами этих работ отмечались высокие нелинейные восприимчивости ($\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = 2 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ и $\chi^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) = 2.1 \cdot 10^{-9}$ ед. СГСЭ на длине волны $\lambda = 1064$ нм в пленках с C_{60}).

В фуллеренах обратное насыщенное поглощение определяет рост поглощения с увеличением интенсивности лазерного излучения [5, 17]. Данное явление обусловлено, как известно, тем, что возбужденные состояния обладают сечением поглощения, превышающим сечение поглощения с основного состояния. Таким образом, материалы с обратным насыщенным поглощением являются превосходными кандидатами для использования их в качестве оптических ограничителей [18, 19].

Мы исследуем нелинейно-оптические параметры фуллеренов C_{60} и C_{70} в пленках полиимидов и в толуоле методом z-сканирования с использованием импульсов длительностью 35 пс. Для этих образцов измеряются нелинейно-оптические показатели преломления и восприимчивости, обусловленные керровскими нелинейностями, на длине волны излучения YAG:Nd-лазера, а также исследуются их нелинейные показатели поглощения.

1. Экспериментальная установка

В экспериментах использовался YAG:Nd лазер, генерирующий цуг пикосекундных импульсов. Одиночный импульс ($\tau = 35$ пс), выделенный из цуга, усиливался до энергии 2.4 мДж. Нелинейно-оптические характеристики пленок и растворов фуллеренов исследовались на длине волны генерации YAG:Nd-лазера ($\lambda = 1064$ нм). Лазерное излучение фокусировалось (рис.1) линзой 1 с фокусным расстоянием 25 см. Кварцевые кюветы 2 толщиной 1 мм либо пластины с пленками фуллеренов перемещались с помощью столика с микроперемещениями 8 вдоль оптической оси z, проходя через область фокусировки.

Размеры сфокусированного излучения в зоне перетя-

*НПО «Академприбор», Узбекистан, 700143 Ташкент; эл. почта: ganeev@acpr.silk.org

**Самаркандский государственный университет им. А.Навои, Узбекистан, 703004 Самарканд, Университетский бульвар, 15

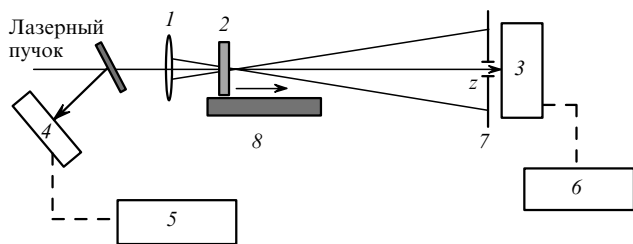


Рис.1. Схема экспериментов:
1 – фокусирующая линза; 2 – исследуемый образец; 3, 4 – фотодиоды; 5, 6 – цифровые вольтметры; 7 – диафрагма; 8 – столик с микроперемещениями.

жки составляли 100 мкм. При этом интенсивность излучения была равна $5 \cdot 10^{10}$ Вт/см² в экспериментах с пленками фуллеренов и $1.2 \cdot 10^{11}$ Вт/см² в экспериментах с растворами фуллеренов, т. е. была ниже порога оптического пробоя и многофотонной ионизации исследованных материалов ($I_{dc} = 8 \cdot 10^{10}$ и $3 \cdot 10^{11}$ Вт/см² соответственно). Использование линз с меньшим фокусным расстоянием (15 см) вызывало пробой в среде.

Лазерное излучение имело $\sim 10\%$ -ные флуктуации энергии от импульса к импульсу. Энергия излучения отдельных лазерных импульсов регистрировалась калиброванным фотодиодом ФД-24К 4 и цифровым вольтметром В4-17 5. Для изменения энергии лазерного излучения использовались калиброванные нейтральные фильтры.

На расстоянии 150 см от зоны фокусировки устанавливалась диафрагма 7 диаметром 1 мм (так называемая схема с ограничивающей диафрагмой), пропускавшая $\sim 3\%$ энергии лазерного излучения. За диафрагмой помещался фотодиод ФД-24К 3, сигнал с которого направлялся в цифровой вольтметр В4-17 6. Для устранения влияния нестабильности выходных энергетических характеристик лазера на результаты измерения сигнал, регистрируемый фотодиодом 3, нормировался на сигнал, регистрируемый вторым фотодиодом 4. Каждая точка на экспериментальных графиках, приведенных ниже, получена усреднением по 10 вспышкам.

Схема с ограничивающей диафрагмой позволяла определять нелинейный показатель преломления n_2 и его знак для растворов и пленок, а также их нелинейные восприимчивости $\chi^{(3)}$. Для определения коэффициента нелинейного поглощения β диафрагма убиралась и измерялась зависимость пропускания растворов и пленок от их положения относительно точки фокусировки излучения (так называемая схема с открытой диафрагмой).

Для определения зависимости пропускания исследуемых образцов от интенсивности лазерного пучка детектор, измеряющий энергию прошедшего через них излучения, имел достаточно большие размеры и располагался на таком расстоянии от точки фокусировки, которое позволяло зарегистрировать все излучение, прошедшее через образцы. Таким образом, уменьшение пропускания образцов, измеренное в схеме с открытой диафрагмой, было обусловлено нелинейным поглощением.

Спектроскопические измерения проводились на спектрофотометре СФ-26. В качестве образцов исследовались пленки полиимида с C_{70} и растворы C_{60} и C_{70} в толуоле. Толщина пленок была равна 1.25 мкм. Весовая концентрация C_{70} в пленках составляла 0.2 и 0.5 %. Пленки полиимида с фуллеренами были нанесены на стеклянные подложки. Исследовались растворы C_{60} в толуоле с

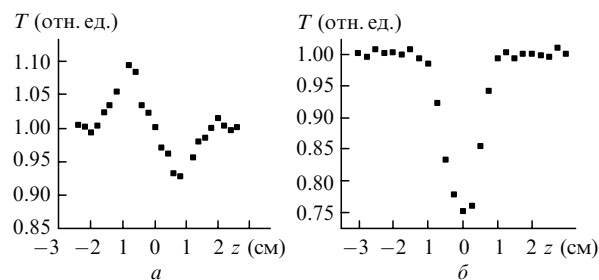


Рис.2. Нормированное пропускание T как функция положения кюветы с 0.5 %-ным раствором C_{60} в толуоле в схеме с ограничивающей (а) и открытой (б) диафрагмой.

весовыми концентрациями 0.5 и 0.05 % и растворы C_{70} в толуоле с весовыми концентрациями 0.1 и 1 %.

2. Результаты и их обсуждение

На рис.2,а представлены характерные зависимости пропускания кюветы с 0.5 %-ным раствором C_{60} в толуоле от положения кюветы относительно точки фокусировки. Аналогичные зависимости были получены и для растворов и пленок с C_{70} . У всех образцов нелинейный показатель преломления имел отрицательный знак. На этом и последующих рисунках можно видеть разброс экспериментальных точек, обусловленный нестабильностью энергетических и (в основном) временных характеристик лазерного излучения. Наблюдавшиеся зависимости характерны для исследованных объектов и обусловлены керровскими нелинейностями, приводящими к изменению показателя преломления в поле интенсивной волны.

Кубические нелинейности показателя преломления, зависящего от интенсивности, определяются известным соотношением [2]

$$n = n_0 + 0.5n_2|E|^2 = n_0 + \gamma I, \quad (1)$$

где n_0 – линейный показатель преломления; I – интенсивность излучения; γ – гиперполяризуемость среды. Нелинейный показатель преломления n_2 и гиперполяризуемость γ связаны соотношением

$$\gamma = 40\pi n_2 c^{-1} n_0^{-1}, \quad (2)$$

где γ измеряется в м²/Вт, n_2 и n_0 – в единицах СГСЭ, а скорость света c – в м/с.

В наших исследованиях интенсивность излучения в фокусе линзы подбиралась таким образом, чтобы ни на поверхности пленки, ни в объеме кюветы не наблюдался оптический пробой. В частности, для случая пленок с C_{70} интенсивность излучения в наших экспериментах достигала $5 \cdot 10^{10}$ Вт/см². Эта интенсивность была близка к порогу оптического пробоя, который по нашим оценкам составлял $8 \cdot 10^{10}$ Вт/см².

Для оценок поведения пропускания исследуемых образцов и определения нелинейно-оптических характеристик мы использовали уравнения теории метода z-сканирования [2]

$$\Delta T_{pv} = 0.404(1 - S)^{0.25} |\Delta \Phi_0|, \quad (3)$$

$$\Delta \Phi_0 = (2\pi/\lambda)n_2 I L_{\text{eff}}, \quad (4)$$

где ΔT_{pv} – нормированная разность максимального и минимального пропускания в зависимости $T(z)$; S – пропускание диафрагмы (доля излучения, попадающая на фотодиод); $\Delta\Phi_0$ – фазовый сдвиг излучения, прошедшего через кювету; λ – длина волны излучения;

$$L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]\alpha^{-1} \quad (5)$$

– эффективная длина образца; L – длина образца; α – линейный показатель поглощения.

Линейное поглощение 0.5 %-ного раствора C_{60} , 1 %-ного раствора C_{70} и полиимидной пленки с 0.5 %-ной концентрацией C_{70} составило 1.2, 2 и $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Для 0.5 %-ного раствора C_{60} в толуоле вычисленный с учетом экспериментальных данных по формулам (3)–(5) нелинейный показатель преломления $n_2 = 1.3 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ.

Нелинейная восприимчивость конкретного образца определялась по формуле [20]

$$\chi^{(3)} = \frac{\gamma n_0^2}{5.2 \cdot 10^{-6} K^{(3)}}, \quad (6)$$

где $K^{(3)}$ – числовой фактор, примерно равный единице; $\chi^{(3)}$ и γ измеряются в тех же единицах, что и в формуле (3). Для 0.5 %-ного раствора C_{60} в толуоле на $\lambda = 1064 \text{ нм}$ $\chi^{(3)} = 2 \cdot 10^{-13}$ ед. СГСЭ.

Известно, что нелинейная рефракция среды может быть обусловлена различными процессами, такими как керровская фокусировка [21], тепловая фокусировка [22], фокусировка, обусловленная движением населенностей [23], и т. д. Поскольку в нашем случае интенсивность излучения была достаточно большой ($5 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ в экспериментах с пленками и $1.2 \cdot 10^{11} \text{ Вт/см}^2$ в экспериментах с растворами), вклад гиперполяризуемости, вызывающей керровскую фокусировку, должен был превышать вклад остальных двух механизмов.

Измерения нелинейного поглощения исследуемых образцов показали, что в пределах погрешности измерения их относительного пропускания (2 %) данный процесс был явно выражен лишь у раствора C_{60} в толуоле. На рис.2,б показаны результаты исследования пропускания 0.5 %-ного раствора C_{60} в толуоле в случае схемы с открытой диафрагмой. Видна характерная для нелинейного поглощения зависимость нормированного пропускания кюветы от положения последней относительно фокуса. 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 сечением поглощения на основной уровень.

Обратное насыщенное поглощение, которое происходит в результате большого поглощения с возбужденного состояния, чем с основного состояния, приводит к росту поглощения в веществе с ростом интенсивности возбуждающего излучения [18]. Вещества, обладающие обратным насыщенным поглощением, представляют повышенный интерес с точки зрения использования их в оптических ограничителях для защиты глаз и других приемников излучения от интенсивных лазерных импульсов.

Нелинейный коэффициент поглощения β определялся из формул [24]

$$\beta = q_0 I^{-1} L_{\text{eff}}^{-1}, \quad (7)$$

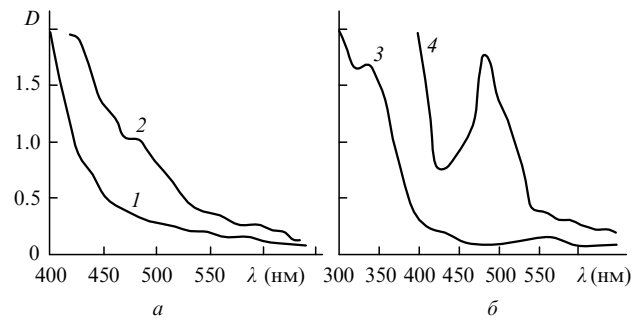


Рис.3. Оптические спектры поглощения D пленок (а) и растворов фуллеренов (б):

1 – полиимидная пленка (без фуллеренов); 2 – пленка с 0.5 %-ной концентрацией C_{70} ; 3 – 0.5 %-ный раствор C_{60} в толуоле; 4 – 1 %-ный раствор C_{70} в толуоле.

$$T_0 = q_0^{-1} \ln(1 + q_0), \quad (8)$$

где q_0 – безразмерный параметр; T_0 – минимальное нормированное пропускание в схеме с открытой диафрагмой. Для 0.5 %-ного раствора C_{60} в толуоле на $\lambda = 1064 \text{ нм}$ $\beta = 1.5 \cdot 10^{-10} \text{ см/Вт}$.

На рис.3 показаны оптические спектры поглощения пленок и растворов фуллеренов. Отсутствие заметного нелинейного поглощения в пленках и растворах с C_{70} объясняется тем, что резонансные линии C_{70} лежат в УФ области, что снижает вероятность двухфотонного поглощения излучения на $\lambda = 1064 \text{ нм}$. Для случая же C_{60} резонансная линия лежит в районе $\lambda = 565 \text{ нм}$, что обеспечивает возможность двухфотонного поглощения.

Аналогичным образом определялись нелинейно-оптические характеристики других образцов. На рис.4 приведены пропускания кювет с растворами C_{70} при разных концентрациях фуллеренов, а на рис.5 – пропускания полиимидных пленок с C_{70} при разных концентрациях фуллеренов. Видно, что для пленок с C_{70} разброс между максимальным и минимальным пропусканиями образцов несколько выше, чем для растворов C_{70} . Уменьшение интенсивности лазерного излучения в фокусе от $5 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ (рис.5) до $2 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ приводило к полному исчезновению влияния нелинейной рефракции на зависимость $T(z)$ для чистой полиимидной пленки.

В табл.1 обобщены результаты измерений нелинейного показателя преломления n_2 , нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$ и коэффициента двухфотонного поглощения β пленок и растворов фуллеренов на $\lambda = 1064 \text{ нм}$.

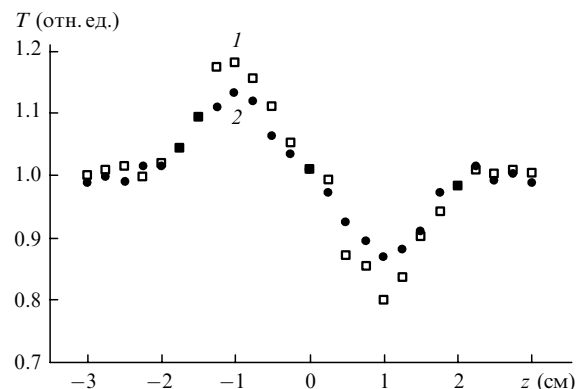


Рис.4. Нормированное пропускание T как функция положения кюветы с 1 %-ным (1) и 0.1 %-ным (2) раствором C_{70} в толуоле в схеме с ограничивающей диафрагмой.

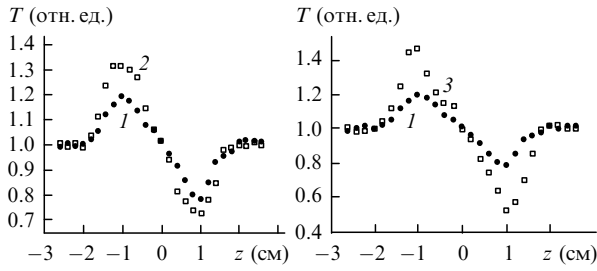


Рис.5. Нормированное пропускание T как функция положения пластин с пленками фуллеренов C_{70} в схеме с ограничивающей диафрагмой для чистой полиимидной пленки (1), а также полиимидной пленки с 0.2 %-ной (2) и 5 %-ной (3) концентрацией C_{70} .

Табл.1. Нелинейно-оптические характеристики фуллеренов.

Вещество	Весовая концентрация (%)	n_2 (ед. СГСЭ)	$\chi^{(3)}$ (ед. СГСЭ)	β (см/Вт)
Пленка полиимида с C_{70}	0.2	$-1.2 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	–
Пленка полиимида с C_{70}	0.5	$-1.4 \cdot 10^{-9}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	–
Раствор C_{70} в толуоле	0.1	$-5 \cdot 10^{-13}$	$8 \cdot 10^{-14}$	–
Раствор C_{60} в толуоле	0.5	$-1.3 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^{-13}$	$1.5 \cdot 10^{-10}$

Как уже отмечалось выше, среды с выраженным обратным насыщенным поглощением представляют интерес с точки зрения использования их в оптических ограничителях. Ранее это свойство фуллеренов было продемонстрировано для пленок с C_{60} и C_{70} [7], а также растворов фуллеренов [5, 17, 21] на длине волны второй гармоники YAG:Nd-лазера ($\lambda = 532$ нм).

Ниже приведены результаты исследования оптического ограничения на $\lambda = 1064$ нм в наших образцах. На рис.6 показана характерная зависимость пропускания кюветы с 0.5 %-ным раствором C_{60} в толуоле от интенсивности излучения. Пропускание кюветы с раствором не изменялось вплоть до $I = 4 \cdot 10^{10}$ Вт/см², а при превышении этой интенсивности наблюдалось его уменьшение. В случае раствора C_{70} подобная зависимость не наблюдалась. Таким образом, растворы C_{60} могут обладать выраженным оптическим ограничением и в ИК области.

Заключение

Пленки и растворы с C_{60} и C_{70} представляют интерес с точки зрения применения их в оптической модуляции и в качестве оптических ограничителей лазерного излучения. Наши эксперименты с использованием метода z -сканирования позволили измерить нелинейно-оптические восприимчивости третьего порядка, ответственные за изменение показателя преломления этих сред, и нелинейные показатели преломления, а также исследовать нелинейное поглощение указанных сред. Исследованные образцы имеют отрицательный нелинейный показатель преломления (на $\lambda = 1064$ нм). Нелинейное поглощение было обнаружено лишь у растворов C_{60} в толуоле.

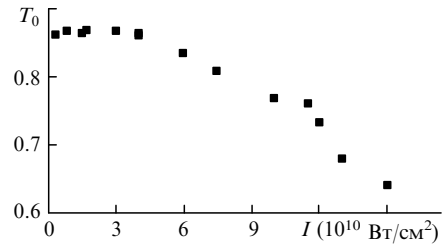


Рис.6. Зависимость пропускания кюветы T_0 с раствором C_{60} в толуоле от интенсивности излучения с длиной волны $\lambda = 1064$ нм.

Авторы благодарны Н.В.Каманиной за предоставленные образцы пленок и растворов фуллеренов.

1. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Optics Letts*, **14**, 955 (1989).
2. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
3. Joshi M.P., Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C., Rustagi K.C. *Appl.Phys.Letts*, **62**, 1763 (1993).
4. McLean D.G., Sutherland R.L., Brant M.C., Brandelik D.M., Fleitz P.A., Pottenger T. *Optics Letts*, **18**, 858 (1993).
5. Vincent D., Cruickshank J. *Appl.Optics*, **36**, 7794 (1997).
6. Couris S., Koudoumas E., Ruth A.A., Leach D. *J.Phys.B*, **28**, 4537 (1995).
7. Kamanina N.V., Kaporskii L.N., Kotov B.V. *Optics Comms*, **152**, 280 (1998).
8. Kafafi Z.N., Lindle J.R., Pong R.G.S., Bartoli F.G., Lingg L.J., Milliken J. *Chem.Phys.Letts*, **188**, 492 (1992).
9. 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.Letts*, **67**, 1423 (1991).
10. Hoshi H., Nakamura N., Mauyama Y., Nakagawa T., Suzuki S., Shiromaru H., Achiba Y. *Jpn.J.Appl.Phys.*, **30**, L1397 (1991).
11. 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.Letts*, **60**, 810 (1992).
12. Wang G., Wen J., Houng Q., Qian S., Lu X. *J.Phys.D*, **36**, 84 (1999).
13. Wang Y., Cheng L.T. *J.Phys.Chem.*, **96**, 1530 (1992).
14. Hoshi H., Manaka T., Ishikawa K., Takezoe H. *Jpn.J.Appl.Phys.*, **36**, 6403 (1997).
15. Meth J.S., Vanherzeele H., Wang Y. *Chem.Phys.Letts*, **197**, 26 (1992).
16. Neher D., Stegeman G.I., Tinker F.A., Peyghambarian N. *Optics Letts*, **17**, 1491 (1992).
17. Mishra S.R., Rawat H.S., Mehendale S.C. *Appl.Phys.Letts*, **71**, 46 (1997).
18. Tutt L.W., Bogess T.F. *Prog.Quantum Electron.*, **17**, 299 (1993).
19. 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).
20. Mehendale S.C., Mishra S.R., Bindra K.S., Laghate M., Dharni T.S., Rustagi K.S. *Optics Comms*, **133**, 273 (1997).
21. Mishra S.R., Rawat H.S., Langhate M. *Optics Comms*, **147**, 328 (1998).
22. Mishra S.R., Rawat H.S., Joshi M.P., Mehendale S.C., Rustagi K.S. *Proc.SPIE*, **2284**, 220 (1994).
23. Terazima T., Hirota N. *J.Phys.Chem.*, **96**, 7147 (1992).
24. Kwak C.H., Lee Y.L., Kim S.G. *J. Opt.Soc.Amer.B*, **16**, 600 (1999).

R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyanskii, M.K.Kodirov, T.Uzmanov. Nonlinear optical parameters of fullerene films and solutions.

Nonlinear optical parameters of polyimide and toluene films containing fullerenes C_{60} and C_{70} are studied by the method of z -scanning. The nonlinear refractive indices of these structures are measured at the emission wavelength of 1064 nm of a Nd:YAG laser. The two-photon absorption and nonlinear susceptibility of solutions and films containing fullerenes are studied.