

ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА ОПТИЧЕСКИХ
ФОНОНАХ В НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОМ КРИСТАЛЛЕ CdS

Ю. Н. Поливанов, Р. Ш. Саяхов

УДК 535.375.56

Получен спектр гиперкомбинационного рассеяния света в нецентросимметричном кристалле CdS при геометрии, в которой запрещена коллинеарная генерация второй гармоники. Особенности спектра объясняются резонансным условием рассеяния.

Гиперкомбинационное рассеяние (ГКР) света представляет собой процесс, при котором один квант рассеянного излучения частоты ν_s рождается за счет двух квантов возбуждающего излучения частоты ν_1 : $\nu_s = 2\nu_1 - \nu$, где ν — частота рассеивающего возбуждения среды. В последнее время ГКР света привлекает внимание исследователей в связи с новыми спектроскопическими возможностями и к настоящему времени ГКР на оптических фононах наблюдалось лишь в четырех центросимметричных кристаллах — NH_4Cl /1,2/, CsI /3/, алмазе /4/, CaCO_3 /5/ и одном нецентросимметричном кристалле — LiNbO_3 /6/. В данной работе сообщается о первом наблюдении ГКР света на оптических фононах в нецентросимметричном кристалле CdS . Выбор этого кристалла обусловлен тем, что в данном случае при использовании лазера на иттрий-алюминиевом гранате для возбуждения ГКР частота рассеянного света попадает в область, близкую к резонансу (краю поглощения кристалла), что должно привести к значительному возрастанию интенсивности рассеяния и тем самым существенно облегчить регистрацию. Кроме этого, в спектрах могут проявиться новые особенности ГКР, обусловленные резонансным характером рассеяния.

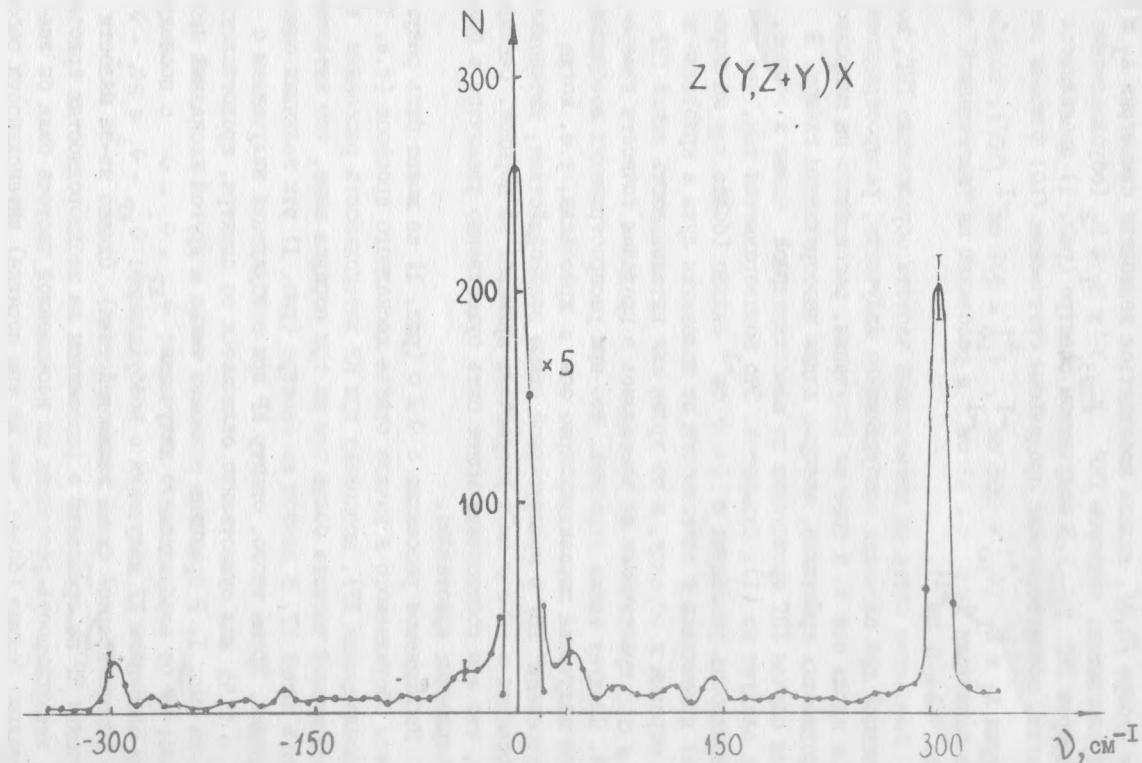
Наблюдение ГКР в кристаллах без центра симметрии затруднено тем, что в них возможны двухступенчатые процессы, т.е. генерация второй гармоники (ГВГ) возбуждающего излучения $\nu_2 = 2\nu_1$ с

последующим "обычным" комбинационным рассеянием $(\nu_3) = \nu_2 - \nu_1 \equiv \equiv 2\nu_1 - \nu_1$, спектр которого попадает в область спектра ГКР. Авторам работы /6/ удалось исключить двухступенчатые процессы за счет значительной отстройки направления распространения возбуждающего излучения от направления синхронизма для ГВГ. Для дальнейшего более сильного подавления двухступенчатых процессов, которое может оказаться необходимым в некоторых случаях, можно также выбирать такие геометрии рассеяния, при которых свертка тензора, определяющая интенсивность ГВГ, обращалась бы в нуль. Рассмотрим возможность реализации таких условий на конкретном примере кристалла точечной группы симметрии $6mm$, к которой относятся кристаллы CaS . Компоненты квадратичной нелинейной поляризации P_i , ответственной за ГВГ для кристаллов точечной группы симметрии $6mm$ имеют следующий вид (см., например, /7/)

$$\begin{aligned} P_1 &= \chi_{113}(E_1^1 E_3^1 + E_3^1 E_1^1), \\ P_2 &= \chi_{223}(E_2^1 E_3^1 + E_3^1 E_2^1), \\ P_3 &= \chi_{311} E_1^1 E_1^1 + \chi_{322} E_2^1 E_2^1 + \chi_{333} E_3^1 E_3^1, \end{aligned} \quad (I)$$

где $\chi_{113} = \chi_{223}$, $\chi_{311} = \chi_{322}$, а χ_{ijk} - компоненты тензора квадратичной восприимчивости, E_j^1 - проекция вектора напряженности электрического поля возбуждающего излучения на кристаллографическую ось x_j .

Предположим для простоты, что оба фотона возбуждающего излучения одинаково поляризованы вдоль одной из кристаллографических осей кристалла. В этом случае, согласно (I), $P_1 = P_2 = 0$ и $P_3 \neq 0$. Таким образом, при распространении возбуждающего излучения, например, вдоль оптической оси кристалла вторая гармоника в этом же направлении будет запрещена и указанные двухступенчатые процессы должны отсутствовать. В связи с этим нами был получен спектр ГКР кристалла CaS при геометрии рассеяния $z(y, z + y)x$ (рис. I). Экспериментальная методика описана в работе /5/. В данном случае спектр возбуждался излучением лазера на иттрий-алюминиевом гранате, работающем в режиме модуляции добротности с частотой повторения 25 Гц при мощности до 300 кВт в импульсе, а для регистрации использовался охлаждаемый и стробруемый ФЭУ-79.



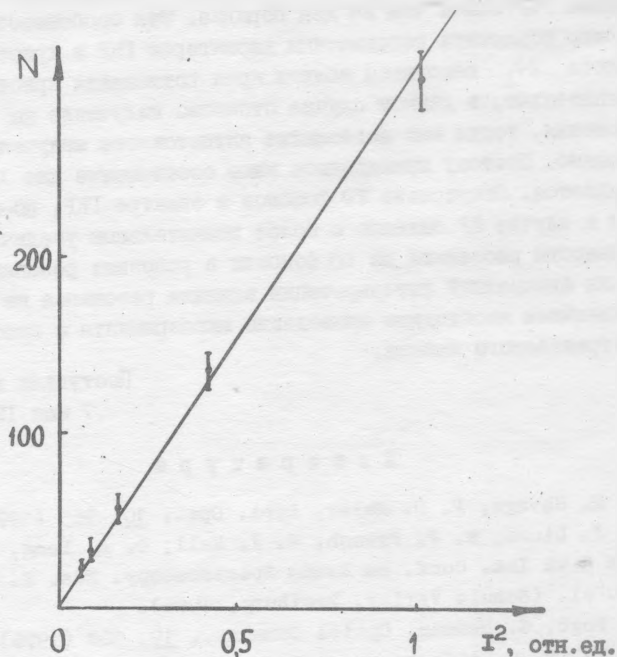
Р и с. 1. Спектр ИКР кристалла CdS . Геометрия рассеяния $z(y, z + y)x$, ν - сдвиг частоты рассеянного света, N - число фоточетов за время накопления 200 с, спектральная ширина щели 10 см^{-1}

При указанной геометрии в спектре рассеяния, согласно правилам отбора /8,9/, должны наблюдаться колебания симметрии A_1 и E_2 (сбужденные тензором ГКР β_{223}) и E_1 и B_2 (обусловленные тензором ГКР β_{222}). В полученном спектре (рис. 1) проявляются линии, соответствующие продольным оптическим (ЛО) фононам симметрии A_1 и E_1 ($\nu_{LO}^{A_1} = 305 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{LO}^{E_1} = 307 \text{ см}^{-1} / 10/$), колебанию симметрии E_2 с $\nu = 43 \text{ см}^{-1}$ и рассеянию на "несмещенной" частоте ($\nu = 0 \text{ см}^{-1}$).

Рассеяние света на несмещенной частоте обусловлено ГВГ, возникающей при сложении возбуждающего излучения, распространяющегося вдоль оси z , и того же излучения, рассеянного на макронеоднородностях кристалла, которые видны невооруженным глазом. В этом случае ГВГ происходит по неколлинеарной схеме и запрет, как следует из (1), снимается. Это подтверждается тем, что интенсивность рассеяния с $\nu = 0 \text{ см}^{-1}$ сильно (более чем на порядок) изменялась в зависимости от положения луча в кристалле и от образца к образцу, в то время как интенсивность линий ГКР ($\nu \neq 0$) практически не изменялась в пределах точности измерений. Следует также отметить, что при распространении возбуждающего излучения перпендикулярно оси z кристалла, т.е. когда "разрешена" ГВГ в коллинеарной схеме взаимодействия, интенсивность рассеяния с $\nu = 0 \text{ см}^{-1}$ возрастала примерно на порядок. Очевидно, что это соотношение может быть существенно увеличено в более совершенных кристаллах.

Наблюдаемое рассеяние с $\nu \neq 0$ (рис. 1) не может быть результатом обсуждаемого в начале статьи каскадного процесса (т.е. ГВГ с последующим КР), поскольку при КР интенсивность рассеяния на несмещенной частоте более чем на три порядка выше, чем интенсивность линий КР. В данном же спектре (рис. 1) эти величины одного порядка. Кроме этого, спектр КР при возбуждении излучением с $\lambda_1 = 0,53 \text{ мкм}$ существенно отличается от спектра, представленного на рис. 1. В принципе возможен также и другой каскадный процесс: КР от возбуждающего излучения: $\nu_{\text{КР}} = \nu_1 - \nu$ с последующим сложением КР излучения с возбуждающим: $\nu_{\text{КР}} + \nu_1 \approx 2\nu_1 - \nu$ (в неколлинеарной схеме взаимодействия). Однако из-за малости сечения КР по сравнению с рассеянием на неоднородностях кристалла интенсивность рассеяния на несмещенной частоте была бы значительно больше (более, чем на три порядка) интенсивности рассея-

ния на смещенной частоте, чего не наблюдается в спектре рис. 1. Интенсивности этих линий могли быть сравнимы, если бы в кристалле развивалось ВКР. На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость мощности рассеянного излучения ($\sigma \nu = 306 \text{ см}^{-1}$) от квад-



Р и с. 2. Зависимость числа N фотоотсчетов ГКР от квадрата интенсивности возбуждающего излучения

рата интенсивности возбуждающего излучения, которая свидетельствует о том, что ВКР не проявляется в спектре рис. 1^{*)}. Таким образом спектр рис. 1 представляет собой спектр ГКР.

Отметим некоторые особенности спектра ГКР кристалла CdS : а) в спектре не наблюдается рассеяние на поперечных (Т0) компонентах

^{*)} Более того, в экспериментальной зависимости наблюдается тенденция к насыщению, которая связана с двухфотонным поглощением рассеянного света в поле возбуждающего излучения.

полярных колебаний; б) отношение интенсивностей рассеяния стоксовой и антистоксовой компонент ($\sigma \approx 306 \text{ см}^{-1}$)** не описывается выражением $I_a/I_s = (\omega_a/\omega_s)^4 \exp(-\hbar\omega/kT)$ и (в) эффективность ГКР I_s/I_{-1}^2 на продольных оптических (LO) фононах кристалла CdS превышает эффективность ГКР исследованного ранее кристалла кальцита /5/ более чем на два порядка. Эти особенности качественно можно объяснить резонансным характером ГКР в кристалле CdS (частота $2\nu_1$ находится вблизи края поглощения кристалла CdS). Действительно, в данном случае стоксово излучение не испытывает поглощения, тогда как поглощение антистоксова излучения уже существенно. Поэтому приведенное выше соотношение для I_a/I_s не выполняется. Отсутствие TO фононов в спектре ГКР, по-видимому, как и в случае КР связано с более значительным увеличением эффективности рассеяния на LO фононах в условиях резонанса. Однако для адекватной интерпретации влияния резонанса на спектр ГКР в дальнейшем необходимо проведение эксперимента с использованием перестраиваемого лазера.

Поступила в редакцию
7 мая 1979 г.

Л и т е р а т у р а

1. С. М. Savage, P. D. Maker, Appl. Opt., 10, 965 (1971).
2. Т. J. Dines, M. J. French, R. J. Hall, D. A. Long, Proc. of the 5-th Int. Conf. on Raman Spectroscopy. Eds. E. D. Schmid et. al. (Schulz Verlag, Freiburg, 1976).
3. Н. Vogt, G. Neuman, Optics Commun., 19, 108 (1976).
4. W. Yu, R. R. Alfano, Phys. Rev., 11A, 188 (1975).
5. Ю. Н. Поливанов, Р. Ш. Саяхов, ФТТ, 20, 2708 (1978).
6. В. Н. Денисов, Б. Н. Маврин, В. Б. Подобедов, X. Е. Стерин, Спектроскопия комбинационного рассеяния света, Материалы II Всесоюзной конференции, Москва, 1979 г., с. 106.
7. Ф. Цернике, Дж. Мидвинтер, Прикладная нелинейная оптика, изд-во "Мир", М., 1976 г.
8. В. М. Клименко, В. Л. Стржековский, В сб. "Квантовая электроника", изд-во "Наукова думка", Киев, 1969 г.
9. J. H. Christie, D. J. Lockwood, J. Chem. Phys., 54, 1141(1971).
10. С. А. Arguello, D. L. Rouseau, S. P. S. Porto, Phys. Rev., 181, 1351 (1969).