

*Двенадцатая Международная научно-техническая конференция
«Оптические методы исследования потоков»
Москва, 25 — 28 июня 2013 г.*

УДК 621.372.632

Г.В. Шилова¹, П.Г. Зверев^{1,2}, Л.И. Ивлева²

¹ НИУ МЭИ, Россия,

111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, E-mail: 9valgal@mail.ru

² Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН,

119991, Москва, ул. Вавилова, 38

**ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПОРОШКАХ КРИСТАЛЛОВ
НИОБАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ**

АННОТАЦИЯ

Работа посвящена исследованию генерации второй гармоники (ГВГ) излучения с длиной волны 1,064 мкм в порошках кристаллов ниобата бария-стронция (SBN), номинально чистых SBN-61, SBN-75 и SBN-61, легированных ионами Nd, Ni, Cr и Co. В объемных кристаллах SBN не выполняются условия фазового синхронизма для ГВГ излучения 1,064 мкм, поэтому в работе использовались порошки кристаллов размером порядка длины когерентности. Получены энергетические зависимости ГВГ, которые хорошо описываются квадратичной зависимостью, соответствующей нелинейному процессу второго порядка. Проведено сравнение эффективности ГВГ в порошках SBN различного состава при комнатной температуре. Установлено, что с повышением температуры в твердых растворах SBN наблюдается уменьшение эффективности ГВГ, что связано с фазовым переходом из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу. Обсуждаются возможности использования SBN для удвоения частоты лазерного излучения.

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ, НЕЛИНЕЙНЫЕ СРЕДЫ, КРИСТАЛЛЫ НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД.

ВВЕДЕНИЕ

Генерация второй гармоники (ГВГ) широко используется для получения лазерного излучения в новых спектральных диапазонах. Поиск новых нелинейных кристаллов, исследование их нелинейно-оптических характеристик является актуальной задачей лазерной физики. Среди твердотельных нелинейно-оптических материалов особое место занимают сегнетоэлектрические кристаллы ниобата бария-стронция $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN-x), которые относятся к классу «активных диэлектриков» - диэлектриков, проявляющих качественно новые свойства под влиянием внешних воздействий. Кристаллы ниобата бария-стронция обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости, высокими пиро-, пьезо- и электрооптическими коэффициентами. Кристалл характеризуется сильными нелинейно-оптическими параметрами, поэтому рассматривается в качестве перспективного материала для создания эффективных удвоителей частоты [1-4].

Легирование кристаллов SBN примесями ионов редкоземельных и переходных металлов (Nd, Cr, Ni, Co) приводит к появлению дефектов в кристаллах, изменению фазового состояния, приводящего к изменению их оптических и нелинейных характеристик [3,4]. К отличительным признакам сегнетоэлектрических кристаллов SBN относится

наличие доменной структуры, областей с различной ориентацией вектора спонтанной поляризации. Состояние и подвижность доменной структуры определяет нелинейные свойства и процессы переключения в этих материалах. Большие значения нелинейно-оптических коэффициентов и сравнительно низкие коэрцитивные поля, порядка 1 кВ/см, характерные для SBN, позволяют создавать на их основе оптические элементы с регулярными доменными структурами, что может быть использовано для создания эффективных преобразователей частоты лазерного излучения.

Из-за малого двулучепреломления кристаллов SBN условия фазового синхронизма для удвоения частоты лазерного излучения с длиной волны около 1 мкм в них не реализуются. Однако создание нелинейных элементов для ГВГ с периодической модуляцией доменной структуры могут быть привлекательны для разработки компактных эффективных удвоителей частоты. Целью данной работы было получение генерации второй гармоники в номинально чистых и легированных кристаллах SBN и исследование зависимостей эффективности ГВГ от интенсивности возбуждающего излучения и температуры кристалла.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ГВГ

В линейной оптике рассматривается линейное материальное уравнение, связывающее вектор поляризуемости среды с вектором электрической напряженности электромагнитного поля:

$$P_i = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} E_k \quad (1)$$

С учетом зависимости тензора восприимчивости от напряженности поля, линейное материальное уравнение превращается в нелинейное.

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik}(E) E_k \quad (2)$$

Разложим $\alpha_{ik}(E)$ в ряд по степеням напряженности E :

$$\alpha_{ik}(E) = \alpha_{ik} + \sum_{j=1}^3 \chi_{ikj} E_j + \sum_{j=1}^3 \sum_{m=1}^3 \theta_{ikjm} E_j E_m + \dots \quad (3)$$

где, α_{ik} - линейная восприимчивость, χ_{ikj} - квадратичная нелинейная восприимчивость, θ_{ikjm} - кубическая нелинейная восприимчивость. При этом нелинейные восприимчивости рассматриваются как комплексные величины, вещественные части которых отвечают за различные виды нелинейного взаимодействия волн, включая генерацию высших гармоник оптического излучения. В частности квадратичная нелинейная восприимчивость определяет процесс удвоения частоты излучения. Однако, удвоение частоты наблюдается не во всех средах. В кристаллах с центром симметрии тензор χ_{ikj} тождественно равен нулю и в них может наблюдаться кубическая и высшие нечетные порядки нелинейности. В настоящей работе нас интересовали процессы, связанные с квадратичной нелинейной восприимчивостью.

В изотропной нелинейной среде без центра инверсии интенсивность излучения на удвоенной частоте $I(2\omega)$ при коллинеарном взаимодействии волн будет расти пока излучение идет синфазно с основным излучением $I(\omega)$. На длине порядка длины когерентности $l_{\text{ког}} = \pi/\Delta k$, где $\Delta k = (k(\omega) - k(2\omega))$ - волновая расстройка [5], начинается уменьшение $I(2\omega)$, связанное набегом фазы для излучения второй гармоники из-за дисперсии

среды (рис.1). В результате амплитуда второй гармоники периодически изменяется с координатой z , а максимальное значение амплитуды $I(2\omega)$ достигается на длине, равной длине когерентности в среде.

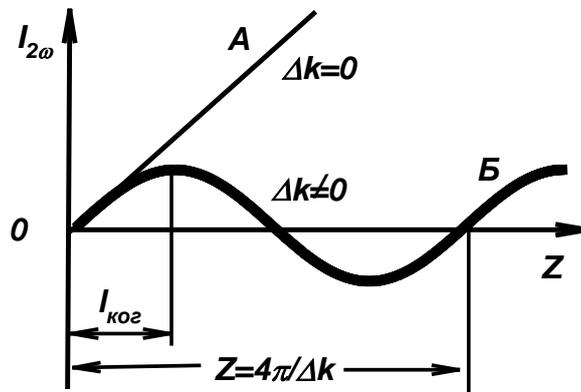


Рис. 1. Зависимость амплитуды второй гармоники от длины взаимодействия z для случая коллинеарного взаимодействия при выполнении условий фазового синхронизма $\Delta k=0$ (А) и без выполнения $\Delta k \neq 0$ (Б) [5].

На практике для получения эффективного удвоения частоты при коллинеарном взаимодействии используют анизотропные среды. В кристаллах выбирают направление распространения, вдоль которого выполняется условие фазового синхронизма. В отрицательных одноосных кристаллах основная волна $I(\omega)$ является обыкновенной, а волна второй гармоники $I(2\omega)$ – необыкновенной и условие фазового синхронизма может быть записано в следующем виде:

$$n^o(\omega) = n^e(2\omega) \quad (4)$$

В этом случае $\Delta k=0$ и наблюдается непрерывный рост интенсивности $I(2\omega)$ (рис.1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

В экспериментальной установке (рис.2) использовалось одномодовое одночастотное излучение импульсно-периодического YAG:Nd лазера, работающего на длине волны 1,064 мкм. Режим модулированной добротности реализовывался при помощи фототропного кристалла LiF:F_2^- . Энергия лазера в импульсе составляла около 10 мДж, при длительности импульса 12 нс и частоте следования импульсов 5 Гц.

Поляризованное излучение лазера проходило через фазовую пластинку $\lambda/2$ и призму Глана, что позволяло плавно изменять энергию импульсов лазерного излучения при сохранении его остальных характеристик: направления, расходимости, длительности импульса, когерентности.

Часть излучения лазера отводилась плоскопараллельной пластинкой на измеритель энергии лазерного излучения Ophir Nova-II (ФП), что давало амплитуду опорного луча пропорциональную энергии возбуждающего излучения. После коллимации излучение на основной частоте ω падало на образец под углом около 45 градусов. Порошок исследуемого образца помещался на стеклянную подложку, которая находилась на медном блоке, температура которого менялась в диапазоне от 5 до 90°C. Температура изменялась за счет прокачки воды от специальной термостабилизированной помпы, которая позволяла поддерживать температуру с точностью $\pm 3^\circ$. Температура медного блока контролировалась дополнительной термопарой.

При облучении возбуждающим излучением в порошке исследуемого вещества визуально наблюдалась генерация второй гармоники, излучение зеленого света. Это излучение собиралось короткофокусной линзой и коллиматором в волоконный световод и попадало на вход спектрометра USB4000-UV-VIS, Ocean Optics. Спектр рассеянного излучения анализировался при помощи программы SpectraSuite. В спектре рассеянного излучения наблюдался интенсивный пик на удвоенной частоте (длина волны 532 нм). Амплитуда пика была пропорциональна энергии импульса излучения на удвоенной частоте.

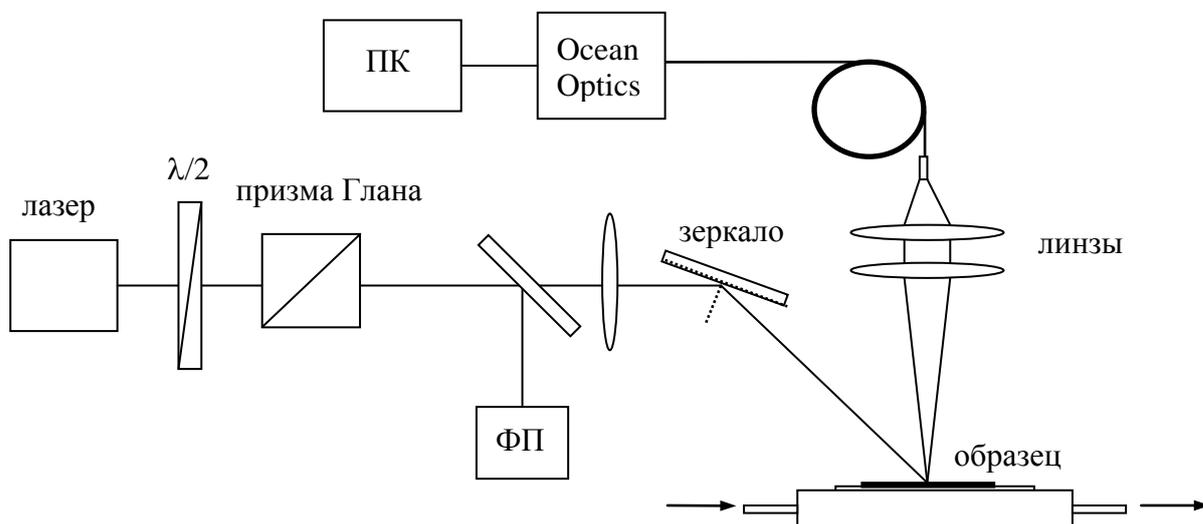


Рис. 2. Экспериментальная установка для исследования ГВГ в порошках кристаллов SBN.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При комнатной температуре кристаллы SBN находятся в полярной сегнетоэлектрической фазе, и поэтому в этой среде может наблюдаться ГВГ. Из-за низкого двулучепреломления в кристаллах SBN отсутствуют направления, удовлетворяющие условию фазового синхронизма для ГВГ излучения с длиной волны 1,064 мкм. В порошкообразном состоянии, когда размер зерен кристалла примерно равен длине когерентности, получение ГВГ в среде в виде рассеянного излучения может свидетельствовать о наличии полярной фазы в материале, а также может дать информацию о величине квадратичной нелинейной восприимчивости.

Экспериментальные образцы исследуемых порошков изготавливались из номинально чистых кристаллов SBN-61, SBN-75 и кристаллов SBN-61, выращенных из расплавов, легированных 0,5 вес.% Nd_2O_3 , 0,5 вес.% Ni_2O_3 , 0,01 вес.% Cr_2O_3 и 0,01 вес.% Co_3O_4 объемом около 10 мм³. В качестве образцов сравнения использовались порошки из кристаллов LiNbO_3 и LiIO_3 . Кристаллы перетирались в яшмовой ступке вручную в течение 10-20 минут. Измерение размера частиц порошка проводилось с помощью оптического микроскопа, сопряженного с фотокамерой и персональным компьютером. На рис.3 показана одна из фотографий порошка кристалла SBN-61, исследованного в эксперименте. Видно, что основную часть порошка составляют мелкие частицы размером менее 5 мкм. Компьютерная программа анализа изображений позволяла измерять размер отдельных частиц в выбранном поле полученного изображения, измерять размер отдельных частиц и строить гистограмму распределения частиц по среднему размеру (рис.4). Из гистограмм видно, что основная часть частиц порошка была размером от 1 до 2 мкм. В качестве образцов сравнения были приготовлены порошки из LiNbO_3 и LiIO_3 такого же размера.

В таблице 1 представлены литературные данные по величине показателя преломления для обыкновенного и необыкновенного луча на длине волны 1064 нм и расчетные значения длины когерентности для ГВГ в направлении перпендикулярном оптической оси кристалла. Для этого использовалось выражение [6]:

$$l_{\text{ког}} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (5)$$

Видно, что в кристаллах SBN длина когерентности для ГВГ на длине волны 1064 нм близка к преимущественному размеру частиц в порошке. Наблюдаемые различия для кристаллов SBN-75 и SBN-61 могут быть связаны с точностью определения показателей преломления в кристаллах в работе [2]. В кристаллах йодата лития максимальная длина когерентности составила 2,43 мкм, что близко к значениям, полученным для кристаллов SBN. Заметим, что введение легирующих примесей в исследованные кристаллы SBN-61 не приводит к заметному изменению показателя преломления кристаллов. Таким образом, основная часть исследованных порошков кристаллов была размером порядка длины когерентности и интенсивность ГВГ отражала величину нелинейности второго порядка.

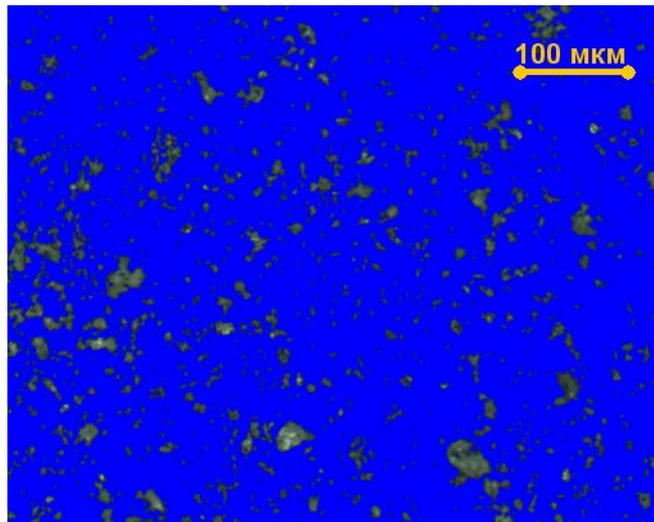


Рис. 3. Изображение порошка кристалла SBN-61, исследованного в эксперименте.

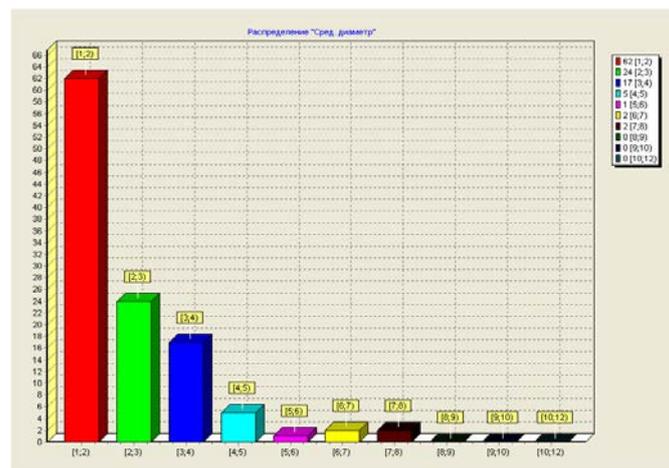


Рис. 4. Распределения частиц порошка кристалла SBN-61, исследованного в эксперименте, по среднему размеру.

В кристалле LiNbO_3 длина когерентности составляет доли миллиметра, что свидетельствует о близости к 90-градусному синхронизму для ГВГ излучения 1064 мкм в данном материале. Поэтому кристалл LiNbO_3 не может быть использован в качестве эталонного для сравнения нелинейных восприимчивостей образцов.

Таблица 1. Рассчитанные длины когерентности для ГВГ излучения с длиной волны 1064 нм в кристаллах SBN, LiNbO₃ и LiIO₃ и данные по показателям преломления.

Кристалл	$n_{2\omega}$	n_{ω}	$n_{2\omega} - n_{\omega}$	$l_{ког}$, МКМ
LiNbO ₃ [5]	2,2340	2,2330	0,0010	266
LiIO ₃ [5]	1,8571	1,7480	0,1091	2,43
SBN-61 [2]	2,25	2,34	0,09	2,95
SBN-75 [2]	2,25	2,31	0,06	4,43

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами была измерена интенсивность излучения второй гармоники при ГВГ в порошках кристаллов SBN и LiIO₃ в зависимости от энергии, падающего на образец излучения.. Полученные экспериментальные зависимости представлены на рисунке 5. Было установлено, что полученные экспериментальные кривые хорошо описываются квадратичной зависимостью, то есть интенсивность излучения ГВГ зависит от квадрата энергии излучения основной гармоники. Крутизна энергетической зависимости определяется величиной нелинейной восприимчивости второго порядка. Из рисунка 5 видно, что в номинально чистом кристалле SBN-61 (кривая 2), кристаллах SBN-61, легированных Co и Cr (кривые 1 и 3) нелинейность несколько выше, чем в кристалле LiIO₃ (кривая 4). В кристаллах SBN-61, легированном Ni (кривая 5), и SBN-75 (кривая 6) нелинейность значительно ниже, чем в кристалле LiIO₃.

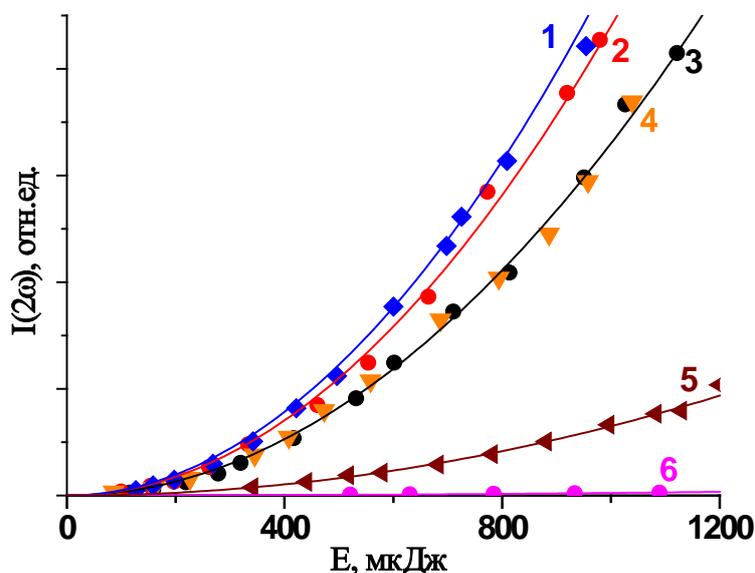


Рис. 5. Зависимости интенсивности второй гармоники при ГВГ излучения с длиной волны 1,064 мкм от энергии падающего на образец излучения. 1 - SBN-61:Co; 2 - SBN-61; 3 - SBN-61:Cr; 4 - LiIO₃; 5 – SBN-61:Ni; 6 - SBN-75.

Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы квадратичными зависимостями вида $Y=A \cdot X^2$ при помощи программы Origin. Полученные амплитудные коэффициенты (A) представлены в таблице 2. Точность определения амплитудного коэффициента была около 10%.

Таблица 2. Амплитудные коэффициенты (А) при аппроксимации экспериментальных данных квадратичной зависимостью $Y=A \cdot X^2$.

Кристалл	А
SBN-61:Co	0,049
SBN-61	0,044
SBN-61:Cr	0,033
LiIO ₃	0,033
SBN-61:Nd	0,019
SBN-61:Ni	0,0065
SBN-75	0,00024

Амплитудный коэффициент (А) пропорционален квадратичной нелинейности в среде. Поэтому видно, что максимальная нелинейность наблюдается в кристаллах SBN-61 и SBN-61, легированном ионами Co, и ее величина примерно в полтора раза выше, чем в кристалле LiIO₃. В кристалле SBN-75 квадратичная нелинейность оказалась в 200 раз ниже, чем в SBN-61.

Кристаллы SBN принадлежат к релаксорным сегнетоэлектрикам, в которых при повышении температуры выше комнатной наблюдается размытый фазовый переход из сегнетоэлектрической полярной фазы в параэлектрическую неполярную. Температура фазового перехода зависит от состава кристалла и наличия примесных ионов. Ранее фазовый переход в кристаллах SBN исследовался путем анализа температурных зависимостей диэлектрических постоянных [7, 8].

В настоящей работе для исследования фазового перехода в кристаллах SBN мы использовали зависимость эффективности ГВГ в порошках кристаллов SBN различного состава от температуры в пределах от 5 до 90°C. На рисунках 6, 7 представлены температурные зависимости интенсивности ГВГ. Энергия излучения основной гармоники, длительность импульсов генерации и условия фокусировки контролировались и оставались постоянными в течение всего эксперимента. Из рисунка 6 видно, что в кристалле LiIO₃, в котором фазовый переход в указанном температурном интервале отсутствует, интенсивность ГВГ остается практически постоянной. В кристаллах SBN-61 и SBN-61:Cr, в которых фазовый переход наблюдается при температуре 60-70°C, интенсивность ГВГ падает с повышением температуры. При температуре около 60-70°C амплитуда сигнала ГВГ падает приблизительно в два раза от максимального значения. На рис.7 представлены зависимости интенсивности ГВГ для порошков кристаллов SBN-61:Nd, SBN-61:Ni и SBN-75, в которых фазовый переход наблюдается при более низких температурах. Заметим, что в этих образцах при комнатной температуре наблюдается довольно низкая эффективность ГВГ, что, по-видимому, связано с тем, что образцы SBN находятся в смешанном фазовом состоянии. Дальнейшее понижение температуры может привести к заметному повышению эффективности ГВГ. Соотношение полярной и неполярной фаз в измельченном кристалле при комнатной температуре зависит от состава кристалла и концентрации примесей.

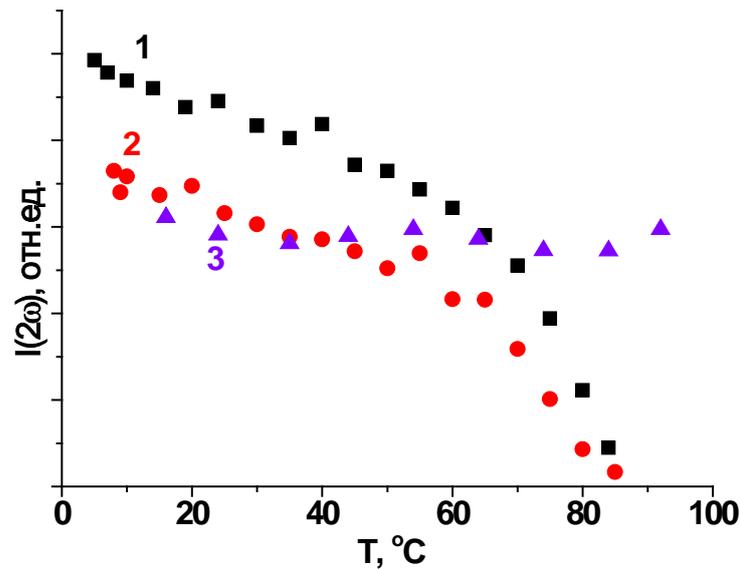


Рис. 6. Зависимость интенсивности второй гармоники при ГВГ от температуры образца для кристаллов SBN-61 (1), SBN-61+Cr₂O₃ (2), LiIO₃ (3).

Из рисунка 7 видно, что постепенное повышение температуры образцов приводит к плавному снижению интенсивности второй гармоники вплоть до ее полного исчезновения. Это свидетельствует о размытом фазовом переходе SBN из сегнетоэлектрической полярной фазы в параэлектрическую неполярную фазу. Заметим, что при последующем охлаждении исследуемых образцов происходит восстановление нелинейных свойств кристаллического порошка, что свидетельствует об отсутствии эффекта гистерезиса.

Проведенные ранее исследования температурных зависимостей диэлектрических свойств кристаллов SBN отмечали протяженность фазового перехода в нем [8]. Однако, нами впервые получены данные, которые могут дать информацию об объемном соотношении сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз в кристалле в зависимости от температуры. В дальнейшем планируется провести исследования при отрицательных температурах, которые позволят выявить в кристалле монофазное сегнетоэлектрическое состояние.

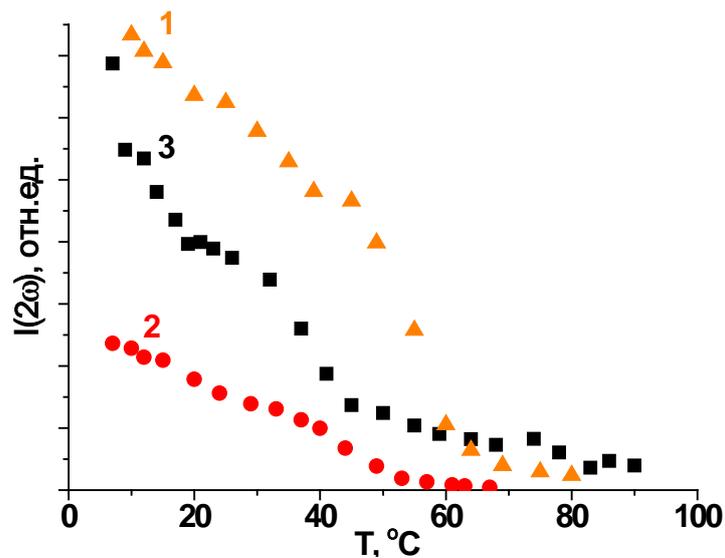


Рис. 7. Зависимость интенсивности второй гармоники при ГВГ от температуры образца для кристаллов SBN-61:Nd (1), SBN-61:Ni (2), SBN-75 (3). Интенсивность кривой (3) увеличена в 20 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые продемонстрирована ГВГ в порошках номинально чистых кристаллов SBN-61 и SBN-75 и кристаллов SBN-61, выращенных из расплавов, легированных примесями 0,5 вес.% Nd_2O_3 , 0,5 вес.% Ni_2O_3 , 0,01 вес.% Cr_2O_3 и 0,01 вес.% Co_3O_4 .

Впервые при помощи ГВГ был исследован фазовый переход в твердых растворах SBN из сегнетоэлектрической полярной фазы в параэлектрическую неполярную. Показано, что фазовый переход характеризуется плавной зависимостью от температуры. Установлено, что в ряде кристаллов SBN, для которых характерна низкая температура фазового перехода, при комнатной температуре в порошкообразных образцах имеет место смешанное фазовое состояние, что обуславливает низкую эффективность ГВГ.

Проведенные исследования показали, что твердые растворы SBN обладают высокой квадратичной нелинейностью в сегнетоэлектрической фазе и могут быть перспективны для создания удвоителей частоты, нелинейных элементов с регулярной периодически модулированной доменной структурой для реализации условий квазисинхронизма. Зависимость фазового состояния SBN от температуры может быть использована для изготовления нелинейных оптических элементов для ГВГ с изменяемым значением квадратичной нелинейной восприимчивости, контролируемым температурой среды.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-02-00157-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Кузьминов Ю.С.** Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением, М., Наука, 1982, 400 с.
2. **Prokhorov A.M., Kuz'minov Yu.S.** Ferroelectric crystals for laser radiation control. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New-York, 1990.
3. **Волк Т.Р., Ивлева Л.И., Иванов В.В., Педько Б.Б., Салобутин В.Ю.** Влияние примесей редкоземельных элементов на фазовый переход и пьезоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция. // Известия РАН, серия физическая, 2000. Т.64. №6. С.1154-1158.
4. **Зверев П.Г., Ивлева Л.И., Карасик А.Я., Луканин В.И., Чунаев Д.С.** Двухфотонное межзонное поглощение в кристаллах ниобата бария стронция. // Квантовая электроника. 2012. Т.42. №7. С.595-598.
5. **Дмитриев В.Г.** Прикладная нелинейная оптика, М., Радио и связь, 1982, 512 стр.
6. **Kurtz S.K., Perry T.T.** A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. // J. Appl. Phys. 1968. V.39, P.3798-3813.
7. **Исаков Д.В., Волк Т.Р., Ивлева Л.И.** Исследование сегнетоэлектрических свойств кристаллов ниобата бария-стронция методом генерации второй гармоники. // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. Вып.11. С.2199-2206.
8. **Гладкий В.В., Кириков В.А., Волк Т.Р., Исаков Д.В., Иванова Е.С.** Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов $\text{Sr}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{Nb}_2\text{O}_6$. // Физика твердого тела. 2003. Т.45. Вып.11. С. 2067-2073.

G.V. Shilova¹, P.G. Zverev^{1,2}, L.I. Ivleva²

¹MPEI, Russia, 111250, Moscow, Krasnokazarmennaya st., 17, E-mail: 9valgal@mail.ru

²A.M. Prokhorov General Physics Institute Russian Academy of Sciences, Vavilov str., 38 Moscow
119991, Russia

SECOND HARMONIC GENERATION IN POWDERED STRONTIUM BARIUM NIOBATE CRYSTALS

The work is devoted to the investigation of second harmonic generation of the radiation with 1064 nm wavelength in powders of strontium barium niobate (SBN) crystals, nominally pure SBN-61 and SBN-75 and SBN-61 doped with Nd, Ni, Cr and Co ions. In the bulk SBN crystals the phase matching conditions for SHG of 1064 nm radiation can not be satisfied. Powders of SBN crystals with average size equaled to coherence length were investigated in the paper. The obtained experimental energy dependencies were well described by the quadratic law that corresponded to the second order nonlinear process. The efficiencies of SHG process in SBN with various compositions were compared at room temperature. It was found that the increase of crystal temperature resulted in the reduction of SHG efficiency that was due to the phase transition of the crystal from ferroelectric to paraelectric phase. The use of SBN for frequency doubling of laser radiation is discussed.

SECOND HARMONIC GENERATION, NONLINEAR CRYSTALS, STRONTIUM BARIUM NIOBATE, PHASE TRANSITION.