

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ПОРОШКАХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

Г. В. Шилова, П. Г. Зверев, Л. И. Ивлева

В статье исследуется генерация второй гармоники (ГВГ) в порошках твердых растворов ниобата бария-стронция (SBN); устанавливается, что с повышением температуры в твердых растворах SBN наблюдается уменьшение эффективности ГВГ, связанное с фазовым переходом из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую фазу; определяются характерные температуры фазовых переходов для чистых и легированных кристаллов SBN.

Ключевые слова: генерация второй гармоники, нелинейные среды, ниобат бария-стронция, сегнетоэлектрики, фазовый переход.

SECOND HARMONIC GENERATION IN POWDERED STRONTIUM BARIUM NIOBATE CRYSTALS

G. V. Shilova, P. G. Zverev, L. I. Ivleva

The work is devoted to the investigation of phase transitions using second harmonic generation (SHG) in strontium barium niobate (SBN) powders. In the bulk SBN crystals the phase matching conditions for SHG of 1064 nm radiation cannot be satisfied. Powders of SBN crystals with average size equaled to coherence length were investigated in the paper. The obtained experimental energy dependencies are described by the quadratic law that corresponded to the second order nonlinear process. It was found that the increase of crystal temperature resulted in the reduction of SHG efficiency is caused by phase transition of the crystal from ferroelectric to paraelectric phase. The phase transition temperatures for pure and doped SBN crystals were determined.

Keywords: second harmonic generation, nonlinear crystals, strontium barium niobate, phase transition.

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 современной лазерной физики. Среди твердотельных нелинейно-оптических материалов особое место занимают сегнетоэлектрические твердые растворы 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 пьезо-, пьезо- и электрооптическими коэффициентами. SBN характеризуется высокими нелинейно-оптическими параметрами, поэтому может рассматриваться в качестве перспективного материала для создания эффективных удвоителей частоты [1; 5–6; 10]. Легирование кристаллов SBN ионами редкоземельных и переходных металлов приводит к появлению примесных дефектов в кристаллах, изменению их фазового состояния, приводящего к изменению оптических и нелинейных характеристик [1; 5].

Из-за малого двулучепреломления SBN условия фазового синхронизма для удвоения частоты лазерного излучения в видимой и ближней ИК области спектра не реализуются. Однако на основе сегнетоэлектрических кристаллов SBN можно создать элементы с периодической модуляцией доменной структуры, которые могут быть интересны для разработки компактных эффективных ГВГ. Целью данной работы было получение ГВГ в номинально чистых и легированных кристаллах SBN, а также исследование зависимостей эффективности ГВГ от состава и температуры нелинейной среды.

Известно, что в оптической среде вектор поляризуемости связан с вектором электрической напряженности электромагнитного поля нелинейным материальным уравнением:

$$P_i = \sum_k \alpha_{ik}(E) E_k, \quad (1)$$

где $\alpha_{ik}(E)$ можно разложить в ряд по степеням напряженности электромагнитного поля E как:

$$\alpha_{ik}(E) = \alpha_{ik} + \sum_{j=1}^3 \chi_{ikj} E_j + \sum_{j=1}^3 \sum_{m=1}^3 \theta_{ikjm} E_j E_m + \dots, \quad (2)$$

где α_{ik} – линейная восприимчивость; χ_{ikj} – квадратичная нелинейная восприимчивость; θ_{ikjm} – кубическая нелинейная восприимчивость.

За процесс ГВГ отвечает коэффициент χ_{ikj} , который отличен от нуля в среде с нецентросимметричной структурой и обращается в ноль в центросимметричной среде. В изотропной нелинейной среде при коллинеарном взаимодействии волн интенсивность излучения на удвоенной частоте $I(2\omega)$ будет квадратично расти до тех пор, пока излучение идет синфазно с основным излучением $I(\omega)$. Из-за дисперсии на длине порядка

длины когерентности $l_{\text{ког}} = \pi / \Delta k$, где $\Delta k = (k(\omega) - k(2\omega))$, возникает волновая расстройка, которая приводит к уменьшению $I(2\omega)$ [4]. Поэтому для эффективной ГВГ обычно выбирают кристаллы с двулучепреломлением, в которых существуют направления распространения, вдоль которых выполняются условия фазового синхронизма. В отрицательных одноосных кристаллах основная волна $I(\omega)$ будет обыкновенной, а волна второй гармоники $I(2\omega)$ – необыкновенной и тогда условие фазового синхронизма можно записать в виде $n_o(\omega) = n^e(2\omega)$.

Схема экспериментальной установки для исследования ГВГ в порошках SBN представлена на рис. 1. Одномодовый одночастотный YAG:Nd-лазер, работающий на длине волны 1,064 мкм с частотой следования импульсов 5 Гц, давал лазерные импульсы с энергией около 10 мДж и длительностью 12 нс. Фазовая пластинка $\lambda/2$ и призма Глана позволяли 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 направлялось на образец. Порошок исследуемого образца помещался на стеклянную подложку, находящуюся на медном блоке, температура которого менялась в диапазоне от 5 до 90 °С и контролировалась термопарой. Температура изменялась путем прокачки воды помпой терморегулятором, которая поддерживала температуру постоянной с точностью $\pm 3^\circ$.

При облучении возбуждающим излучением в порошке исследуемого вещества визуально наблюдалась генерация второй гармоники, излуче-

ние зеленого света. Это излучение собиралось короткофокусной линзой и коллиматором в волоконный световод и направлялось на вход спектрометра USB4000-UV-VIS, Ocean Optics. Спектр рассеянного излучения анализировался

при помощи программы SpectraSuite. В спектре наблюдался интенсивный пик ГВГ на длине волны 532 нм, амплитуда которого была пропорциональна энергии импульса излучения на удвоенной частоте.

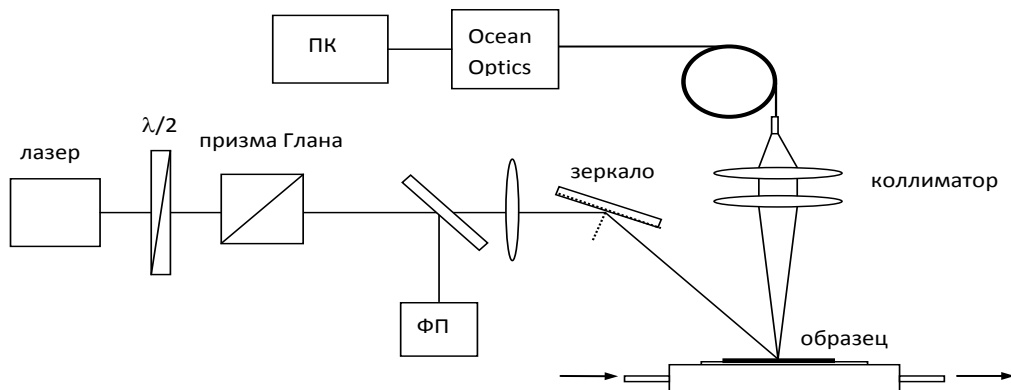


Рис. 1. Экспериментальная установка для исследования ГВГ в порошках кристаллов SBN

Из-за низкого двулучепреломления в кристаллах SBN отсутствуют направления, удовлетворяющие условию фазового синхронизма для ГВГ излучения с длиной волны 1,064 мкм. Поэтому в объемных образцах SBN ГВГ неэффективна. В работе были исследованы порошки кристалла SBN с размером зерен порядка длины когерентности. В табл. 1 представлены литературные данные по величине показателя преломления для обыкновенного и необыкновенного луча на длине волны

1 064 нм и 532 нм, а также расчетные значения длины когерентности для ГВГ в направлении, перпендикулярном оптической оси кристалла. Для этого использовалось выражение [9]:

$$l_{\text{ког}} = \frac{\lambda}{4(n^e(2\omega) - n_o(\omega))}. \quad (3)$$

Видно, что в кристаллах SBN длина когерентности для ГВГ излучения с длиной волны 1 064 нм равна 3–5 мкм.

Таблица 1

Рассчитанные длины когерентности для ГВГ излучения с длиной волны 1 064 нм в кристаллах SBN и данные по показателям преломления [8]

Кристалл	$n_o(\omega)$	$n^e(2\omega)$	$n^e(2\omega) - n_o(\omega)$	$l_{\text{ког}}$, мкм
SBN-61	2,25	2,326	0,076	3,487
SBN-75	2,25	2,341	0,091	2,912

Экспериментальные образцы исследуемых порошков изготавливались из номинально чистых кристаллов SBN-61, SBN-75 и 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 . В качестве образца сравнения использовался порошок из кристалла LiIO_3 . Образцы кристаллов объемом около 10 мм³ перетирались в яшмовой ступке. Измерение размера частиц порошка проводилось с помощью оптического ми-

кроскопа, сопряженного с фотокамерой и персональным компьютером и показали, что основную часть порошка составляют частицы SBN размером <5 мкм, то есть порядка длины когерентности для ГВГ излучения с длиной волны 1 064 нм.

Нами была измерена интенсивность излучения второй гармоники при ГВГ в порошках кристаллов SBN и LiIO_3 в зависимости от энергии падающего на образец излучения. Полученные экспериментальные зависимости представлены на рис. 2. Видно, что полу-

ченные экспериментальные кривые хорошо описываются квадратичной зависимостью (рис. 2 б). Крутизна энергетической зависимости определяется величиной квадратичной нелинейной восприимчивости (рис. 2 а). Согласно рис. 2, в номинально чистом кристалле SBN-61 (2), кристалле SBN-61, легированном Co (1) нелинейность несколько выше, чем в кристалле SBN-61:Cr (3) и LiIO_3 (4). В кристаллах SBN-61:Ni (5), и SBN-75 (6) нелинейность значительно ниже, чем в других кристаллах.

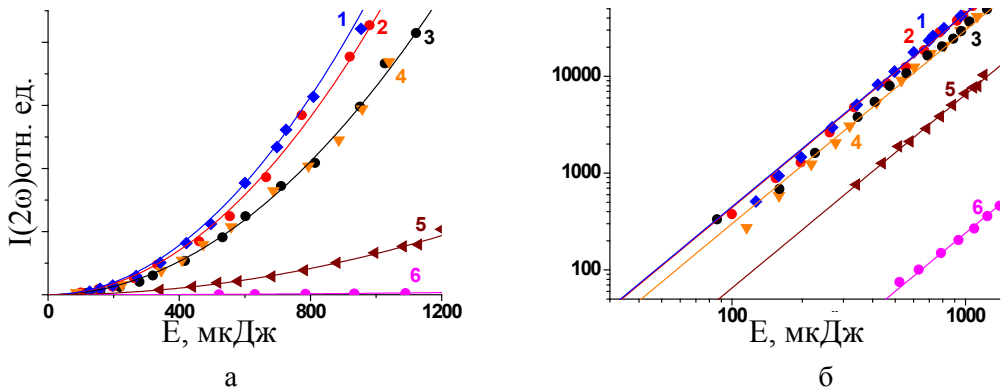


Рис. 2. Зависимости интенсивности второй гармоники при ГВГ излучения с длиной волны 1,064 мкм от энергии падающего на образец излучения в линейном (а) и двойном логарифмическом (б) масштабе, 1 – SBN-61:Co; 2 – SBN-61; 3 – SBN-61:Cr; 4 – LiIO_3 ; 5 – SBN 61:Ni; 6 – SBN-75

Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы квадратичными зависимостями вида $Y = A \cdot X^2$ (сплошные линии на рис. 2). Коэффициент A пропорционален квадрату квадратичной нелинейной восприимчивости χ в среде. Значения χ для

кристаллов SBN были рассчитаны относительно известного значения χ для кристалла LiIO_3 (табл. 2). Видно, что величина χ варьируется в широком диапазоне от $16,3 \cdot 10^{-12}$ до $1,2 \cdot 10^{-12}$ м/В в зависимости от собственного и примесного состава кристалла SBN.

Таблица 2

Коэффициенты (A) и расчетные относительные значения квадратичной нелинейной восприимчивости в исследованных кристаллах при T=300 К

Кристалл	A, отн. ед.	χ , 10^{-12} м/В
SBN-61:Co	0,04500	16,3
SBN-61	0,04400	16,1
SBN-61:Cr	0,03300	14,0
LiIO_3	0,03300	14,0
SBN-61:Ni	0,00650	6,2
SBN-75	0,00024	1,2

На рис. 3 представлены температурные зависимости интенсивности ГВГ в порошках исследованных кристаллов. Энергия излучения основной гармоники, длительность импульсов генерации и условия фокусировки в течение эксперимента оставались постоянными. Из рисунка видно, что в кристалле LiIO_3 интенсивность ГВГ в данном температурном интервале остается практически постоянной. В кристаллах SBN с ростом температуры наблюдается уменьшение эффективности ГВГ, причем зависимости имеют характерный излом. Кристаллы SBN характеризуются размытым фазовым переходом из сегнетоэлектрической полярной фазы в параэлектрическую неполярную фазу. Температура фазового перехода зависит от собственного и примесного состава кристалла SBN. На рис. 3 показано, что в кристаллах SBN-61 и SBN-61:Cr излом наблюдается при температурах 77 и

72 °С. В образцах SBN-61:Nd, SBN-61:Ni и SBN-75 он наблюдается при более низких температурах: 50, 45 и 35 °С соответственно.

Наблюдаемый изгиб в температурной зависимости, видимо, определяется температурой фазового перехода. Дальнейшее повышение температуры образцов приводит к плавному снижению интенсивности второй гармоники вплоть до ее полного исчезновения. Отметим, что при последующем охлаждении всех исследуемых образцов происходило восстановление нелинейных свойств, что свидетельствовало об отсутствии эффекта гистерезиса в данном температурном диапазоне. В табл. 3 показано, что полученные экспериментальные значения температуры фазового перехода согласуются с литературными данными, полученными другими экспериментальными методами [2; 7].

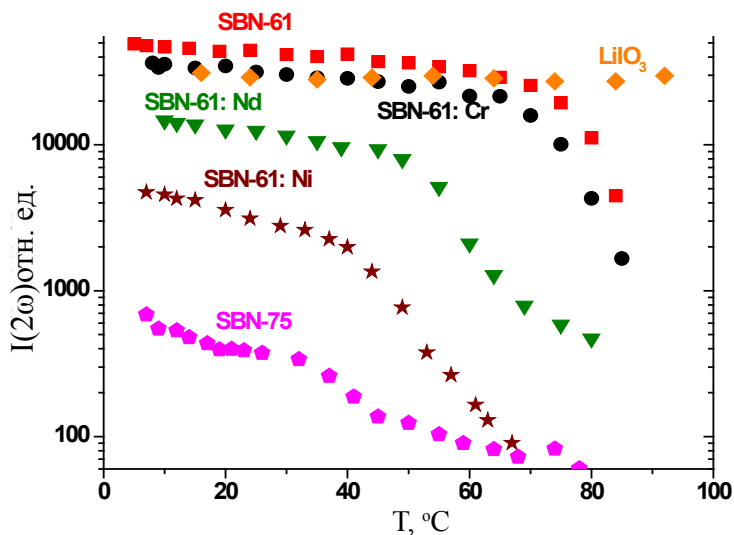


Рис. 3. Зависимость интенсивности второй гармоники при ГВГ от температуры образца

Заметим, что вторая группа образцов также характеризуется более низкой эффективностью ГВГ при комнатной температуре, причем в SBN-75 она была приблизительно в 200 раз ниже, чем в SBN-61.

Это свидетельствует о том, что образцы SBN разного состава при комнатной температуре находятся в различных фазовых состояниях, для которых характерно уменьшение величины квадратичной не-

линейной восприимчивости. Полученные данные могут дать информацию о степени нецентросимметричности фазового

состояния кристаллов SBN в зависимости от их собственного и примесного состава и температуры.

Т а б л и ц а 3

Зависимость температуры фазовых переходов в SBN от состава

Кристалл	T _{фп} , °C	
	Настоящая работа	Литературные данные
SBN-61	77	81 [2]
SBN-61:Cr	72	77 [7]
SBN-61:Ni	50	54 [Там же]
SBN-61:Nd	45	61 [2]
SBN-75	32	40–50 [Там же]

Итак, впервые при помощи ГВГ был исследован фазовый переход в твердых растворах SBN из сегнетоэлектрической полярной фазы в паразлектрическую неполярную. Нами было показано, что фазовый переход характеризуется плавной зависимостью от температуры с характерным изломом, определяемым температурой фазового перехода в среде. В ходе работы было установлено, что в ряде кристаллов SBN, для которых характерна низкая температура фазового перехода, при комнатной температуре наблюдается низкая эффективность ГВГ.

Проведенные исследования показали, что твердые растворы SBN-61, SBN-61:Cr обладают высокой квадратичной нелинейностью при комнатной температуре и могут быть перспективными для создания удвоителей частоты, нелинейных элементов с регулярной периодически модулированной доменной структурой для реализации условий квазисинхронизма. Зависимость величины квадратичной нелинейной восприимчивости в SBN от температуры может быть использована для изготовления нелинейных оптических элементов для ГВГ с эффективностью преобразования, контролируемой температурой среды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Влияние примесей редкоземельных элементов на фазовый переход и пьезоэлектрические свойства кристаллов ниобата бария-стронция / Т. Р. Волк [и др.] // Известия РАН (Физическая серия). – № 64. – 1154 (2000).
2. Волк, Т. Р. Процессы поляризации кристаллов ниобата бария-стронция в импульсных полях / Т. Р. Волк, Д. В. Исаков, Л. И. Ивлева // Физика твердого тела. – № 45. – 1463 (2003).
3. Особенности сегнетоэлектрических свойств кристаллов Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb₂O₆ / В. В. Гладкий [и др.] // Физика твердого тела. – № 45. – 2067 (2003).
4. Дмитриев, В. Г. Прикладная нелинейная оптика / В. Г. Дмитриев. – Москва : Радио и связь, 1982. – 512 с.
5. Двухфотонное межзонное поглощение в кристаллах ниобата бария стронция / П. Г. Зверев [и др.] // Квантовая электроника. – № 42. – 595 (2012).
6. Кузьминов, Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением / Ю. С. Кузьминов. – Москва : Наука, 1982. – 400 с.
7. Пилипенко, А. С. Температурная эволюция диэлектрических и акустических параметров монокристаллов SBN, легированных хромом / А. С. Пилипенко, А. И. Бурханов, Л. И. Ивлева // Физика твердого тела. – № 51. – 543 (2009).
8. Compositional dependence of optical and vibrational properties of strontium barium niobate (Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆) / David C. [et al.] // Phys. Stat. Sol. (b) 244. 2137 (2007).

9. Kurtz, S. K. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials / S. K. Kurtz, T. T. Perry // J. Appl. Phys. №39, 3798 (1968).

10. Prokhorov A.M. Ferroelectric crystals for laser radiation control / A. M. Prokhorov, Yu. S. Kuz'minov // Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New-York, (1990).

Поступила 13.01.2014 г.

Об авторах:

Шилова Галина Валерьевна, студент ФГПОУ ВПО НИУ «Московский энергетический институт» (г. Москва, Россия), 9valgal@mail.ru

Зверев Петр Георгиевич, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН (г. Москва, Россия), zverev@lst.gpi.ru

Ивлева Людмила Ивановна, доктор технических наук, заведующий лабораторией Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН (г. Москва, Россия), ivleva@lst.gpi.ru

Для цитирования: Шилова, Г. В. Генерация второй гармоники в порошках кристаллов ниобата бария стронция / Г. В. Шилова, П. Г. Зверев, Л. И. Ивлева // Вестник Мордовского университета. – 2014. – № 1. – С. 43–49.

REFERENCES

1. Volk T. R., Ivleva L. I., Ivanov V. V., Ped'ko B. B., Salobutin V. Y. Vlijanie primesej redkozemel'nyh jelementov na fazovyj perehod i p'ezojelektricheskie svojstva kristallov niobata barija-stroncija. [Influence of impurities of rare earth elements on the phase transition and piezoelectric properties of crystals of strontium barium niobate]. *Izvestija RAN, serija fizicheskaja* – Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Physics Series. 2000, vol. 64, no. 6, pp.1154 – 1158.

2. Isakov D. V., Volk T. R., Ivleva L. I. Processy poljarizacii kristallov niobata barija-stroncija v impul'snyh poljah [Investigation of the ferroelectric properties of crystals of strontium barium niobate by second harmonic generation]. *Fizika tverdogo tela* – Physics of the Solid State. 2009, vol. 51, no. 11, pp. 2199 – 2206.

3. Gladkiy V. V., Kirikov V. A., Volk T. R., Isakov D. V., Ivanova E. S. Osobennosti segnetoelektricheskikh svojstv kristallov $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$ [Peculiarities of the ferroelectric properties of crystals $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$]. *Fizika Tverdogo Tela* – Solid State Physics. 2003, vol. 45, no. 11, pp. 2067 – 2073.

4. Dmitriev V. G. Prikladnaja nelinejnaja optika [Applied Nonlinear Optics]. Moscow, Radio i svjaz' Publ., 1982, 512 p.

5. Zverev P. G., Ivleva L. I., Karasik A. Y., Lukanin V. I., Chunaev D. S. Dvuhfotonnoe mezhzonnnoe pogloshhenie v kristallah niobata barija stroncija [Two-photon interband absorption in strontium barium niobate crystals]. *Kvantovaya elektronika* – Quantum Electronics. 2012, vol. 42, no. 7, pp. 595 – 598.

6. Kuz'minov Y. S. Segnetoelektricheskie kristally dlja upravlenija lazernym izlucheniem [Ferroelectric Crystals for Laser Radiation Control]. Moscow, Nauka Publ., 1982, 400 p.

7. Pilipenko A. S., Burhanov A. I., Ivleva L. I., Temperaturnaja jevoljucija dijelektricheskikh i akusticheskikh parametrov monokristallov SBN, legirovannyh hromom [Temperature evolution of dielectric and acoustic properties of SBN doped with chrome]. *Fizika Tverdogo Tela* – Physics of the Solid State. 2009, vol. 51, no. 3.

8. Compositional dependence of optical and vibrational properties of strontium barium niobate ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) / David C. [et al.] // Phys. Stat. Sol. (b) 244. 2137 (2007).

9. Kurtz S. K., Perry T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics*. 1968, vol. 39, pp. 3798 – 3813.

10. Prokhorov A. M., Kuz'minov Yu. S. Ferroelectric crystals for laser radiation control. Adam Hilger, Bristol, Philadelphia and New-York, 1990.

About the authors:

Shilova Galina Valer'evna, student of Moscow Power Engineering Institute (Moscow, Russia), 9valgal@mail.ru

Zverev Petr Georgievich, head of Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia), Doktor Nauk degree holder in Physical and Mathematical sciences, zverev@lst.gpi.ru

Ivleva Lyudmila Ivanovna, head of Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia), Doktor Nauk degree holder in Technical sciences, ivleva@lst.gpi.ru

For citation: Shilova G. V., Zverev P. G., Ivleva L. I. Generacija vtoroj harmoniki v poroshkah kristallov niobata barija stroncija [Second Harmonic Generation In Powdered Strontium Barium Niobate Crystals]. *Vestnik Mordovskogo Universiteta* – Mordovia University Bulletin. 2014, no. 1, pp. 43 – 49.