

К. С. АЛЕКСАНДРОВ, А. Т. АНИСТРАТОВ, Л. П. ЗУБАНОВА,
И. С. КАБАНОВ, В. Ф. ШАБАНОВ

(Красноярск)

НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

В связи с развитием лазерной техники непрерывно возрастают потребности в материалах для управления излучением. Среди перспективных материалов для нелинейной оптики особое место занимают сегнетоэлектрические кристаллы. Исследования соединений этого класса, кроме прямых данных о величинах и механизмах оптической нелинейности, позволяют получить дополнительные сведения о механизме возникновения спонтанной поляризации.

Сегнетоэлектрические свойства натрия-аммония селената дигидрата $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (НАСеД) впервые были обнаружены в работе [1]. При комнатной температуре кристалл принадлежит пространственной группе $P2_12_12_1$ с числом формульных единиц на элементарную ячейку $z=4$. Ниже точки Кюри он имеет моноклинную симметрию $P2_1$ [2]. Отсутствие центра инверсии в обеих модификациях кристалла позволяет наблюдать генерацию второй оптической гармоники (ВОГ) в широком интервале температур. Настоящая работа посвящена исследованиям нелинейных оптических свойств НАСеД.

Бесцветные прозрачные монокристаллы объемов более 5 см^3 выращивались из водных растворов по методу испарения. Ориентировка образцов проводилась рентгеновским методом на рентген-дифрактометре УРС-50И с точностью $\pm 10-15'$.

В зависимости от условий кристаллизации могут быть выращены кристаллы с точками Кюри либо -93 , либо -97°C [3]. В настоящей работе исследования проводились на образцах с $T_c = -97^\circ\text{C}$.

В соответствии с симметрией параэлектрической фазы в тензоре 3-го ранга нелинейной восприимчивости отличны от нуля лишь компоненты χ_{14} , χ_{25} и χ_{36} , в низкосимметричной фазе — χ_{14} , χ_{15} , χ_{24} , χ_{25} , χ_{31} , χ_{32} , χ_{33} , χ_{36} .

Известно, что для получения полной мощности второй гармоники необходимо выполнение условий синхронизма:

$$K^{2\omega} = K_j^\omega - K_k^\omega, \quad (1)$$

где k — волновой вектор. Равенство (1) может быть выполнено и в векторном виде, но при непараллельном распространении волн накачки и излучения уменьшается эффективная длина взаимодействия. Наиболее просто и эффективно удается согласовать фазы в двулучепреломляющих средах, где в произвольных направлениях могут распространяться обыкновенные и необыкновенные волны с различными фазовыми скоростями (показателями преломления). Условие синхронизма (1) выполняется в направлениях, где $n_e^{2\omega} = n_0^\omega$, луч накачки с частотой ω обыкновенный, луч второй гармоники необыкновенный либо $n_e^{2\omega} = \frac{1}{2}(n_e^\omega + n_0^\omega)$. Для одноосных кристаллов нахождение этих условий при известной дисперсии показателей преломления не вызывает затруднений.

В случае оптически двуосных кристаллов, к которым принадлежит и исследуемый кристалл, расчет синхронизма более сложен. Для лю-

бого направления $S(S_x, S_y, S_z)$ необходимо найти значения показателей преломления. Они определяются величиной полуосей эллипса сечения оптической индикатрисы

$$\frac{x^2}{n_p^2} + \frac{y^2}{n_m^2} + \frac{z^2}{n_n^2} = 1 \quad (2)$$

с плоскостью $S_x x + S_y y + S_z z = 0$.

Совместное решение уравнений (1) и (2) с учетом дисперсионной зависимости главных значений показателей преломления позволяет определить направления, в которых выполняется условие согласования фаз.

При этом необходимо решить уравнение четвертого порядка относительно n или второго относительно n^2 . Обозначим один из корней $n_{+(-)}^{2(\omega)}$, а второй — $n_{-(+)}^{2(\omega)}$. В области нормальной дисперсии возможны равенства двух типов:

$$\text{а) } n_{+(-)}^{2(\omega)} = n_{-(+)}^{2(2\omega)}, \quad (3)$$

что соответствует одинаковым фазовым скоростям первой и второй гармоник, но взаимно перпендикулярным ориентациям векторов электрических полей;

$$\text{б) } \frac{1}{2} \left(\sqrt{n_{+(-)}^{2(\omega)}} + \sqrt{n_{-(+)}^{2(\omega)}} \right) = \sqrt{n_{-(+)}^{2(2\omega)}}, \quad (4)$$

здесь перпендикулярны поляризации взаимодействующих волн на частоте ω и 2ω .

В частных случаях (сечение координатными плоскостями, а также для одноосных кристаллов) выражения (3), (4) соответствуют:

$$\begin{aligned} O_1 O_1 - E_2 & \quad E_1 E_1 - O_2; \\ E_1 O_1 - E_2 & \quad E_1 O_1 - O_2, \end{aligned}$$

где $O_{1(2)}$ обозначает поляризацию обыкновенного, а $E_{1(2)}$ — необыкновенного лучей.

Формулы для нахождения углов частотного синхронизма в двуосных кристаллах получены в работе [4]. Остальные направления могут быть найдены путем численного решения. Дисперсионная зависимость $n_p(\lambda)$, $n_m(\lambda)$, $n_g(\lambda)$ для $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в видимой области спектра определена ранее в работе [5]. Показатели преломления на частоте второй гармоники находились путем экстраполяции и оказались соответственно равными:

$$n_p = 1,479; \quad n_m = 1,4945; \quad n_g = 1,4974.$$

Численный расчет производился на ЭВМ. Было выяснено, что в исследуемом кристалле возможно направление синхронизма, близкое к 90° . При наличии такого синхронизма обыкновенный и необыкновенный лучи в этом направлении распространяются с наименьшими углами отклонения друг от друга и тем самым область их перекрывания (взаимодействия) увеличивается. По этой же причине требования к точности ориентации образца оказываются менее жесткими.

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для возбуждения второй оптической гармоники использовался лазер 1 на алюмоиттриевом гранате марки ЛТИПЧ-5 с линией генерации $\lambda = 1,06$ мк. Светофильтром 2 выделялась лишь линия накачки, и пластинкой 3 луч делился на два с соотношением интенсивности 1:10.

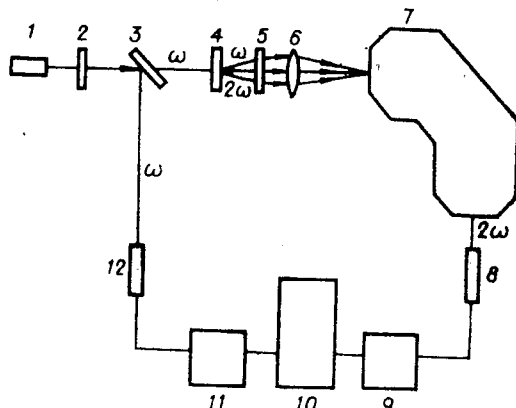


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

Более мощный использовался для возбуждения ВОГ в образце 4. Преобразованное излучение, пройдя через светофильтр 5 типа СЗС-10, отсекающий линию генерации, равную 1,06 мк, собиралось конденсором 6 на щели двойного монохроматора 7. Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-79 8. Пройдя усилитель 9, электрический сигнал поступал в первый канал самописца ЭПП-09. Слабый луч от разделительной пластинки 3 использовался для контроля мощности лазера 1. Отразившись от пластинки, луч поступал на ФЭУ-78 12, электрический сигнал которого после усилителя 11 подавался во второй канал самописца 10. Третий канал служил для регистрации температуры. Таким образом, сигнал ВОГ регистрировался в режиме непрерывного изменения температуры образца от -183 до $+27^\circ\text{C}$. Скорость охлаждения кристалла равнялась $0,1 \pm 0,01$ град/мин вдали от фазового перехода и $0,05$ град/мин в области точки Кюри. Определение направлений синхронизма и угловой ширины производилось при комнатной температуре на монокристаллических образцах с помощью столика Федорова.

Найденные экспериментально углы синхронизма находятся в удовлетворительном соответствии с расчетными. Они имеют, действительно, значения, близкие к 90° . Например, угол синхронизма $00-E$ в плоскости $N_m N_p = 82^\circ$, а для взаимодействия $0E-0$ в плоскости $N_s N_m = 80^\circ$.

Коэффициент преобразования во вторую гармонику при согласовании фаз измерялся относительно KDP. Он оказался меньше последнего в 5–6 раз. Зависимость интенсивности ВОГ от ориентации кристалла вблизи положения синхронизма приведена на рис. 2, из которого видно, что угловая ширина синхронизма $\approx 1^\circ$. Это почти на порядок больше, чем для KDP.

По этой причине вполне допустимо увеличение эффективности преобразования путем фокусировки возбуждающего луча. Исследуемые кристаллы довольно стойки к действию лазерного излучения. Имевшийся в нашем распоряжении луч мощностью 150 мВт/см^2 в образцах не вызывал каких-либо изменений.

Температурные изменения интенсивности ВОГ параэлектрической фазы вплоть до T_c не имеют каких-либо аномалий. Одной из отличительных особенностей сегнетоэлектрической фазы $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является большая величина спонтанного поворота 22° z -сечения опти-

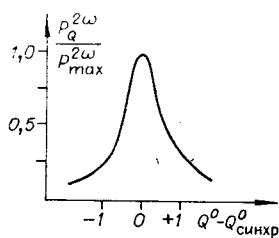


Рис. 2. Угловая зависимость сигнала ВОГ: $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

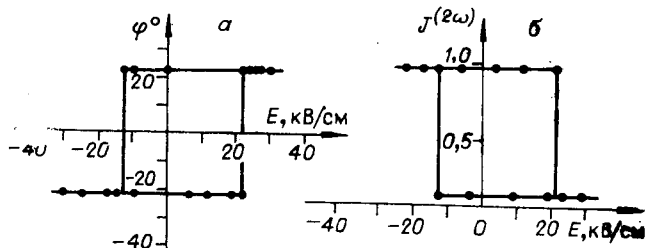


Рис. 3. Зависимость φ_s (а) и $J^{(2\omega)}$ (б) от величины электрического поля $t = -115^\circ\text{C}$.

ческой индикатрисы в зависимости от температуры [6]. Для сравнения напомним, что у сегнетовой соли соответствующее значение $\varphi_s = 1,5^\circ$ [7].

В работе [6] была показана возможность осуществления 100%-ной импульсной модуляции света за счет переполаризации образцов внешним полем. Мы исследовали зависимость интенсивности второй гармоники как функции внешнего электрического поля при температуре образцов -140°C . Эта зависимость представлена на рис. 3, а. Для сравнения (см. рис. 3, б) показаны соответствующие изменения φ_s . Таким образом, в отличие от широко применяемых электрооптических модуляторов, работающих за счет изменения двулучепреломления, исследуемый объект может быть применен для этих целей на основе другого физического явления. Поскольку дисперсия по повороту индикатрисы в NaCeD мала, прибор на его основе способен модулировать белый свет. Управляющее поле можно существенно уменьшить, используя более тонкие образцы.

Из-за аномально большого спонтанного электрооптического эффекта по повороту индикатрисы весьма трудно провести корректные исследования температурной зависимости интенсивности ВОГ в сегнетоэлектрической фазе. Для выполнения условий синхронизма необходимо было вращать кристалл вслед за изменениями направлений синхронизма вследствие разворотов φ_s , а грани образцов стачивать так, чтобы они оставались перпендикулярными к лучу накачки. Следует учесть и то обстоятельство, что в интенсивность второй гармоники монокристаллических образцов в любом из направлений синхронизма вносят вклад различные компоненты тензора нелинейной восприимчивости. Итак, определить вклад каждой компоненты и проследить его изменение с температурой на монокристаллических образцах не удастся. По этой причине измерения температурной зависимости интенсивности ВОГ проведены на порошковых образцах с размером зерна не более 0,1 мм.

Экспериментально определенная интенсивность ВОГ $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в широком температурном интервале представлена на рис. 4, кривая а. Медленный рост интенсивности в интервале от -100 до -20°C сменяется более крутым ходом ниже точки Кюри. Точка излома на графике совпадает с T_c . В области -160°C кривая зависимости $J^{(2\omega)}(T)$ плавно уменьшает наклон и дальше выходит на насыщение.

Для поликристаллических образцов сегнетоэлектриков обычно используется соотношение [8] $J^{(2\omega)} \sim P_s^2$.

Температурное поведение спонтанной поляризации NaCeD исследовалось в работе [9]. Зависимость $P_s(T)$, нормированная на 1 при -170°C , приведена на рис. 5, кривая а.

Интенсивность второй гармоники представлена на рис. 5, кривая б. Из рисунка видно, что для исследуемого объекта пропорциональность между $(J^{(2\omega)})^{1/2}$ и P_s не выполняется. Особенно большое различие в поведении этих величин ниже -120°C , где P_s уже близка к насыщению.

На наш взгляд, объяснение этого явления следует искать в микромеханизмах возникновения спонтанной поляризации и микроскопических факторах, обуславливающих температурную зависимость $J^{(2\omega)}$.

Согласно [10], основной вклад в P_s NaCeD связан со структурным изменением натрий-кислородного октаэдра. Его перестройка происходит не скачком в T_c , а плавно изменяется до -120°C . Это подтверждено и в недавней работе [11] по исследованию спектров комбинационного рассеяния. Ни-

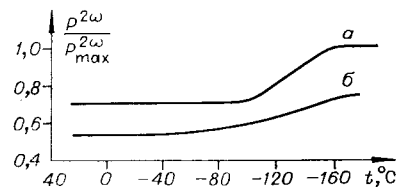


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности $J^{(2\omega)}$ порошкообразных образцов: $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (кривая а) и $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (кривая б).

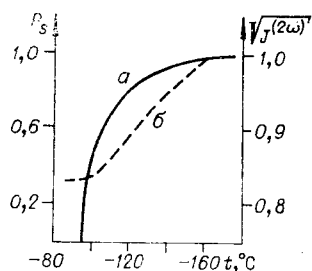


Рис. 5. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s (кривая *a*) и интенсивности второй гармоники $\sqrt{J^{(2\omega)}}$ (кривая *б*).

же -120°C существенное изменение силового поля происходит лишь на группах NH_4 . Нарастает их структурная неэквивалентность и уменьшается время реориентации [12], что в какой-то мере коррелирует с поведением $J^{(2\omega)}$.

В изоморфном $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристалле $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ниже точки фазового перехода (-170°C) изменение позиционного силового поля у NH_4 происходит более медленно. Наклон кривой $J^{(2\omega)}(T)$ (см. рис. 4, кривая *б*) также более пологий.

Таким образом, экспериментальные результаты дают основание полагать о наличии существенного вклада в компоненты тензора нелинейной восприимчивости от подрешеток аммонийных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Александров, И. П. Александрова, Л. И. Жеребцова, А. И. Ростунцова, Т. А. Лейбович, М. П. Зайцева. Сегнетоэлектрические свойства кристалла $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «ФТТ», 1969, т. 11, с. 2027.
2. А. И. Круглик, В. И. Симонов, В. И. Юзвак. Кристаллическая структура натрия аммоний селената дигидрата $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «Кристаллография», 1973, т. 18, с. 287.
3. В. И. Юзвак, И. П. Александрова, В. Н. Щербakov. Ядерный магнитный резонанс Na^{23} в кристалле $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «ФТТ», 1971, т. 13, с. 1932.
4. Р. Ю. Орлов. Генерация гармоник оптического излучения в двуосных кристаллах.— «Изв. высш. учеб. заведений. Радиофизика», 1969, т. 12, с. 1351.
5. А. Т. Анистратов, С. В. Мельникова. Линейный электрооптический эффект в сегнетоэлектрике $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «Кристаллография», 1972, т. 17, с. 149.
6. К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Н. Р. Иванов, С. В. Мельникова, Л. А. Шувалов. Аномально-большой спонтанный поворотный электрооптический эффект в сегнетоэлектрике $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «ФТТ», 1973, т. 15, с. 456.
7. Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. М., «Мир», 1965.
8. В. С. Горелик, О. П. Максимов, Г. Г. Митин, М. М. Сущинский. Температурная зависимость интенсивности второй оптической гармоники в титанате бария.— «ФТТ», 1974, т. 15, с. 1688.
9. Л. И. Жеребцова, Д. В. Штайн. Пироэлектрический эффект в $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «Кристаллография», 1975, т. 20, с. 176.
10. И. П. Александрова, В. Ф. Шабанов, В. И. Юзвак, К. С. Александров. Механизм сегнетоэлектрического перехода в $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «ДАН», 1974, т. 216, с. 1630.
11. V. Fawcett, D. A. Long, V. N. Sankaranaryan. Raman investigation of $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal at $293-89^\circ\text{K}$.— «J. Raman Spectroscopy», 1975, vol. 3, p. 177.
12. И. П. Александрова, В. И. Юзвак, В. Н. Щербakov. Ядерный магнитный резонанс D^2 в сегнетоэлектрике $\text{NaNH}_4\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.— «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1971, т. 35, с. 1807.

Поступила в редакцию 2 февраля 1976 г.