

УДК 537.226/228.1:536.424.1

КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2007 г. И. А. Андреев*, канд. физ.-мат. наук, Л. И. Ивлева**, канд. хим. наук

* Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

E-mail: andi.17@bk.ru

** Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

Упругие и фотоупругие свойства кристаллов ZnSe и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ исследованы методом акусто-оптической брэгговской дифракции. Также изучено вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, используя пуги коротких пикосекундных импульсов. Показатель акусто-оптического качества M_2 ZnSe, в 4–20 раз больший, чем у кристаллов LiNbO_3 , делает ZnSe эффективной средой акустооптического взаимодействия. Вследствие существования широкой ВКР-активной моды и стационарного характера ВКР, кристаллы $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ являются привлекательными для эффективного преобразования пикосекундных импульсов.

Коды OCIS: 160.1050, 120.2130.

Поступила в редакцию 20.12.2006.

Поиск и исследование новых эффективных нелинейных материалов для акустооптической дифракции в режиме Брэгга и вынужденного комбинационного рассеяния являются важной задачей физики лазерных кристаллов, связанной с разработкой новых лазеров и устройств управления лазерным излучением.

Широкозонный кубический (точечная группа 43m) полупроводник селенид цинка ZnSe и тригональный (точечная группа 3m) сегнетоэлектрик ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ имеют очень привлекательные свойства. Кристаллы ZnSe имеют широкий спектр оптического пропускания от 0,4 до 14 мкм, малые значения скоростей поперечного и продольного звука 1,8 и 4,0 км/с и высокое значение показателя преломления 2,66. Эти свойства у акустооптических материалов важны для создания дефлекторов и модуляторов лазерного излучения.

Кристалл ортованадат кальция $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ является высокотемпературным сегнетоэлектриком и может быть интересен для преобразования частоты лазерного излучения. По типу сингонии и высокому значению температуры Кюри $T_c = 1110^\circ\text{C}$ кристалл $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ подобен LiNbO_3 . Но в отличие от LiNbO_3 $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ обладает малым двулучепреломлением $\Delta n = 0,03$, устойчив к воздействию лазерного излучения с интенсивностью до 100 Вт/мм^2 и может быть активирован ионами редкоземельных элементов. Кристаллы ZnSe и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ – привлекательные, но малоизученные соединения.

Упругие и фотоупругие свойства кристаллов ZnSe и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

Высокочастотные оптические методы (Брэгга и Мандельштама–Бриллюэна) обладают большей чувствительностью по сравнению с радиотехническими (эхо-импульс) и низкочастотными оптическими (Шеффера–Бергмана и Рамана–Ната) методами, причем метод Брэгга в экспериментальном отношении проще метода Мандельштама–Бриллюэна [1, 2]. Кришером [3] показана возможность измерения скорости звука на частоте 10^9 Гц при размере образца 10 мм с точностью до 0,1%.

Оригинальная экспериментальная установка для определения упругих и фотоупругих свойств кристаллов, использующая явление рассеяния света на звуке в режиме Брэгга, описана в работе [4]. При помещении торца преобразователя LiNbO_3 в полость перестраиваемого коаксиального четверть-волнового СВЧ-резонатора (метод К.Н. Баранского) в преобразователе возбуждались гиперзвуковые упругие волны частотой 500–1700 МГц в виде импульсов длительностью 1 мкс с частотой следования 1 кГц.

В работе измерялась интенсивность излучения He–Ne-лазера, дифрагированного на упругих импульсах в кристаллах. Применение электронной схемы выделения и накопления видеоимпульсов, поступающих с ФЭУ-79, позволило определять изменения интенсивности дифракционных импульсов в образцах с точностью не хуже 1% [5].

Таблица 1. Скорости упругих волн в ZnSe для различных направлений и поляризаций

Обозначение	Мода	Распространение	Поляризация	[6]	Настоящая работа
V_1	продольная	[001]	[001]	4,038	$4,06 \pm 0,02$
V_2	сдвиговая	[001]	[110]	2,777	$2,74 \pm 0,01$
V_3	продольная	[110]	[110]	4,549	$4,55 \pm 0,02$
V_4	сдвиговая	[110]	[001]	2,778	$2,74 \pm 0,01$
V_5	сдвиговая	[110]	[110]	1,832	$1,82 \pm 0,01$

Все грани образцов обрабатывались по оптическим стандартам – чистота по 14-му классу, плоскостность не хуже 0,5 кольца, непараллельность граней, перпендикулярных к направлению распространения звука, не более 5". Погрешность геометрии образцов не хуже $\pm 10^{-2}$ мм, погрешность ориентации не хуже 15' по осям X , Y и 2' по оси Z .

Образцы, приготовленные для исследований методом брэгговского рассеяния, имели форму прямоугольных призм размерами $15 \times 12 \times 10$ мм. В работе применялись нерезонансные стержневые преобразователи LiNbO₃, в которых при возбуждении поверхности торца с помощью резонатора СВЧ распространялись упругие волны с вектором распространения, направленным вдоль длины преобразователя. Направления Z и $+163^\circ/Y$ являются в LiNbO₃ направлениями распространения соответственно чистых продольных и чистых поперечных волн.

Преобразователи продольных (Z -среза) и сдвиговых ($+163^\circ/Y$ -среза) волн имели форму цилиндров длиной 10–12 мм и диаметром 5 мм. Обработка их была такая же, как и исследуемых кристаллов. Идентификация направления вектора смещения у преобразователей сдвиговых волн проводилась на установке по исследованию акустического парамагнитного резонатора в Институте физики СПбГУ. Полученные в работе значения скоростей продольного и поперечного звука в ZnSe в сравнении с результатами Ли [6] приведены в табл. 1. Рассчитанные значения упругих постоянных ZnSe в сравнении с результатами Ли [6] и Берлинкура [7] приведены в табл. 2.

Абсолютные значения фотоупругих постоянных p_{ij} кристаллов ZnSe были определены методом Диксона–Коэна (рис. 1) из сравнения интенсивностей

импульсов света, рассеянного в селениде цинка и ниобате лития, с погрешностью 5%, используя вы-

ражение $\left(\frac{I_4 I_5}{I_1 I_3}\right)^{1/2} = \frac{(n^6 p^2 / \rho V^3)_{\text{ZnSe}}}{(n^6 p^2 / \rho V^3)_{\text{LN}}}$. В табл. 3 при-

ведены значения фотоупругих постоянных p_{ij} и показателя акустооптического качества M_2 ZnSe и LiNbO₃. Необходимо отметить, что фотоупругие постоянные $p_{31} = 0,178$; $p_{33} = 0,155$ LiNbO₃ и $p_{11} = p_{22} = p_{33} = 0,175$; $p_{44} = p_{55} = p_{66} = 0,145$ ZnSe примерно равны. Однако показатель акустооптического качества $M_2 = p_{\text{эф}}^2 n^6 / \rho V^3$ селенида цинка, наиболее важный параметр, характеризующий эффективность акустооптического взаимодействия, вследствие высокого значения показателя преломления и низких скоростей звука в ZnSe оказывается в 4–20 раз выше, чем у ниобата лития.

Исследования распространения продольных упругих волн в полидоменном образце Ca₃(VO₄)₂ по

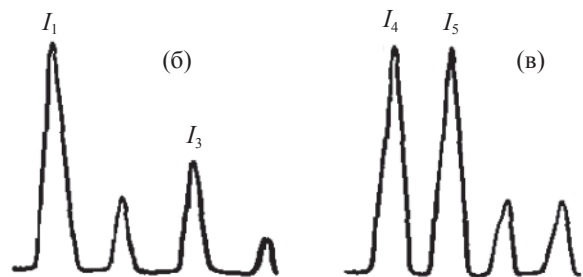
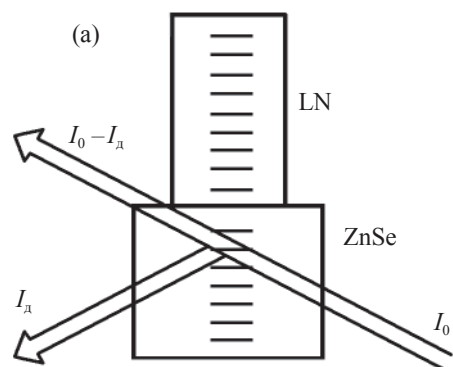


Рис. 1. Дифракция Брэгга в ZnSe (а), осциллограммы дифрагированных импульсов в кристалле LN (б) и ZnSe (в) (метод Диксона–Коэна). I_0 – интенсивность падающего, I_d – дифрагированного лучей.

Таблица 2. Упругие постоянные кристалла селенида цинка ZnSe

Упругая постоянная C_{ij}	Настоящая работа	[6]	[7]
$C_{11} = \rho V_1^2 = \rho(V_3^2 - V_4^2 + V_5^2)$	$87,1 \pm 0,8$	$85,9 \pm 0,3$	$81,0 \pm 5,2$
$C_{12} = \rho(V_1^2 - 2V_5^2)$	$52,2 \pm 0,8$	$50,6 \pm 0,4$	$48,8 \pm 4,9$
$C_{44} = \rho V_2^2 = \rho V_4^2$	$39,4 \pm 0,4$	$40,6 \pm 0,2$	$44,1 \pm 1,3$

Примечание. Все значения C_{ij} в 10^{10} дин/см², $\rho = 5,26$ г/см³

Таблица 3. Фотоупругие постоянные p_{ij} и показатель акустооптического качества $M_2 = p^2 n^6 / \rho V^3$ кристаллов ZnSe и LiNbO₃ на длине волны 0,633 мкм

Кристалл	Плотность, г/см ³	n_0	p_{ij}	$M_2 \times 10^{18}$, с ³ /Г
LiNbO ₃	4,7	2,20	$p_{11} = 0,036$, $p_{12} = 0,072$, $p_{31} = 0,178$, $p_{13} = 0,092$, для L [100] $p_{33} = 0,088$, $p_{33} = 0,155$,	7,0
ZnSe	5,26	2,66	$p_{11} = p_{22} = p_{33} = 0,175$, $p_{12} = p_{13} = 0,05$, для L [100] $p_{44} = p_{55} = p_{66} = 0,145$ 65 для S [110]	32

Таблица 4. Скорость и затухание продольного звука в Ca₃(VO₄)₂ для различных направлений распространения

Направление	Скорость, 10 ⁵ см/с	Затухание на частоте 500 МГц	
		дБ/мкс	дБ/см
Z, [0001]	6,23	3,8	6,0
Y, [1010]	5,84	6,9	12,0
X, [1120]	5,57	7,5	13,5
45° YZ	6,01	5,7	9,5

осям X , Y , Z и вдоль направления YZ при комнатной температуре показали, что Ca₃(VO₄)₂ обладает высокими значениями скоростей и, учитывая полидоменное состояние образца, малым затуханием звука, особенно вдоль полярной оси [8, 9]. Результаты измерений скорости и затухания упругих волн с частотой 500 МГц вдоль четырех указанных направлений при $T = 300$ К приведены в табл. 4. Измерения коэффициента затухания продольных волн как функции частоты в диапазоне частот 500–1100 МГц показали хорошее соответствие квадратичной зависимости $\alpha \sim \omega^2$ для волн, распространяющихся в любом исследуемом направлении (рис. 2). Дифракция на сдвиговых волнах в исследованных образцах не наблюдалась возможно не только из-за более сильного рассеяния сдвиговых волн на доменных стенках, но и вследствие малых “сдвиговых” фотоупругих постоянных. Можно ожидать, что затухание в монокристаллическом Ca₃(VO₄)₂ может быть уменьшено на порядок. Такое заключение следует из двух общих положений, основанных на связи затухания с тепловыми колебаниями решетки и подтвержденных экспериментально: величина затухания обратно пропорциональна температуре Дебая T_D и кристаллы более сложного состава имеют меньшее затухание.

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе представлена зависимость коэффициента затухания

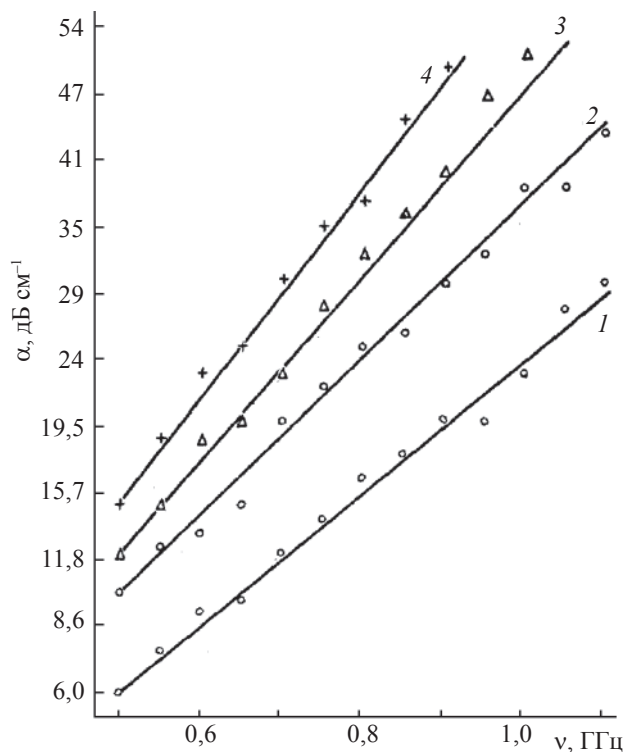


Рис. 2. Частотные зависимости затухания продольного звука в Ca₃(VO₄)₂ для различных направлений. 1 – вдоль Z , 2 – вдоль 45° YZ , 3 – вдоль X , 4 – вдоль Y .

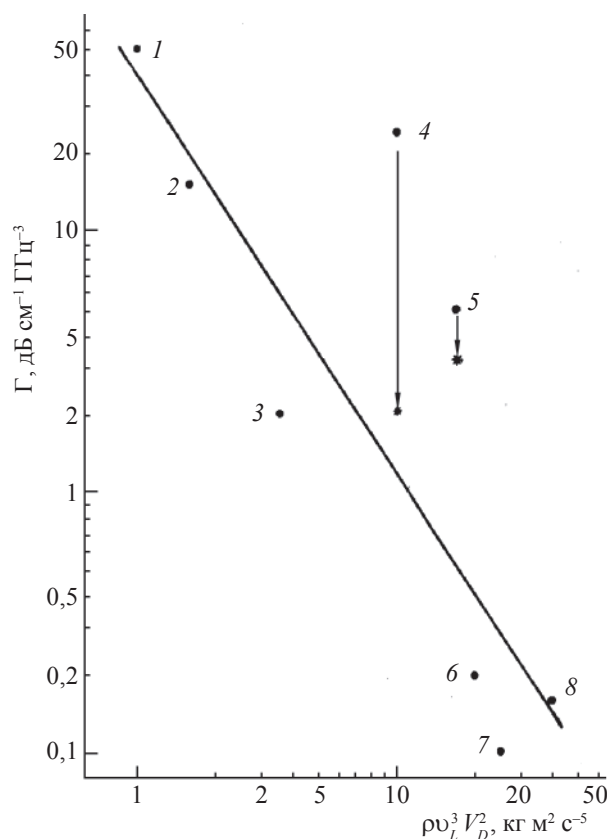


Рис. 3. Акустические потери в кристаллах как функция произведения $\rho V_L^3 V_D^2$, нормированные на частоту 1 ГГц. 1 – Pb₂MoO₅, 2 – PbMoO₄, 3 – Gd₂(MoO₄)₃, 4 – Ca₃(VO₄)₂, 5 – Li₂GeO₃, 6 – LiNbO₃, 7 – LiTaO₃, 8 – Y₃Fe₅O₁₂.

хания $\Gamma = \alpha/v^2$ от произведения $\rho V_L^3 V_D^2$ для хорошо известных кристаллов двойных оксидов Pb_2MoO_6 , PbMoO_4 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Li_2GeO_3 и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Высокое значение $T_D = 465$ К, а следовательно, и $\rho V_L^3 V_D^2$ и сложный состав кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ позволяют надеяться на уменьшение затухания до 2–3 дБ/см на частоте 1 ГГц.

Вынужденное комбинационное рассеяние в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

Оптическая схема установки для исследования вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) показана на рис. 4. Неодимовый лазер на кристалле граната с ламповой накачкой 1 излучал в импульсно-периодическом режиме пуги импульсов длительностью 15 пс с суммарной энергией в пуге около 1 мДж. На рис. 5 представлены осциллограммы импульсов накачки (а) и стоксова излучения (б), полученные с помощью цифрового осциллографа 2 от одной вспышки лазера. Временные параметры импульсов рассеянного и возбуждающего излучений измерялись разработанной в ИОФ АН электрооптической камерой ИМАКОН-501 3 с разрешением 2–3 пс, сопряженной с кремниевой CCD-матрицей 4. Спектральный состав излучения накачки и рассеянного излучения анализировался полихроматором PGS-2 5 с сопряженной CCD-матрицей [10].

В ВКР-эксперименте исследовались образцы кристаллов $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ длиной 30 мм. Из энергетических

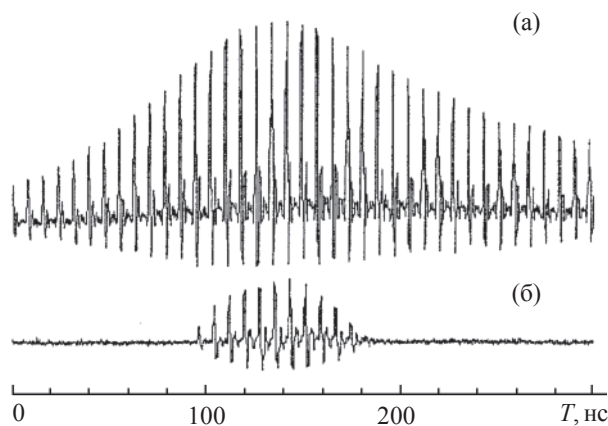


Рис. 5. Осциллограммы импульсов накачки (а) и стоксова излучения (б).

зависимостей эффективности стоксова излучения на переднем фронте пуга накачки были определены пороговые значения энергии накачки для ВКР в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Эффективность определялась как отношение энергии стоксова излучения к падающей энергии накачки. В кристалле $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ наблюдается максимальное среди известных кристаллов значение произведения пороговой энергии накачки на длину кристалла, равное 60 мкДж см. В кристалле наблюдается самая широкая линия (47 см^{-1}) активного ВКР-колебания с частотой 854 см^{-1} , что говорит о малом времени фазовой релаксации колебательного возбуждения, стационарном характере ВКР и возможной перспективе использования кристалла для субпикосекундных ВКР-импульсов [11].

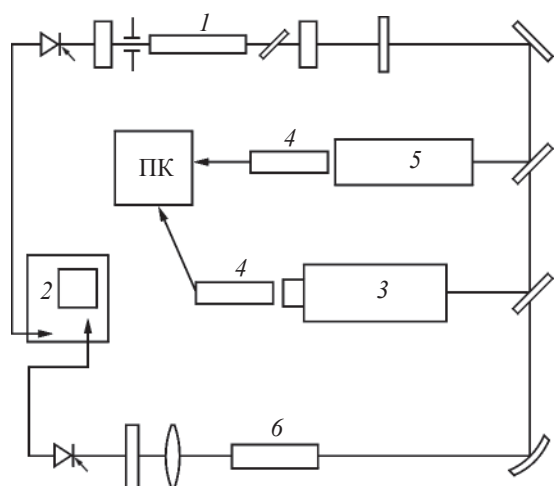


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для исследования вынужденного комбинационного рассеяния. 1 – лазер, 2 – осциллограф, 3 – электрооптическая камера, 4 – CCD-матрица, 5 – полихроматор, 6 – образец.

Заключение

Кристаллы ZnSe имеют очень широкий спектр оптического пропускания от 0,4 до 14 мкм, малые значения скоростей поперечного и продольного звука 1,8 и 4,0 км/с, высокие значения фотоупругой постоянной $p_{11} = 0,175$ и показателя преломления 2,66. Это определяет высокое значение показателя акустооптического качества M_2 , в 4–20 раз большее, чем у хорошо известного ниобата лития, что делает кристаллы ZnSe перспективной средой для управления мощным оптическим излучением в широкой области спектра.

В ванадате кальция наблюдается самая широкая среди других исследованных кристаллов линия (47 см^{-1}) активного ВКР-колебания с частотой 854 см^{-1} , что говорит о перспективе использования кристалла $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ при создании источников лазерного излучения в новых спектральных областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леманов В.В., Смоленский Г.А. Гиперзвуковые волны в кристаллах // УФН. 1972. Т. 108. В. 3. С. 465–501.
2. Гуляев Ю.В., Проклов В.В., Шкердин Г.Н. Дифракция света на звуке в твердых телах // УФН. 1978. Т. 124. В. 1. С. 61–71.
3. Krisher C. Measurement of sound velocities in crystals using Bragg diffraction of light and applications to lanthanum fluoride // Appl. Phys. Lett. 1968. V. 13. P. 310–311.
4. Андреев И.А., Величко И.А. Способ измерения скорости и затухания упругих волн // А. с. № 879413. Бюл. изобр. 1981. № 41. С. 247–250.
5. Андреев И.А., Величко И.А. Установка для измерения скорости и затухания упругих волн // А. с. № 878021. 1981.
6. Lee B.H. Elastic constants of ZnTe and ZnSe between 77–300 K // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 2984–2987.
7. Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L.R. Electroelastic properties of the sulfides, selenides and tellurides of zinc and cadmium // Phys. Rev. 1963. V. 129. P. 1009–1017.
8. Андреев И.А., Ивлева Л.И. Гиперзвук в монокристалле нового сегнетоэлектрика $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ // ФТТ. 1981. Т. 23. В. 12. С. 3721–3724.
9. Андреев И.А., Ивлева Л.И. Скорость и затухание ВЧ фононов в новом сегнетоэлектрике $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ Сегнетоэлектрики. Минск, 1983. С. 141–150.
10. Зверев П.Г., Карасик А.Я., Басиев Т.Т., Ивлева Л.И., Осико В.В. Вынужденное комбинационное рассеяние пикосекундных импульсов в кристаллах SrMoO_4 и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ // Квант. электрон. 2003. Т. 33. (4). С. 331–334.
11. Andreyev I.A., Ivleva L.I. ZnSe and $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ as nonlinear crystals for the efficient laser radiation conversion and control // Proc. 2-nd Inter. Conf. on Physics of Laser Crystals. Ylta. 2005. OC8.