

ИВАНОВА В. Г., ЗВЕРЕВ П. Г., ШИЛОВА Г. В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И НЕЛИНЕЙНЫХ СВОЙСТВ
КРИСТАЛЛОВ ЛАНГАСИТА**

Аннотация. Исследована граница фундаментального поглощения в кристалле лангасита. Определена ширина запрещенной зоны, которая составила 6,5 эВ. Методом генерации второй гармоники в порошках установлено, что величина квадратичной нелинейной восприимчивости в кристалле лангасите примерно в 7 раз выше, чем в кварце.

Ключевые слова: лангасит, фундаментальное поглощение, ширина запрещенной зоны, генерация второй гармоники, квадратичная нелинейная восприимчивость.

IVANOVA V. G., ZVEREV P. G., SHILOVA G. V.

**A STUDY OF OPTICAL AND NONLINEAR PROPERTIES
OF LANGASITE CRYSTAL**

Abstract. The edge of fundamental absorption in langasite crystal was studied. The energy gap was measured to be 6,5 eV. Using the technique of the second harmonic generation in powdered samples, the value of the quadratic nonlinear susceptibility in langasite crystal was estimated to be 7 times higher than that in quartz.

Keywords: langasite, fundamental absorption, energy gap, second harmonic generation, quadratic nonlinear susceptibility.

Кристалл лангасита (ЛГС, $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) является известным пьезоэлектрическим и лазерным материалом. Он обладает высокими пьезо-, акусто- и электрооптическими характеристиками. В 1983 г. он был впервые предложен в качестве матрицы для создания лазерно-активных сред [1]. Позднее было установлено, что кристалл ЛГС обладает высокими пьезоэлектрическими параметрами, в три раза выше, чем у кварца [2]. С тех пор ЛГС в основном используется для изготовления объемных и поверхностных акустических датчиков. Современные технологии роста позволяют получать кристаллы ЛГС большого размера и высокого оптического качества, изготавливать на их основе нелинейно-оптические элементы.

Развитие технологии роста позволяло получить монокристаллы ЛГС высокого оптического качества, и использовать их для лазерной физики. Кристаллы ЛГС обладают хорошими электрооптическими свойствами и могут использоваться для модуляции добротности резонатора лазера [3]. ЛГС, активированные ионами Nd^{3+} , могут использоваться в качестве активных лазерных сред, в том числе для лазеров с диодной накачкой.

Кристаллическая структура лангсита принадлежит к тригональной системе, пространственная группа $P321$. Кристалл ЛГС нецентросимметричный, поэтому в нем может наблюдаться генерация второй гармоники, генерация суммарной и разностной частоты. Активированные кристаллы ЛГС можно использовать для создания лазеров с нелинейным преобразованием частоты в самой лазерной среде.

Для создания лазера с нелинейным преобразованием в синий и ближний УФ спектральные диапазоны необходимо использовать кристаллы прозрачные в этой области. Близость края фундаментального поглощения кристалла может приводить к возникновению заметного двухфотонного поглощения, то есть одновременного поглощения двух фотонов с переходом электронов в зону проводимости. Чтобы оценить вероятность этого процесса необходимо знать значение ширины запрещенной зоны E_g в среде. Чем больше будет E_g , тем дальше будет прозрачность среды в ближнюю УФ спектральную область.

Целью настоящей работы было исследовать границу фундаментального поглощения в ближней УФ спектральной области в кристалле ЛГС, определить ширину запрещенной зоны E_g и измерить квадратичную нелинейную восприимчивость.

Экспериментальные образцы монокристаллов ЛГС были выращены в компании «Фомос-Материалс». Использовались экспериментальные образцы кристаллов длиной 40 мм, 7,8 мм и 200 мкм.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре Cary 5000. На рис.1 представлен обзорный спектр кристалла ЛГС в видимой и ближней ИК спектральных областях. Видно, что в целом области прозрачности простирается от 0,25 до 5 мкм.

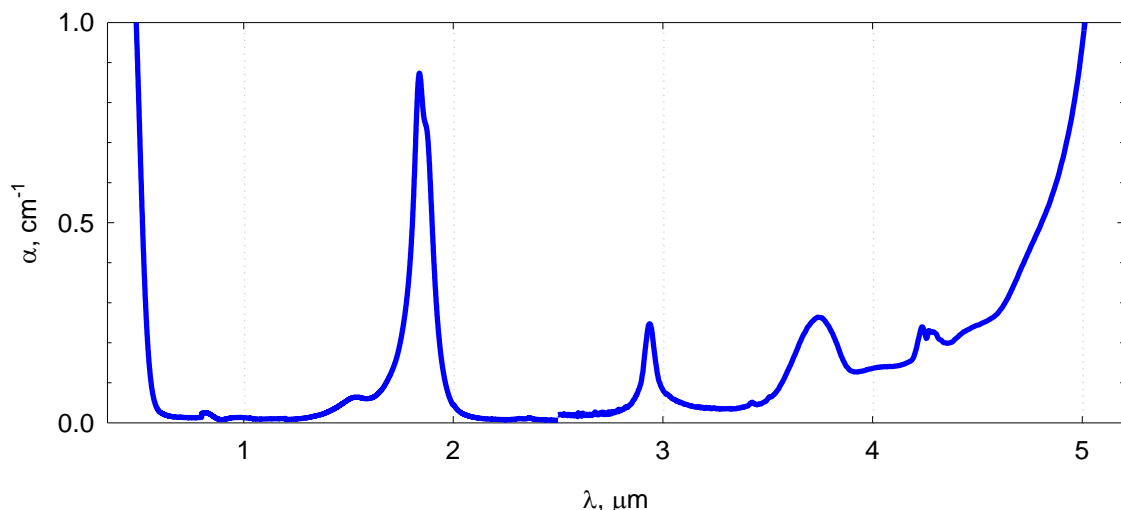


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла ЛГС при комнатной температуре.

Для исследования границы фундаментального поглощения и измерения ширины запрещенной зоны E_g измерялись спектры поглощения при комнатной температуре и

температуре жидкого азота ($T=77\text{K}$). В последнем случае образец помещался в пенопластовый дюар с кварцевыми световодами, который устанавливался в рабочий канал спектрофотометра.

Согласно [4] вблизи края фундаментального поглощения в области частот $\omega < E_g/\hbar$ наблюдается экспоненциальная частотная зависимость коэффициента поглощения α от частоты излучения ω , которая описывается уравнением Урбаха как:

$$\alpha = \alpha_0 \cdot \exp \left[\frac{-\gamma \cdot (E_g - \hbar\omega)}{k \cdot T} \right] \quad (1)$$

Здесь E_g – ширина запрещенной зоны, T – абсолютная температура образца, k – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, α и γ – константы. Видно, что при логарифмическом масштабе по оси Y зависимость будет иметь линейный характер. На рисунке 2 показаны зависимости коэффициента поглощения в кристалле ЛГС для двух температур. При охлаждении кристалла спектр поглощения смещается в УФ область. Согласно уравнению (1) в точке пересечения зависимостей, полученных для разных температур, $\hbar\omega = E_g$, что дает значение E_g . Для кристалла ЛГС оно составило 6,5 эВ, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными по аналогичным кристаллам.

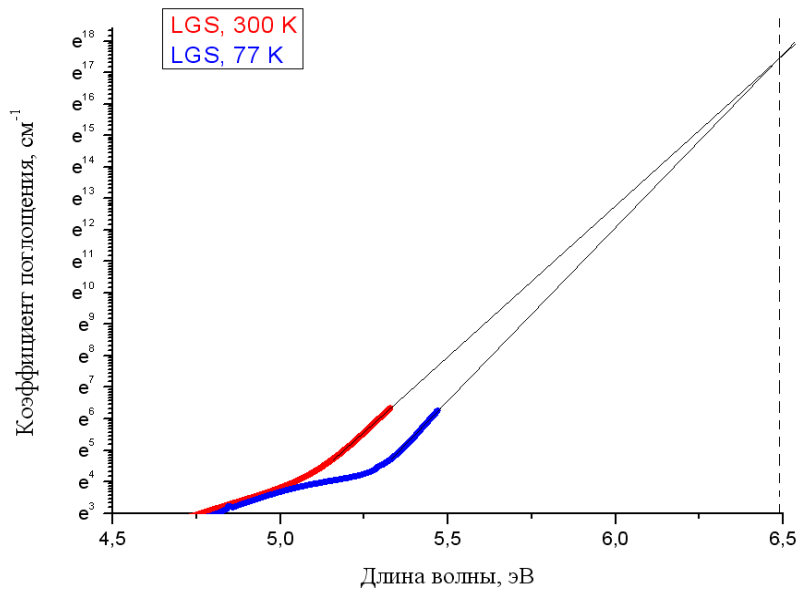


Рис. 2. Спектр поглощения кристалла ЛГС в области фундаментального поглощения при $T=300\text{ K}$ и $T=77\text{ K}$.

Отсутствие центра симметрии в кристаллах ЛГС позволяет их использовать для генерации второй гармоники (ГВГ). В кристалле ЛГС отсутствует направление фазового синхронизма для ГВГ излучения с длиной волны 1064 нм. Это означает, что интенсивность

излучения на удвоенной частоте достигает своего максимума на длине порядка длины когерентности, а затем падает [5]. Для исследования удвоения лазерного излучения с длиной волны 1,064 мкм использовался метод ГВГ в порошках [6]. В этом случае используются порошки с размером зерна меньше длины когерентности. Мы провели сравнение ГВГ в ЛГС и кристаллическом кварце. Эти материалы принадлежат одной кристаллографической группе, поэтому эффективность ГВГ в порошках одинакового размера позволит определить величину квадратичной нелинейной восприимчивости.

В таблице 1 представлены значения показателей преломления n_o и n_e в кристаллах, рассчитанные по литературным данным, и соответствующие им значения длины когерентности для ГВГ. В экспериментах использовались порошки этих кристаллов с размером зерен меньше 5 мкм, то есть меньше длины когерентности. Контроль размера частиц порошка проводился с помощью оптического микроскопа.

Таблица 1

Рассчитанные длины когерентности для ГВГ излучения с длиной волны 1064 нм в кристаллах ЛГС и кварц и данные по показателям преломления.

Кристалл	$n_o(1064 \text{ нм})$	$n_e(532 \text{ нм})$	$l_{\text{когерент}}, \text{ мкм}$
Кварц [4]	1,535	1,556	12,66
ЛГС [5]	1,877	1,923	5,761

Оптическая схема для исследования ГВГ в порошках подробно описана в [7] и использовала одномодовый одночастотный YAG:Nd лазер, работающий на длине волны 1,064 мкм с частотой следования импульсов 5 Гц. Лазер давал импульсы с энергией около 10 мДж и длительностью 12 нс. Фазовая пластинка $\lambda/2$ и призма Глана позволяли плавно изменять энергию импульсов лазерного излучения. Излучение накачки падало на образец почти перпендикулярно. Рассеянное обратно излучение, содержащее ГВГ, собиралось в волоконный световод короткофокусной линзой и направлялось на вход спектрометра Ocean Optics USB4000-UV-VIS.

Зависимости интенсивности ГВГ от падающего излучения для двух образцов ЛГС и кристаллического кварца представлены на рисунке 3. Видно, что зависимости хорошо описываются квадратичной функцией $Y = A \cdot X^2$. Коэффициент A пропорционален квадрату квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$ в среде. Используя литературные данные $\chi^{(2)}$ и d для кварца мы определили величины $\chi^{(2)}$ и d для лангасита (табл. 2). Видно, что нелинейная восприимчивость лангасита почти в семь раз выше, чем в кварце.

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

Кристалл	χ , м/В	d , м/В	
		эксперимент	литература [5]
Кварц	$0,66 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$
ЛГС	$4,67 \cdot 10^{-12}$	$23,3 \cdot 10^{-13}$	-

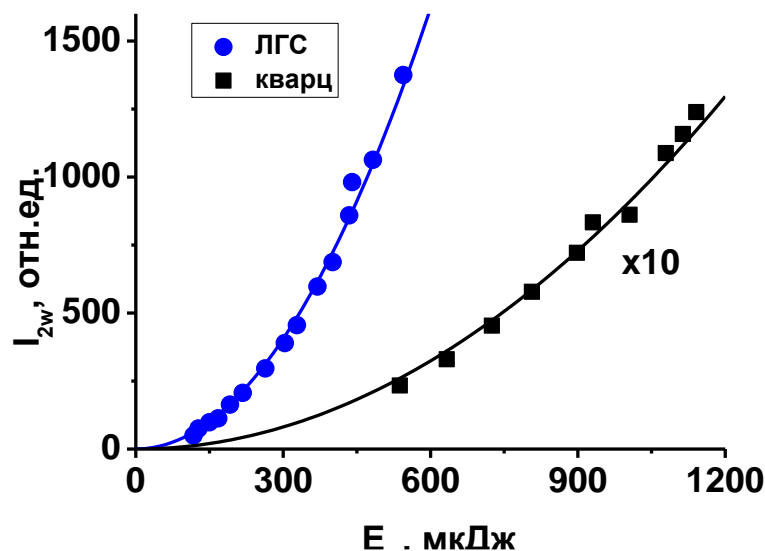


Рис. 3. Зависимости интенсивности второй гармоники излучения ($\lambda = 532$ нм) от энергии падающего на образец излучения ($\lambda = 1064$ нм) для порошков ЛГС и кристаллического кварца.

Таким образом, проведенные исследования показали, что кристалл ЛГС обладает хорошей прозрачностью в синем спектральном диапазоне, вплоть до 250 нм. Большая ширина запрещенной зоны в LGS, равная 6,5 эВ, свидетельствует, что его можно использовать для нелинейного преобразования лазерного излучения в видимой и ближней УФ спектральной области. Кристалл ЛГС обладает высоким значением квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(2)}$, которое в 7 раз выше, чем в кристаллическом кварце и может быть использован в качестве полифункционального материала для одновременной лазерной генерации и ГВГ в активной лазерной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaminskii A. A., Mill B. V., Khodzhabyan G. G. et al. Investigation of trigonal $(La_{1-x}Nd_x)_3Ga_5SiO_{14}$ crystals. I. Growth and optical Properties // Phys. Stat. Sol. (a). – 1983. – Vol. 80. – pp. 387-398.

2. Андреев И. А., Дубовик М. Ф. Новый пьезоэлектрик лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ - материал с нулевым температурным коэффициентом частоты упругих колебаний // Письма в ЖТФ. – 1984. – Т. 10, № .8. – С. 487-491.
3. Lu G.W., Li C.X., Wang W.C. et al. Raman scattering spectra of $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) crystals // Phys. Stat. Sol. (b). – 2004. – Vol. 241. – pp. 439-446.
4. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Phys. Rev. – 1953. – Vol. 92. – pp. 1324-1355.
5. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика: генераторы второй гармоники и параметрические генераторы света. – М.: Радио и связь, 1982. – 352 с.
6. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. // J. Appl. Phys. – 1968. – Vol.39. – pp. 3798-3813.
7. Шилова Г. В., Зверев П. Г., Ивлева Л. И. // Вестник Мордовского университета, сер. «Естественные и технические науки». – 2014. – № 1-2. – С. 43.