

Преобразование широкополосного ИК-излучения в кристаллах ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного состава

07, июль 2012

DOI: 10.7463/0712.0431642

Литвинова М.Н., Сюй А.В., Криштоп В.В., Сидоров Н.В.,

Палатников М.Н.

УДК 535.2 :548.1.022

Россия, ДВГУПС
Россия, ИХТРЭМС КНЦ РАН
man_nen@mail.ru
alsyuy271@gmail.com
krishtop@list.ru
sidorov@chemy.kolasc.net.ru
palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

Введение

Кристаллы ниобата лития являются наиболее перспективными кристаллами для преобразований ИК-сигналов и изображений, основанных на нелинейно-оптических процессах генерации второй гармоники и суммарных частот [1, 2]. В работе [3] было исследовано влияние температуры теплового объекта и параметров излучения накачки на спектр и эффективность преобразования широкополосного инфракрасного излучения в кристалле ниобата лития. Однако влияние состава кристалла ниобата лития на спектр преобразованного широкополосного излучения до сих пор не было изучено.

В работе исследовано преобразование широкополосного ИК-излучения в монокристаллах ниобата лития с разным отношением $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в условиях не критичного 90-градусного синхронизма при реализации векторных взаимодействий световых волн.

Кристаллы ниобата лития стехиометрического состава с отношением $R = 1$, выращенные из расплава с избытком Li_2O , отличаются высокоупорядоченной катионной подрешеткой [4, 5] и более стойки к оптическому повреждению [5], но обладают большой оптической неоднородностью, которая резко снижает эффективность нелинейно-оптических преобразований [6]. Кроме того, значительная неоднородность состава по длине були, возникающая в процессе роста, затрудняет выращивание таких кристаллов достаточно большого размера [5]. Монокристаллы ниобата лития с отношением $R = 0,946$, выращенные из обедненного Li_2O расплава, соответствующего конгруэнтному составу, характеризуются разупорядоченной катионной подрешеткой и наиболее высоким

оптическим качеством [5, 6]. Однако такие кристаллы обладают повышенной фоторефрактивной чувствительностью к повреждению лазерным излучением, что ограничивает их применение в оптических устройствах [4-7].

Выращивание оптически однородных кристаллов ниобата лития для использования его в нелинейно-оптических преобразователях и других устройствах квантовой электроники возможно при содержании в расплаве конгруэнтного состава с отношением $R=0,946$ примеси $6 \text{ мас.} \% K_2O$ [5, 6]. Монокристаллы ниобата лития с близким к стехиометрическому составом с отношением $R = 0,988$, выращенные с использованием примеси K_2O , имеют более разупорядоченную структуру и характеризуются постоянным показателем преломления вдоль оси роста [5, 6]. При малых мощностях лазерного излучения (меньше 30 мВт) кристаллы ниобата лития с близким к стехиометрическому составом обладают меньшим фоторефрактивным эффектом по сравнению со стехиометрическими кристаллами [8, 9]. При больших мощностях лазерного излучения (больше 30 мВт) эффект фоторефракции в кристаллах ниобата лития с близким к стехиометрическому составом значительно выше, чем в кристаллах стехиометрического состава [9].

Монокристаллы, характеризующиеся более упорядоченной структурой, обладают минимальным фоторефрактивным эффектом [5]. Увеличение фоторефрактивного эффекта в кристаллах ниобата лития при разупорядочении структуры, объясняется наличием большего количества заряженных собственных дефектов, создающих глубокие уровни захвата в запрещенной зоне [9].

Экспериментальные исследования

В работе исследованы монокристаллы ниобата лития стехиометрического состава ($Li/Nb = 1$), выращенные методом Чохральского из расплава с 58,6 моль % Li_2O , и монокристаллы ниобата лития с близким к стехиометрическому составом, выращенные модифицированным методом Чохральского из расплава конгруэнтного состава в присутствии флюса K_2O . Исследуемые образцы отличаются упорядочением структурных единиц катионной подрешетки вдоль полярной оси кристалла. Монокристаллы конгруэнтного состава характеризуются более разупорядоченной катионной подрешеткой и более высокой однородностью показателя преломления вдоль полярной оси кристалла, по сравнению с кристаллами стехиометрического состава [5].

Номинально чистые монокристаллы стехиометрического состава $LiNbO_3 \text{ стех. (58,6 мол.} \% Li_2O)$ и конгруэнтного состава $LiNbO_3 \text{ конгр.}$ имели форму куба с размерами $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$ с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям x, y, z . Ось z совпадала по направлению с полярной осью кристалла P_s . Монокристалл ниобата лития с близким к стехиометрическому составом $LiNbO_3$ ($6 \text{ мас.} \% K_2O$) имел форму

параллелепипеда с размерами $10 \times 8 \times 14 \text{ мм}^3$ с ребрами, параллельными кристаллофизическим осям x , y , z .

В эксперименте в качестве источника инфракрасного излучения использовалась лампа с маленькой вольфрамовой нитью [3]. Излучение фокусировалось системой двух линз на переднюю грань кристалла. Ось расходящегося пучка инфракрасного излучения была направлена вдоль оси x , под углом 90° к кристаллофизической оси z кристалла. Перед кристаллом устанавливался светофильтр КС17, который выделяет излучение в диапазоне длин волн $0,66\text{--}2,7 \text{ мкм}$. Второй светофильтр СЗС22, установленный после кристалла, пропускает излучение второй гармоники и суммарных частот, которые генерируются в нелинейно-оптическом кристалле, и задерживает инфракрасное излучение. Преобразованное излучение, прошедшее через монохроматор МСД-2, попадало в фотоэлектронный умножитель ФЭУ-29. Затем сигнал усиливался селективным усилителем У2-8, настроенным на частоту модуляции инфракрасного излучения. Усиленный сигнал оцифровывался и вводился в IBM-совместимый компьютер.

При распространении расходящегося пучка широкополосного инфракрасного излучения в нелинейно-оптическом кристалле, в направлении фазового синхронизма для одной из входящих частот происходит генерация второй гармоники и суммарных частот [10-11]. Условия синхронизма при нелинейно-оптическом взаимодействии определяются зависимостью показателей преломления от отношения $R = Li/Nb$ в кристалле ниобата лития.

На рис. 1 показаны спектры широкополосного излучения, преобразованного в монокристаллах ниобата лития стехиометрического и конгруэнтного составов в условиях не критичного 90° -градусного синхронизма при реализации векторных взаимодействий $oo-e$ типа. В эксперименте расходимость падающего на кристалл пучка широкополосного инфракрасного излучения была равна 8° . Максимум спектра соответствует длине волны λ_0 , для которой выполняется условие 90° -градусного фазового синхронизма. Ширина спектра преобразованного излучения в значительной степени зависит от типа используемого кристалла, его толщины, типа взаимодействия, а также от положения частоты синхронизма в спектре падающего излучения [10-11]. Максимальная ширина спектра преобразованного излучения достигается в случае, когда частота синхронизма выбрана точно в середине частотного диапазона падающего ИК-излучения.

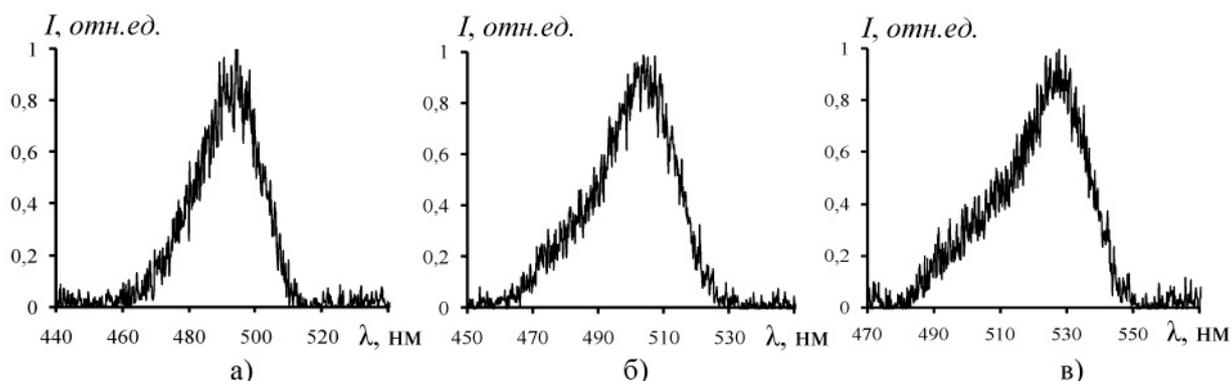


Рис. 1. Спектры преобразованного широкополосного излучения в кристалле ниобата лития: а) $LiNbO_3$ стех. (58,6 мол.% Li_2O), б) $LiNbO_3$ (6 мас.% K_2O), в) $LiNbO_3$ конгр

В таблице 1 приведены значения длины волны 90-градусного фазового синхронизма λ_0 , ширины спектра $\Delta\lambda$, полуширины спектра $\Delta\lambda_{1/2}$, относительной эффективности преобразования η для номинально чистых кристаллов, выращенных из растворов стехиометрического и конгруэнтного составов. Эффективность преобразования η номинально чистого кристалла $LiNbO_3$ стех.(58,6 мол.% Li_2O) была принята за единицу.

Таблица 1

№п/п	кристалл	λ_0 , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\Delta\lambda_{1/2}$, нм	η , %
1	$LiNbO_3$ стех.(58,6 мол.% Li_2O)	495	50	21	1
2	$LiNbO_3$ (6 мас.% K_2O)	505	70	24	1,35
3	$LiNbO_3$ конгр.	525	71	25	1,41

Из таблицы 1 видно, что максимум в спектре кристалла стехиометрического состава $LiNbO_3$ стех. (58,6 мол.% Li_2O) наблюдается на длине волны $\lambda_0 = 495$ нм, а максимум в спектре кристалла $LiNbO_3$ (6 мас.% K_2O) соответствует длине волны $\lambda_0 = 505$ нм, что свидетельствует о незначительном отклонении состава кристалла от стехиометрического. Полуширина спектра $\Delta\lambda_{1/2}$, а также относительная эффективность преобразования η , для кристаллов $LiNbO_3$ (6 мас.% K_2O) и $LiNbO_3$ конгр. имеют близкие значения и превышают данные значения для кристалла $LiNbO_3$ стех. (58,6 мол.% Li_2O).

Таким образом, положение максимума в спектре преобразованного широкополосного излучения определяется зависимостью показателей преломления от состава кристалла ниобата лития. При увеличении отношения $R = Li/Nb$ и степени упорядоченности катионной подрешетки кристалла, максимум спектра преобразованного широкополосного

излучения смещается в область коротких длин волн, а эффективность преобразования широкополосного излучения в кристалле ниобата лития уменьшается. Изменение отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$ на тысячные доли приводит к смещению максимума на 10-30 нм.

Полученные результаты хорошо коррелируют с данными спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Соответствие кристаллической структуры кристалла ниобата лития стехиометрическому составу можно с высокой точностью определять по спектрам КРС [5, 8]. Интенсивность линии с частотой 120 см^{-1} равна нулю в спектре кристалла стехиометрического состава ($R = 1$) и отлична от нуля при незначительном отклонении состава кристалла от стехиометрического состава. Причем интенсивность этой линии возрастает при увеличении отклонения состава от стехиометрического, что свидетельствует о возрастании разупорядочения катионной подрешетки кристалла. При этом увеличение ширины линий с частотами 254 и 274 см^{-1} , соответствующих полностью симметричным (A_1) колебаниям ионов Li^+ и Nb^{5+} в кислородных октаэдрах, и ширины линий, соответствующих колебаниям кислородных октаэдров NbO_6 , при незначительном отклонении состава кристалла от стехиометрического состава также надежно свидетельствует о разупорядочении в расположении катионов Li^+ , Nb^{5+} и вакансий вдоль полярной оси кристалла и более сильной деформации кислородных октаэдров в кристалле [8].

Вывод

Таким образом, в работе показано, что эффективность преобразования, ширина спектра и положение максимума спектра преобразованного излучения зависят от отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в кристалле ниобата лития.

Впервые показано, что различия в значении $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в кристалле ниобата лития можно определить, используя спектры преобразованного широкополосного излучения. Положение максимума спектра, соответствующего длине волны 90-градусного фазового синхронизма λ_0 , смещается при незначительных изменениях состава и структуры кристалла и может служить в качестве точного экспериментального критерия определения отношения $R = \text{Li}/\text{Nb}$ в кристалле ниобата лития. В спектре высокоупорядоченных кристаллов строго стехиометрического состава максимум соответствует длине волны $\lambda_0 = 495 \text{ нм}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 264 с.
2. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 430 с.

3. Толстов Е.В., Криштоп В.В., Строганов В.И. и др. Температурные характеристики преобразователя излучения на основе нелинейно-оптического кристалла / Известия вузов. Приборостроение. 2004. № 10. С. 74–77.
4. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Сидоров Н.В. и др. М.: Наука, 2003.
5. Калинин В.Т. Фундаментальные основы технологии высокосовершенных монокристаллов ниобата лития: аналитический обзор / Калинин В.Т., Палатников М.Н., Сидоров Н.В. Апатиты: КНЦ РАН, 2005.
6. Баласаян, Р.Н. Габриэлян, В.Т., Казарян, Л.М. Исследование кристаллов ниобата лития, выращенных из расплава с примесью K_2O // Доклады Национальной академии наук Армении. Сер. Физика. 2000. Т. 100. №2. С. 134-140.
7. F. Jermann, M. Simon, and E. Krätzig. Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities // J. Opt. Soc. Am. B 12, 2066-2070 (1995).
8. Сидоров, Н.В., Палатников, М.Н., Габриэлян, В.Т. и др. Спектры комбинационного рассеяния света и дефекты номинально чистых монокристаллов ниобата лития / Неорганические материалы, 2007, Т. 43, №1, С. 66-73.
9. Сидоров Н.В., Антонычева Е.А., Сюй А.В., Палатников М.Н. Фоторефрактивные свойства монокристаллов ниобата лития стехиометрического состава / Кристаллография, 2010, Т. 55, № 6, с. 1079–1084.
10. Кривошеков Г.В., Колпаков Ю.Г., Самарин В.И. и др. Преобразование оптического излучения с широким спектром в нелинейных кристаллах / Журнал прикладной спектроскопии. 1979. Т. 30. № 5. С. 884–889.
11. Строганов В.И., Троилин В.И. Преобразование некогерентного широкополосного ИК изображения в нелинейных кристаллах иодата и формиата лития / Журнал прикладной спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 297–301.

Conversion of broadband IR-radiation in crystals of lithium niobate of stoichiometric and congruent compositions

07, July 2012

DOI: 10.7463/0712.0431642

Litvinova M.N., Syui A.V., Krishtop V.V., Sidorov N.V., Palatnikov M.N.

Russia, Far Eastern State Transport University
Russia, ICTREMRM KSC RAS

man_nen@mail.ru

alsyuy271@gmail.com

krishtop@list.ru

sidorov@chemy.kolasc.net.ru

palat_mn@chemy.kolasc.net.ru

The authors investigated conversion of broadband infrared radiation in lithium niobate crystal of stoichiometry and congruent compositions at noncritical 90°- phase-matching condition for vector interactions of light waves. It was shown that conversion efficiency, spectral width and position of the spectrum maximum of the converted broadband radiation depend on the ratio $R = Li / Nb$ in the crystal of lithium niobate. The authors proposed to use the dependence of spectrum maximum of the converted broadband radiation on the composition and structure of crystal as the exact experimental criterion to determine the ratio $R = Li/Nb$ in the crystal of lithium niobate.

Publications with keywords: [conversion of broadband radiation](#), [lithium niobate crystal of stoichiometry and congruent compositions](#), [noncritical phase-matching condition](#), [vector interactions of light waves](#)

Publications with words: [conversion of broadband radiation](#), [lithium niobate crystal of stoichiometry and congruent compositions](#), [noncritical phase-matching condition](#), [vector interactions of light waves](#)

References

1. Kuz'minov Iu.S. *Elektroopticheskii i nelineinoopticheskii kristall niobata litiia* [Electro-optical and nonlinear-optical crystal of lithium niobate]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 264 p.
2. Blistanov A.A. *Krystally kvantovoi i nelineinoi optiki* [The crystals of quantum and nonlinear optics]. Moscow, MISIS Publ., 2000. 430 p.
3. Tolstov E.V., Krishtop V.V., Stroganov V.I., Doronin V.I., Litvinova M.N., Iushchenko N.L. *Temperaturnye kharakteristiki preobrazovatelia izlucheniia na osnove nelineino-opticheskogo*

kristalla [Temperature characteristics of the radiation converter based on nonlinear optical crystal]. *Izvestiia vuzov. Priborostroenie*, 2004, no. 10, pp. 74-77.

4. Sidorov N.V., Volk T.R., Mavrin B.N., Kalinnikov V.T. *Niobat litiia: defekty, fotorefraktsiia, kolebatel'nyi spektr, poliaritony* [Lithium niobate: Defects, photorefraction, vibrational spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003. 255 p.

5. Kalinnikov V.T., Palatnikov M.N., Sidorov N.V. *Fundamental'nye osnovy tekhnologii vysokovershennykh monokristallov niobata litiia: analiticheskii obzor* [Fundamentals of technology of advanced lithium niobate single crystals: An analytical review]. Apatity, KolaSC RAS, 2005

6. Balasarian, R.N. Gabrielian, V.T., Kazarian, L.M. Issledovanie kristallov niobata litiia, vyrashchennykh iz rasplava s primes'iu K₂O [The study of lithium niobate crystals, grown from the melt doped with K₂O]. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Armenii. Ser. Fizika*, 2000, vol. 100, no. 2, pp. 134-140.

7. Jermann F., Simon M., Kratzig E. Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities. *Journal of the Optical Society of America B*, 1995, vol. 12, no. 11, pp. 2066-2070. DOI: 10.1364/JOSAB.12.002066.

8. Sidorov N.V., Palatnikov M.N., Gabrielian V.T., Chufyrev P.G., Kalinnikov V.T. Raman spectra and structural perfection of nominally pure lithium niobate crystals. *Inorganic Materials*, 2007, vol. 43, no. 1, pp. 60-67. DOI: 10.1134/S002016850701013X. [Engl. transl. of: *Neorganicheskie materialy*].

9. Sidorov N.V., Antonycheva E.A., Siui A.V., Palatnikov M.N. Photorefractive properties of stoichiometric lithium niobate single crystals. *Crystallography Reports*, 2010, vol. 55, no. 6, pp. 1019-1024. DOI: 10.1134/S1063774510060192. [Engl. transl. of: *Kristallografiia*].

10. Krivoshechekov G.V., Kolpakov Iu.G., Samarin V.I., Stroganov V.I. Conversion of broad-band light in nonlinear crystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1979, vol. 30, no. 5, pp. 633-637. DOI: 10.1007/BF00608429. [Engl. transl. of: *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*].

11. Stroganov V.I., Troilin V.I. Transformation of nonmonochromatic wideband ir image in nonlinear lithium iodate and lithium formate crystals. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1989, vol. 50, no. 2, pp. 222-225. DOI: 10.1007/BF00659990. [Engl. transl. of: *Zhurnal prikladnoi spektroskopii*].