

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского»

М.О. Марычев

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ НА ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦАХ
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В НИХ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ**

Практикум

Рекомендовано методической комиссией физического факультета
для студентов ННГУ, обучающихся по направлению подготовки
03.03.02 «Физика»

Нижегород
2021

УДК 535
ББК 22.374

Метод исследования нелинейно-оптических характеристик кристаллов на порошковых образцах при возбуждении в них второй оптической гармоники: практикум. – Нижний Новгород: Издательство Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского, 2021. – 22 с.

Автор: Марычев М.О., канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ;

Рецензент: Горшков А.П., доцент, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники физического факультета ННГУ.

Данный практикум посвящен освоению одного из вариантов метода наблюдения эффекта возбуждения второй оптической гармоники на порошковых образцах нелинейно-оптических кристаллов и оценки их нелинейно-оптических характеристик. На примере ряда порошковых образцов кристаллов проводится оценка их квадратичной нелинейной восприимчивости в сравнении с характеристиками стандартных образцов порошков кристаллов кварца и дигидрофосфата калия.

Учебно-методические указания предназначены для студентов 4 курса физического факультета, осваивающих курс «Оптические свойства кристаллов».

Ответственный за выпуск:

Перов А.А., председатель методической комиссии физического факультета ННГУ, доцент, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры теоретической физики физического факультета ННГУ

УДК 535
ББК 22.374
Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского,
2021

Цель работы: освоить метод наблюдения эффекта возбуждения второй оптической гармоники на порошковых образцах нелинейно-оптических кристаллов и оценки их нелинейно-оптических характеристик – квадратичной нелинейной восприимчивости – по отношению к известным нелинейно-оптическим кристаллам.

Используемое оборудование и материалы, экспериментальная площадка: импульсно-периодический лазер инфракрасного излучения, защитные очки, держатель порошковых образцов кристаллов, пестик и ступка для подготовки порошковых образцов, спектрометр для оптического диапазона, детекторы видимого и инфракрасного излучения (фотоэлектронный умножитель и InGaAs-фотодиод), селективный усилитель с синхронным детектированием, электронный осциллограф, компьютер, оптические элементы (линза, светофильтры), держатели оптических элементов, оптический стол, образцы кристаллов. Лаборатория оптической спектроскопии Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ и лаборатория кристаллофизики кафедры кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ.

1. Эффект возбуждения второй оптической гармоники в нелинейно-оптической среде. Связь эффекта с симметрией среды

Поясним суть эффекта возбуждения второй оптической гармоники в среде. Под воздействием световых волн высокой интенсивности оптические характеристики среды проявляют нелинейную зависимость от напряженности поля световой волны, в связи с чем в среде могут происходить так называемые нелинейно-оптические явления [1–9]. Одно из таких явлений – возбуждение второй оптической гармоники – состоит в том, что при попадании в среду первичной световой волны в ней генерируется световая волна с удвоенной частотой. Степень трансформации первичной световой волны во вторичную зависит, в частности, от квадратичной нелинейной восприимчивости среды. Наличие данного свойства зависит от симметричных особенностей среды, а численные значения соответствующей характеристики (тензора квадратичной нелинейной восприимчивости) зависят от состава и структуры конкретной среды (в частности, кристалла).

При слабых воздействиях на среду её поляризация P описывается следующим выражением (опускаем тензорные индексы, что несущественно в данном случае):

$$P = P_0 + \chi_0 E, \quad (1)$$

где E – напряженность электрического поля в среде, χ_0 – линейная восприимчивость среды, P_0 – поляризация среды в отсутствие поля E (спонтанная поляризация).

В случае достаточно большой напряженности поля световой волны, обеспечиваемой обычно импульсным лазером, выражение для поляризации

$$P = P_0 + \chi_0 E + \chi^{(2)} E^2 + \dots \quad (2)$$

становится нелинейным. При этом для описания поляризации среды необходимо использовать наряду с линейной восприимчивостью χ_0 дополнительные материальные параметры ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ...), называемые нелинейными восприимчивостями.

Внешнее воздействие в поле плоской световой волны меняется во времени следующим образом:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kx). \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получаем выражение:

$$\begin{aligned} P(x,t) &= P_0 + \chi_0 E_0 \cos(\omega t - kx) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t - kx) + \dots = \\ &= P_0 + \chi_0 E_0 \cos(\omega t - kx) + \chi^{(2)} (E_0^2/2)(1 + \cos(2\omega t - 2kx)) + \dots = \\ &= P_0 + \chi_0 E_0 \cos(\omega t - kx) + \chi^{(2)} (E_0^2/2) + \chi^{(2)} (E_0^2/2) \cos(2\omega t - 2kx) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

Из (4) видно, что первое и третье слагаемые не меняются во времени (эффект, связанный с третьим слагаемым, называется оптическим детектированием); второе повторяет изменение внешнего воздействия (волна поляризации на частоте первичной волны); четвертое меняется во времени с частотой 2ω и является волной поляризации на удвоенной частоте. Эта волна приводит к возбуждению световой волны с частотой 2ω , называемой второй оптической гармоникой. Коэффициент $\chi^{(2)}$, являющийся материальным параметром среды, называется её квадратичной нелинейной восприимчивостью.

Известно, что квадратичная нелинейная восприимчивость, будучи строго тензором третьего ранга, может быть не равна нулю только в кристаллах или средах, не обладающих центром инверсии, и должна быть равна нулю для centrosymmetric кристаллов [10].

Рассмотрим, почему вторая гармоника не возникает в кристаллах, обладающих центром инверсии. Ограничимся в выражении для поляризации линейным и квадратичным слагаемыми:

$$P = \chi_0 E + \chi^{(2)} E^2. \quad (5)$$

Проведем операцию инверсии: $E \rightarrow -E$. Тогда $P' = \chi_0(-E) + \chi^{(2)}E^2$. С другой стороны, должно быть $P' = -P$. Отсюда получаем, что $\chi^{(2)} E^2 = 0$, и, следовательно, $\chi^{(2)} = 0$.

Итак, необходимым условием генерации второй гармоники в объёме среды является отсутствие центра инверсии кристаллической структуры. При отклонениях от центральной симметрии симметричный запрет на генерацию второй гармоники отсутствует. В этом случае можно предположить, что значение нелинейной восприимчивости второго порядка будет зависеть от степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии.

Оценка степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии непосредственно связана с явлением псевдосимметрии кристаллов [11–16], когда значительная часть атомной структуры инвариантна относительно изометрических операций, не содержащихся в пространственной или точечной группе симметрии кристалла. При этом структура в целом относительно таких операций обладает высокой степенью инвариантности, но не строгой симметрией.

Количественно псевдосимметрию конкретного кристалла можно охарактеризовать величиной степени инвариантности относительно заданных операций симметрии, используя функционал [12–16]:

$$\eta_i = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho'(\vec{r}) \cdot dV}{\int_V \rho^2(\vec{r}) \cdot dV}, \quad (6)$$

где $\rho(\vec{r})$ – функция электронной плотности, $\rho'(\vec{r})$ – функция электронной плотности, преобразованная в соответствии с операцией симметрии \hat{t} , V – объём элементарной ячейки кристалла.

Согласно определению (6), максимальное значение степени псевдосимметрии равно единице, причём тогда и только тогда, когда операция \hat{t} принадлежит группе симметрии исследуемой структуры. В остальных случаях степень инвариантности структуры меньше единицы, но может от единицы отличаться достаточно мало.

Таким образом, мы имеем инструмент для количественной оценки симметрии кристаллов, в нашем случае – псевдосимметрии кристаллической структуры по отношению к операции инверсии.

Структуру многих кристаллов можно изменять путём изменения их состава или путём приложения к ним внешних воздействий, при этом многие физические характеристики кристаллов испытывают некоторые изменения. В частности, таким образом можно варьировать и нелинейно-оптические характеристики. Оценив количественно степень отклонения структуры кристалла от centrosymmetricного состояния, и измеряя его квадратичную нелинейную восприимчивость (или вычисляя её на основе известных моделей), мы можем для ряда кристаллических составов проследить взаимосвязь этих двух величин. Например, кристалл может иметь высокую степень инвариантности по отношению к операции инверсии (псевдосимметрию), в случае чего можно ожидать, что при небольшом

увеличении асимметрии квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла также будет возрастать.

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области нелинейной оптики, не до конца ясным остаётся вопрос о взаимосвязи нелинейно-оптических свойств кристаллов и их структурных особенностей. Это обусловлено следующими основными причинами: сложностью объектов исследования (кристаллы – системы с огромным числом взаимодействующих структурных единиц), несовершенством моделей расчёта нелинейно-оптических параметров материалов, недостатком прецизионных структурных данных для многих кристаллов, экспериментальными трудностями исследования нелинейно-оптических свойств. С другой стороны, исследование этого вопроса имеет и важное прикладное значение, поскольку позволяет с использованием широко известных банков кристаллографических данных проводить целенаправленный поиск таких кристаллических материалов, структурные данные которых могут предполагать наличие необходимых для приложений нелинейно-оптических характеристик.

Целью исследований, проводившихся в течение ряда лет на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики физического факультета ННГУ и в Научно-образовательном центре «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ, являлось исследование взаимосвязи нелинейно-оптических свойств (эффекта генерации второй оптической гармоники) кристаллов с их структурными и псевдосимметрическими особенностями. Некоторые из полученных результатов нашли отражение в ряде публикаций [17–25].

2. Моделирование экспериментальной методики оценки квадратичной нелинейной восприимчивости на порошковых кристаллических образцах

В плане экспериментальной методики возникает задача измерения (оценки) нелинейно-оптических характеристик материалов, которая осложняется тем, что для многих материалов их получение в виде достаточно крупных монокристаллических образцов нуждается в разработке специальных методик и подборе условий роста. В этом случае для первичного исследования нелинейно-оптических характеристик их используют в виде порошков (наиболее известен метод Куртца-Перри, [26]).

Одной из целей в рамках экспериментальной постановки такой методики является разработка модели [27], которая позволяла бы определить оптимальные характеристики порошка и уточнить параметры экспериментальной методики, при которых можно получить максимальную интенсивность второй гармоники при минимальных погрешностях измерений.

Для возбуждения второй гармоники можно применить импульсно-периодический твердотельный лазер с длиной волны излучения 1,064 мкм и

энергией в импульсе порядка 5–10 мДж (при длительности импульсов излучения около 15 нс мощность в импульсе получается порядка 0,5 МВт). Излучение лазера попадает на образец, в котором генерируется вторая гармоника, вторичное излучение от образца с помощью линзы собирается на входную щель монохроматора для спектрального анализа. Простейшая схема такого эксперимента представлена на рис. 1.

Очевидно, что необходима модель, которая бы позволяла оценивать интенсивность вторичной волны, возбуждаемой в порошковом образце, с учётом параметров исследуемого материала и параметров зёрен в порошке. И наоборот, она должна давать возможность оценить эффективное значение нелинейной восприимчивости второго порядка при наличии экспериментальных данных об интенсивности вторичного излучения и о параметрах порошка. Также необходимо, чтобы данная модель позволяла определить оптимальные характеристики порошка и установки.

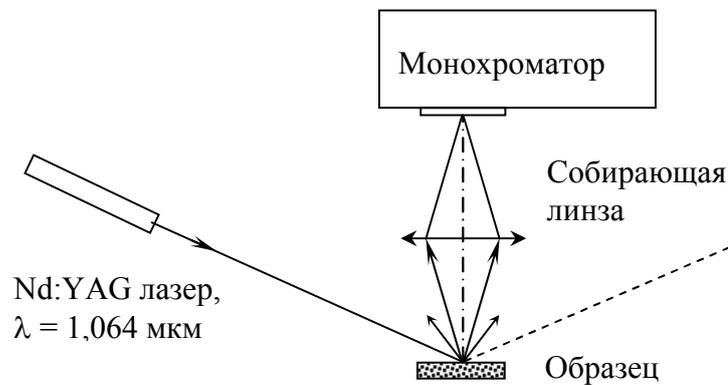


Рис. 1. Упрощенная схема эксперимента по возбуждению второй оптической гармоники на кристаллическом порошке

При анализе модели примем за основу выражение, определяющее коэффициент трансформации первичной волны во вторичную на плоскопараллельной пластине [2]:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{2 \cdot \mu_0^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon_0^{\frac{1}{2}} \cdot \omega^2 \cdot \langle (d_{2\omega})^2 \rangle \cdot l^2}{n^3} \cdot \frac{P_{\omega}}{S} \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right)^2}, \quad (7)$$

где n – средний показатель преломления кристалла на исходной (n_{ω}) и удвоенной ($n_{2\omega}$) частотах; $d_{2\omega}$ – эффективное значение нелинейной восприимчивости второго порядка; $P_{2\omega}$ и P_{ω} – мощности вторичной и исходной волны соответственно; μ_0 и ε_0 – магнитная и электрическая постоянные; ω – частота исходного излучения; S и l – площадь светового пучка и толщина пластинки соответственно; $\Delta k = \frac{2\omega}{c}(n_{\omega} - n_{2\omega})$.

Для моделирования примем следующие исходные допущения. Будем считать каждое зерно кристаллического порошка кубиком, ребро которого равно l и является случайной величиной с некоторым приемлемым законом распределения. Коэффициент трансформации первичной волны во вторичную на каждом из таких кубиков примем равным коэффициенту трансформации на плоскопараллельной пластине. Представим расположение кубических зерен в порошке как систему, состоящую из нескольких квазислоёв (далее – просто слоёв), в каждом из которых существует разброс зерен по размерам, волна внутри каждого слоя распространяется таким образом, что свет из одного зерна в другое не проходит, излучение лазера падает нормально к граням первого слоя. Примерное расположение зерен в порошке, принятое в модели, представлено на рис. 2.

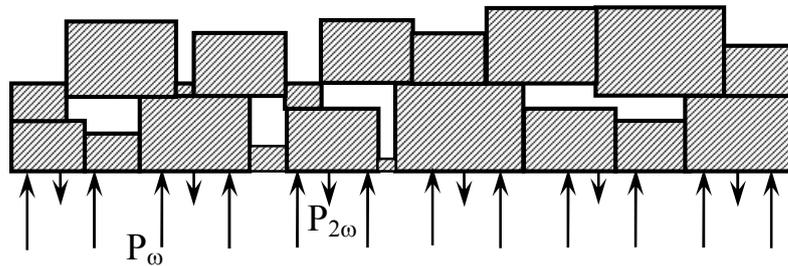


Рис. 2. Схема системы слоев с учетом распределения зерен по размерам. P_ω – мощность падающей волны, $P_{2\omega}$ – мощность волны с частотой 2ω , вышедшей (рассеянной) в направлении, противоположном направлению падающей волны. На рисунке показано два слоя

Очевидно, что результаты моделирования будут зависеть от того, обладает ли материал порошка направлениями фазового синхронизма или нет. Будем рассматривать случай, когда таких направлений в материале нет. Вычисления дают следующее выражение для коэффициента трансформации на всём порошке, засыпанном в кювету (без учета отражения на стеклах самой кюветы):

$$\frac{P_{2\omega}}{P_\omega} = \frac{4 \cdot \alpha \cdot \langle (d_{2\omega})^2 \rangle \cdot \rho_\omega}{\Delta k^2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\int_0^\infty l^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right) \cdot \beta(l) \cdot dl}{\int_0^\infty l^2 \cdot \beta(l) \cdot dl} \times \right. \\ \left. \times \left(\prod_{j=1}^i ((1 - R'^{j-1}_{2\omega}) \cdot (1 - R^j_{2\omega})) \right) (R'^i_{2\omega} + (1 - R'^i_{2\omega}) \cdot R^i_{2\omega}) \times \right. \\ \left. \times \left(\prod_{j=1}^i ((1 - R'^{j-1}_\omega) \cdot (1 - R^j_\omega)) \right)^2 \right) \quad (8)$$

Здесь $\alpha = \frac{2 \cdot \mu_0^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon_0^{\frac{1}{2}} \cdot \omega^2}{n^3}$, $\rho_\omega = P_\omega/S$ – плотность мощности

первичной волны, N – количество зёрненных слоев, $\beta(l)$ – функция плотности распределения вероятности размера зерна; например, можно считать её

логарифмическим нормальным распределением [28] (характеризуется двумя параметрами m и σ , математическим ожиданием и среднеквадратичным отклонением соответственно для случайной величины натурального логарифма $\ln l$ размера зерна), R^j_{ω} – коэффициент рассеяния на задней поверхности слоя с индексом j волны с частотой ω , R^j_{ω} – коэффициент рассеяния на передней поверхности слоя с индексом j волны с частотой ω , $R^j_{2\omega}$ – коэффициент рассеяния на задней поверхности слоя с индексом j волны с частотой 2ω , $R^j_{2\omega}$ – коэффициент рассеяния на передней поверхности слоя с индексом j волны с частотой 2ω . Коэффициенты R частично определяются коэффициентом отражения данного материала, но в большей степени – взаимным расположением зерен и их реальной формой, которая далека от кубической. Несмотря на сильные упрощения, данная модель позволяет исследовать зависимость коэффициента трансформации первичной волны во вторичную от нескольких параметров, определяющих, главным образом, характеристики порошка.

Графики зависимостей мощности вторичной волны от математического ожидания натурального логарифма размера зерна при различных значениях σ приведены на рис. 3 (для порошка кристаллического кварца).

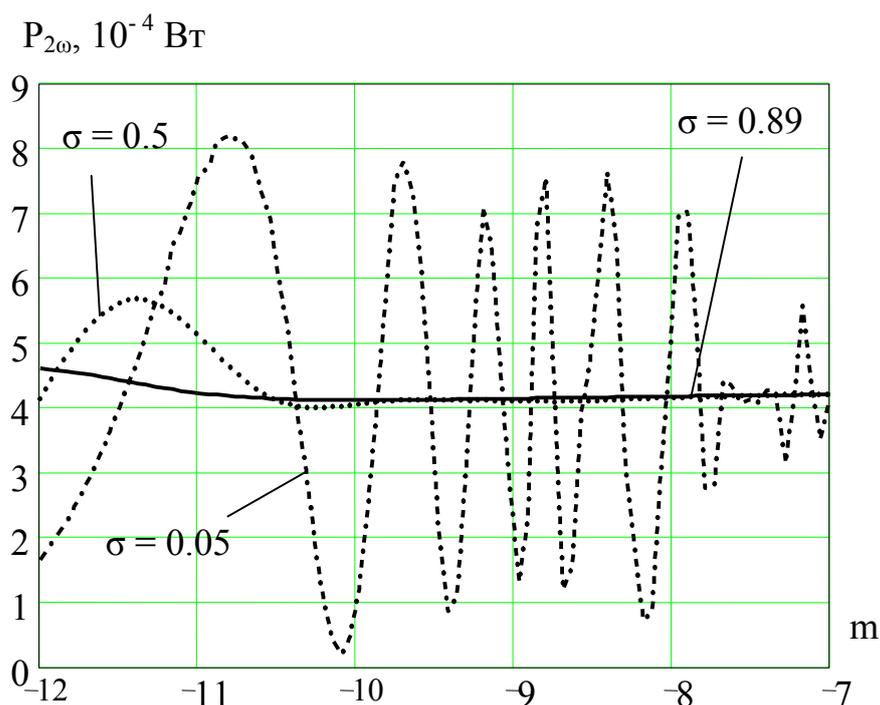


Рис. 3. Графики зависимостей мощности вторичной волны от математического ожидания m случайной величины натурального логарифма размера зерна $\ln l$ (l берётся относительно метра) при различных значениях среднеквадратичного отклонения σ для $\ln l$, $R = 0.5$, $N = 20$, материал порошка – кварц

При исследовании зависимости коэффициента трансформации первичной волны во вторичную от параметров разброса зерен по размерам, т.е. от параметров логарифмического нормального распределения, было установлено, что при достаточно большой дисперсии размеров зерен коэффициент трансформации слабо зависит от среднего размера зерен, т.к. дробь из выражения (8)

$$\frac{\int_0^{\infty} l^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right) \cdot \beta(l) \cdot dl}{\int_0^{\infty} l^2 \cdot \beta(l) \cdot dl} \rightarrow \frac{1}{2}$$

при увеличении среднеквадратичного отклонения σ случайной величины $\ln l$ (т.е. стремится к значению 0.5). Таким образом, для уменьшения погрешностей, связанных с зависимостью мощности вторичной волны от параметров распределения, при генерации второй гармоники на порошке последний должен иметь сравнительно большую дисперсию размеров зерен, при этом зависимость мощности вторичной волны от среднего размера зерен практически исчезает и конкретный вид распределения становится несущественным. Практически это означает, что порошок не нужно просеивать через сита, поскольку это приведёт к уменьшению дисперсии размеров зёрен в образце.

Графики зависимостей мощности вторичной волны от коэффициента рассеяния R для разного числа зёрненных слоёв приведены на рис. 4.

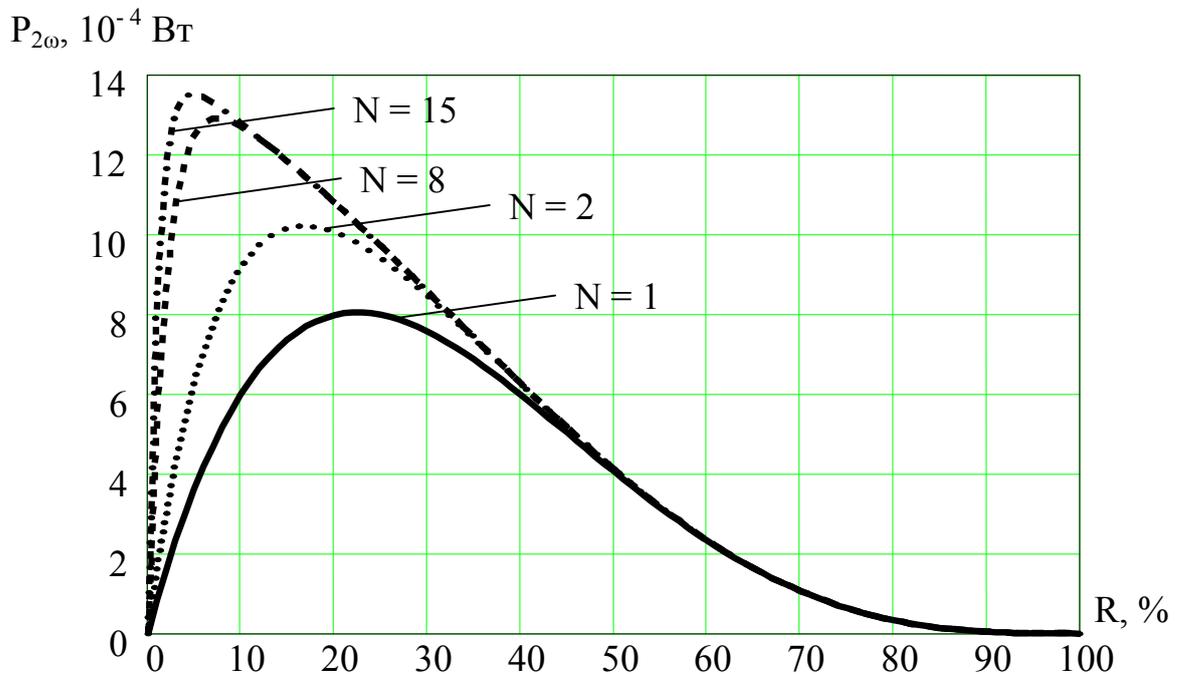


Рис. 4. Графики зависимостей мощности вторичной волны от коэффициента рассеяния R при разном количестве зёрненных слоёв N ($m = -9.25$; $\sigma = 0.71$)

На рис. 4 видно, что при любом числе слоёв зависимость мощности вторичной волны $P_{2\omega}$ (и коэффициента трансформации (8)) от R имеет максимум. При увеличении числа зёрненных слоёв (при фиксированном R) происходит насыщение мощности вторичной волны. Отсюда следует ещё один практический приём, позволяющий минимизировать погрешности измерений: необходимо брать кювету для порошка такой толщины, которая соответствует, как минимум, 15–20 зёрненным слоям (при среднем размере зёрен 0.1 мм толщина кюветы будет равна 1.5–2 мм).

Таким образом, в эксперименте по измерению мощности вторичной волны предпочтительнее использовать порошок, обладающий сравнительно большой дисперсией размеров зерен, при этом средний размер зерен и толщина кюветы должны подбираться так, чтобы в кювете поместилось, как минимум, 15–20 слоев зерен.

3. Описание экспериментальной методики оценки квадратичной нелинейной восприимчивости на порошковых кристаллических образцах

Схема установки показана на рис. 5 ниже. Для возбуждения второй гармоники применяется импульсно-периодический YAG:Nd лазер 2PSL-105/5QEM с длиной волны первичного излучения 1.064 мкм, длительностью импульсов излучения около 15 нс, энергией в импульсе около 5 мДж и частотой повторения импульсов $\nu = 23$ Гц (последнюю можно плавно изменять). Излучение лазера пропускается через светофильтр КС-18, отсекающий видимое излучение (<700 нм), создаваемое ксеноновой лампой накачки активной среды лазера, и попадает на кювету с исследуемым образцом. Образец приготавливается в виде порошка со средним размером зерен около 5 мкм, засыпанного между двумя покровными стеклами. Толщина покровных стеклянных пластинок – 0.17 мм (каждой), расстояние между ними – 1.5 мм. Во всех измерениях опорным образцом служит аналогичный порошок кристалла дигидрофосфата калия (KDP) (или кварца), засыпанный в точно такую же отдельную кювету.

Вторичное излучение от образца с помощью линзы с фокусным расстоянием $f = 94$ мм собирается в симметричной геометрии $2f/2f$ на входной щели решеточного монохроматора SP-150 (Acton Research Co.) для спектрального анализа. Измерение спектра вторичного излучения, возбуждаемого в образце, проводится в спектральном диапазоне 530–536 нм на дифракционной решётке 600 штр./мм с максимумом отражательной способности около 500 нм. Шаг сканирования – 0.005 нм, ширина щелей монохроматора SP-150 – 5–100 мкм.

Для измерения сигнала в спектре вторичного излучения используется фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) R-928 (Hamamatsu). Часть первичного излучения направляется через светофильтр КС-19 в монохроматор SP-558 (Acton Research Co.), настроенный на длину волны 1.064 мкм, и измеряется ИК-детектором (InGaAs-фотодиод). Оба сигнала с ФЭУ R-928 и ИК-

детектора измеряются по схеме синхронного детектирования на двух усилителях SR-810 (Stanford Research Systems). Опорный сигнал на частоте $\nu = 23$ Гц по параллельному каналу поступает на синхронные усилители от блока питания YAG:Nd лазера. Данная схема позволяет в процессе сканирования спектра второй гармоники отслеживать и учитывать временную зависимость средней мощности первичного излучения.

Таким образом, измеряется сигнал, идущий от образца (вторичный сигнал, соответствующий второй оптической гармонике на длине волны 0.532 мкм), и первичный сигнал от лазера, характеризующий интенсивность первичного светового пучка. Поскольку интенсивность второй гармоники существенно зависит от интенсивности первичного излучения (квадратично), то такой метод позволяет снизить погрешности, возникающие вследствие колебаний со временем интенсивности первичного пучка. Сканирование временной зависимости интенсивности первичного сигнала происходит синхронно со сканированием спектральной зависимости интенсивности второй гармоники.

Для оценки квадратичной нелинейной восприимчивости исследуемого образца используется приближённое выражение:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}^2} = \chi_{2\omega}^2 \cdot K, \quad (9)$$

где $P_{2\omega}$ – интенсивность вторичного излучения, P_{ω}^2 – квадрат интенсивности первичного излучения, $\chi_{2\omega}^2$ – нелинейная восприимчивость второго порядка кристалла (квадратичная нелинейная восприимчивость), K – величина, определяемая экспериментальной методикой и свойствами кристалла (порошка). Величину K при измерениях всех образцов в одинаковых условиях мы можем считать константой.

Спектральная зависимость вторичного излучения в каждом случае нормируется на квадрат соответствующей временной зависимости интенсивности первичного излучения. Значения $\chi_{2\omega}^2$ оцениваются (в условных единицах) как площади под соответствующими нормированными спектральными зависимостями. На каждом образце измерение второй гармоники проводится три раза, определяется среднее значение $\chi_{2\omega}^2$, а его погрешность оценивается как произведение среднеквадратического отклонения на соответствующий коэффициент Стьюдента. Относительные значения $\chi_{2\omega}^2$ для исследуемых кристаллов вычисляются по отношению к экспериментальному эффективному значению $\chi_{2\omega}^2$ для порошка кристалла KDP (или кварца). Коэффициент K в (9) полагается примерно одинаковым для разных материалов и в расчётах не учитывается.

Поскольку в данной работе используется спектроскопическое оборудование, студенту необходимо ознакомиться с общими принципами работы спектральных приборов и с примерами их использования в

практической спектроскопии. Например, можно обратиться к пособиям [29–31].

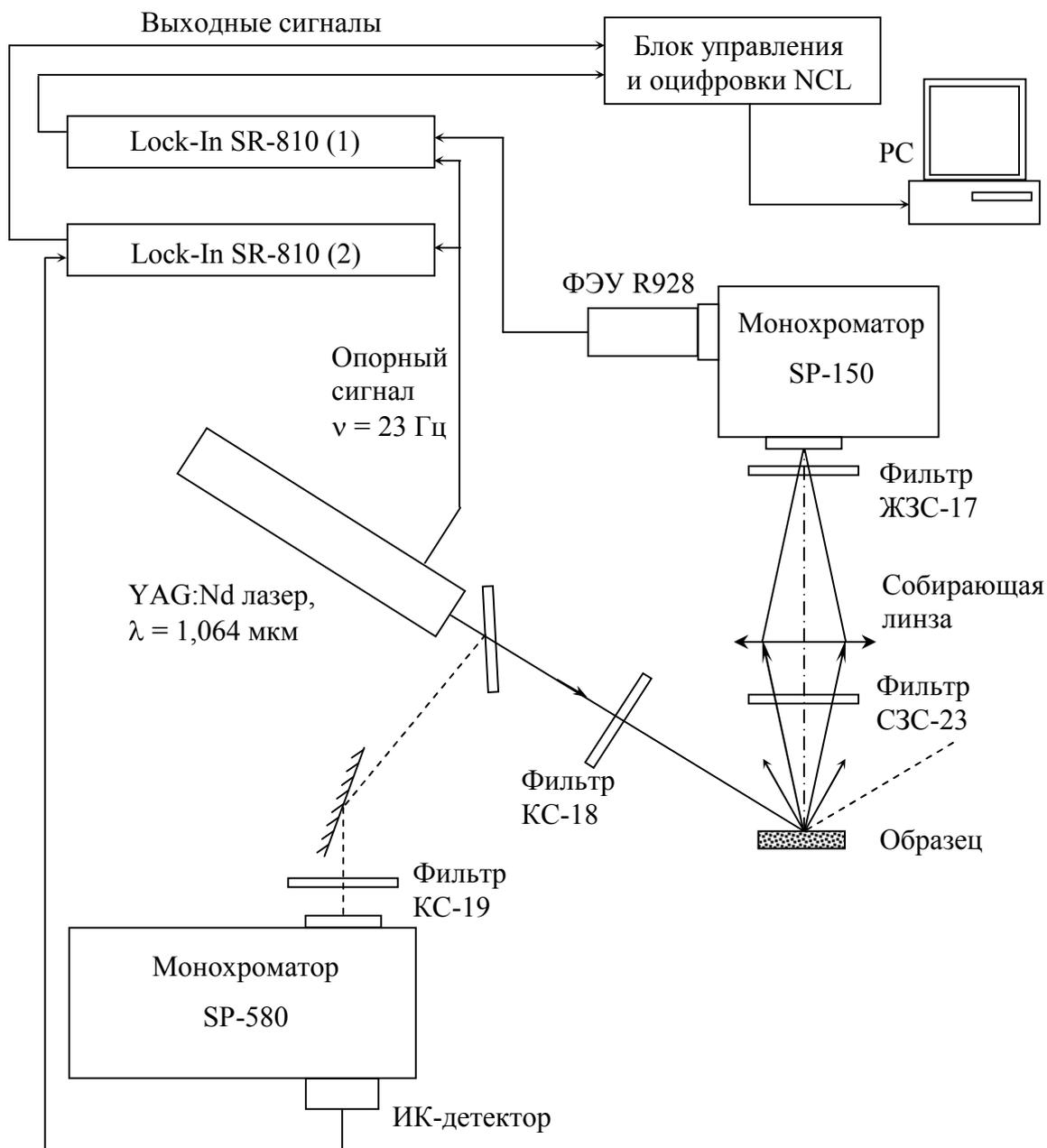


Рис. 5. Принципиальная схема установки для измерения интенсивности второй оптической гармоники на порошковых кристаллических образцах

Образцы для исследования возбуждения второй гармоники приготавливаются в виде порошков с характерным размером зёрен около 5 мкм. Порошковый образец исследуемых кристаллических материалов приготавливается с учётом рекомендаций, приведённых выше. Для приготовления порошка используются чистые агатовые ступка и пестик. Образец в виде одного или нескольких кусочков кристаллического материала помещается в ступку и перетирается в порошок с помощью пестика. Перед

каждым измерением порошок засыпается в кювету (рис. 6), которая затем закрепляется на предметном столике установки (рис. 7).

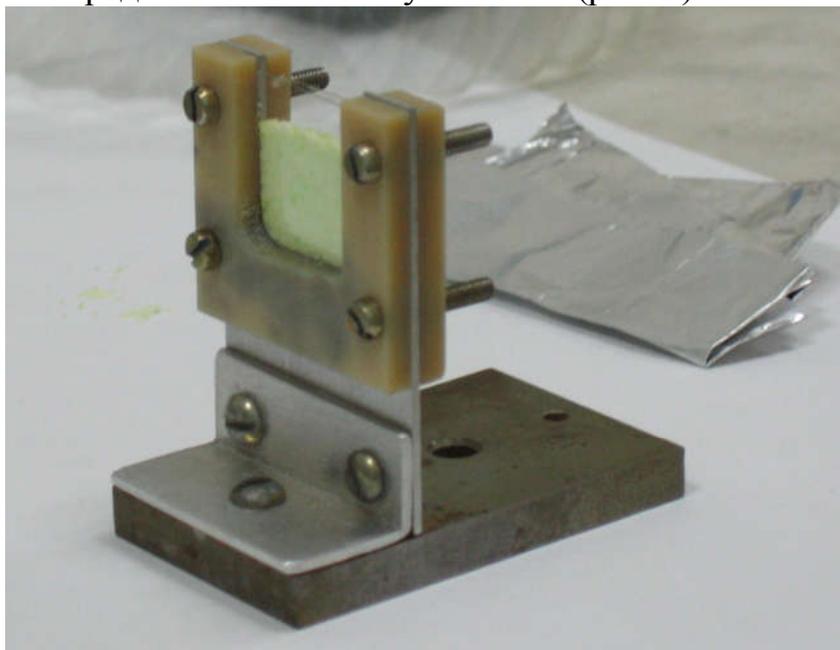


Рис. 6. Кювета с помещённым в неё порошковым кристаллическим образцом

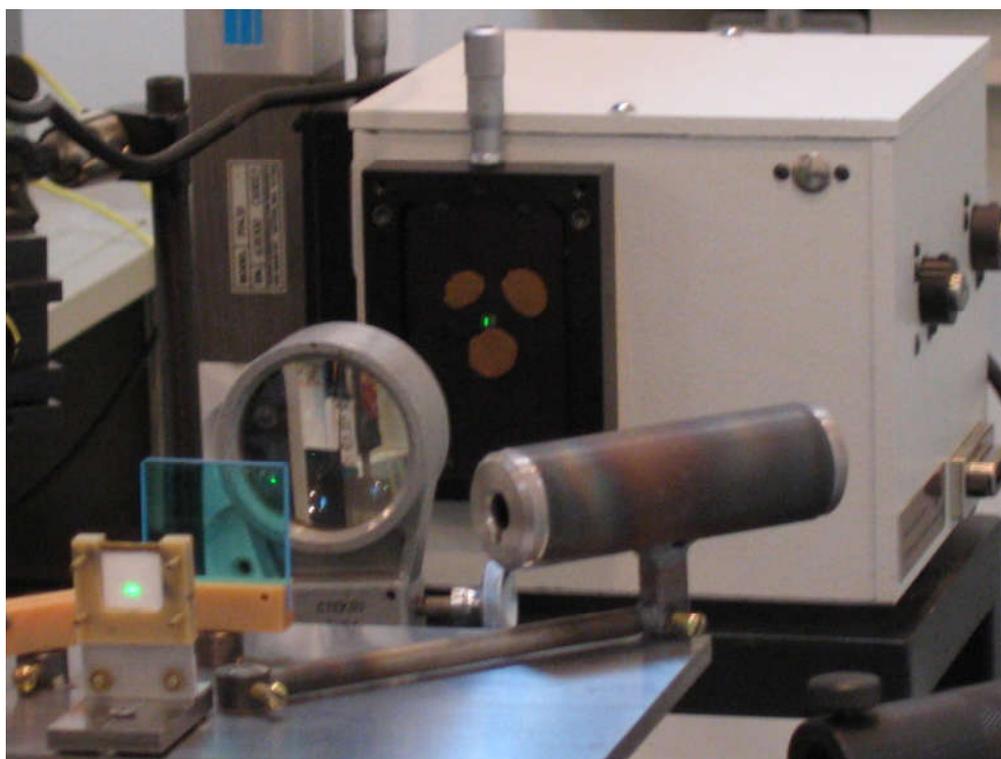


Рис. 7. Зеленое пятно на порошковом образце – излучение второй оптической гармоники с длиной волны 532 нм. Собирающая линза формирует изображение этого пятна на входной щели спектрального прибора (также видно на фото)

4. Некоторые особенности обработки экспериментальных данных

При обработке результатов находится отношение интенсивности вторичного сигнала к квадрату интенсивности первичного сигнала для каждой длины волны и суммируется по всему диапазону сканирования спектра:

$$K \cdot \chi_{2\omega}^2 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda)}{I_{\omega}^2(\lambda)}. \quad (10)$$

Измерения производятся на исследуемых кристаллических порошках и на опорном образце, роль которого выполняет порошок кристалла с хорошо изученными нелинейно-оптическими свойствами. В таком случае получаем:

$$\chi_{2\omega}^{(2)} = \chi_{2\omega}^{(1)} \sqrt{\frac{A_2}{A_1}}, \quad (11)$$

где

$$A_1 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda)}{I_{\omega}^2(\lambda)} \quad \text{вычисляется для опорного образца,} \quad (12)$$

$$A_2 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda)}{I_{\omega}^2(\lambda)} \quad \text{вычисляется для исследуемого образца,} \quad (13)$$

а через $\chi_{2\omega}^{(1)}$ и $\chi_{2\omega}^{(2)}$ обозначены квадратичные нелинейные восприимчивости опорного и исследуемого образцов соответственно.

Принимая величину $\chi_{2\omega}^{(1)}$ квадратичной нелинейной восприимчивости опорного образца за единицу, мы находим оценку квадратичной нелинейной восприимчивости для исследуемого образца относительно опорного, то есть искомое значение нелинейной восприимчивости находим как отношение $\chi_{2\omega}^{(2)}$ к $\chi_{2\omega}^{(1)}$. Для краткости можно обозначать это отношение как $\chi_{2\omega}$. Если при этом некоторый ряд исследуемых порошковых образцов подвергается эксперименту в один день на настроенной под этот ряд образцов экспериментальной установке, то, несмотря на то, что мы не получаем абсолютных значений их квадратичной нелинейной восприимчивости, мы имеем возможность в пределах ряда сравнивать полученные для них относительные величины.

Типичные экспериментальные зависимости показаны на рис. 8.

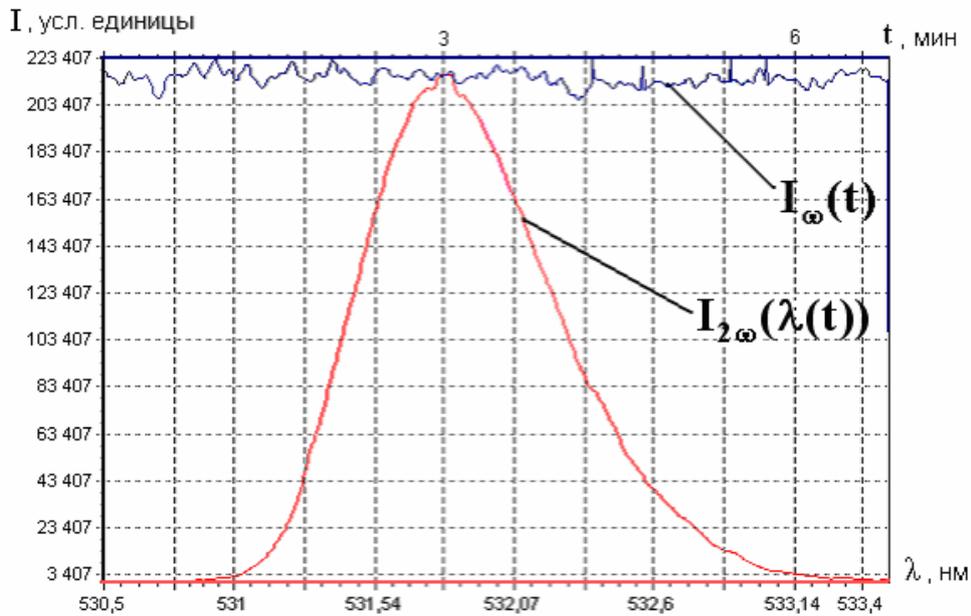


Рис. 8. Типичные графики зависимости интенсивности первичного излучения от времени и интенсивности второй гармоники от длины волны:

$I_\omega(t)$ – временная зависимость интенсивности первичного излучения,
 $I_{2\omega}(\lambda(t))$ – спектр вторичного излучения (второй гармоники)

Вернёмся к выражению (10). В принципе могло бы быть два пути расчёта величины $(K \cdot \chi_{2\omega}^2)$. Во-первых, можно найти сначала интеграл от функции $I_\omega(t)$ на рабочем спектральном отрезке, а также проинтегрировать функцию $I_{2\omega}(\lambda(t))$ на аналогичном промежутке и определить отношение интеграла от $I_{2\omega}(\lambda(t))$ к квадрату интеграла от $I_\omega(t)$. Во-вторых, имеется тот вариант, который описан выше в выражении (10). Выбор второго варианта обработки данных основан на том, что зависимость между интенсивностью первичного пучка и интенсивностью вторичного излучения имеет нелинейный характер. То есть, изменения интенсивности второй гармоники, которые будут происходить вследствие колебаний интенсивности первичного лазерного излучения, будут неодинаковы на рабочем отрезке длин волн.

Ещё один момент. Так как интенсивность вторичного сигнала при измерении некоторых образцов может быть намного выше, чем интенсивность второй гармоники при измерении опорного образца, спектры второй гармоники для данных образцов должны сканироваться с меньшим усилением вторичного сигнала (на селективном усилителе). Поэтому при расчёте оценки квадратичной нелинейной восприимчивости необходимо учитывать разницу в коэффициентах усиления сигналов второй гармоники от исследуемых образцов и опорного образца. С учётом разных настроек селективного усилителя выражения (12) и (13) приобретут вид:

$$A_1 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda(t))}{I_{\omega}^2(t)} \text{ для опорного образца,} \quad (14)$$

$$A_2 = k \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda(t))}{I_{\omega}^2(t)} \text{ для исследуемого образца,} \quad (15)$$

$$k = \frac{c_1}{c_2}, \quad (16)$$

где c_1 – параметр рабочей шкалы усилителя при измерении опорного образца, c_2 – параметр рабочей шкалы усилителя при измерении исследуемого образца.

На рис. 9 показаны типичные спектры вторичного излучения (второй гармоники), снятые друг за другом в одном эксперименте от одного порошкового образца.

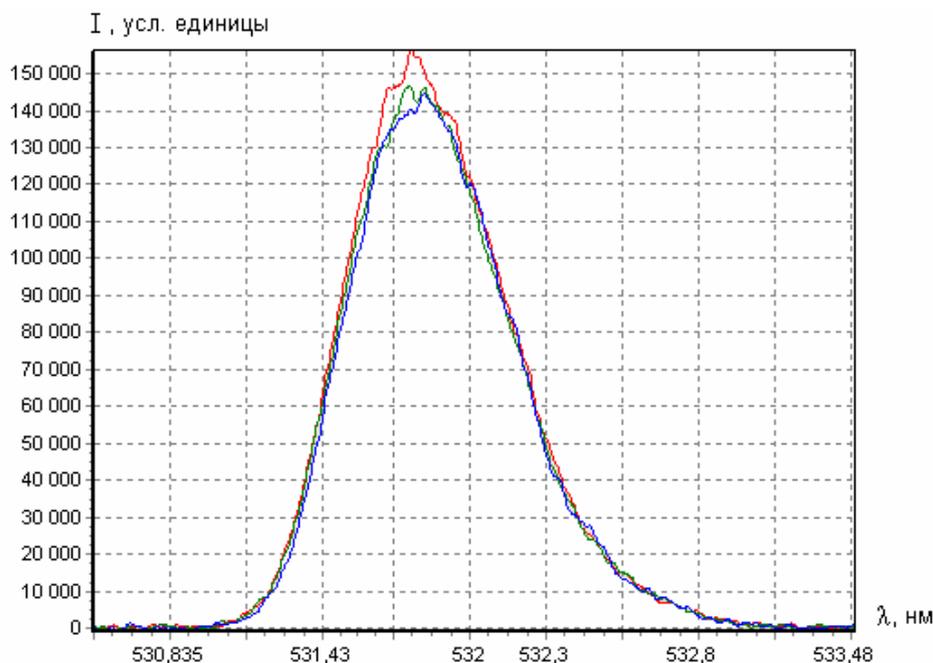


Рис. 9. Исходные графики зависимости интенсивности вторичного излучения от длины волны, полученные сканированием спектра трижды на одном образце

Спектры второй оптической гармоники, представленные на рисунке 9, хорошо повторяют друг друга, но при этом видны шумы, связанные с колебаниями интенсивности первичного лазерного излучения.

Коэффициент K в выражении (10) зависит от многих факторов, одним из которых является геометрия экспериментальной установки. Поскольку вычислить значение K на практике почти невозможно, при анализе результатов мы считаем, что его значение одинаково для всех образцов.

Однако в ходе эксперимента геометрия установки может, пусть и незначительно, но изменяться со временем, что тоже вносит дополнительную погрешность в измерения.

Также источником погрешностей при сравнении результатов отдельных образцов может являться разный зёрненный состав порошков.

По методам вычисления погрешностей экспериментальных результатов можно обратиться к учебному пособию [32].

5. Экспериментальные задания

1. Ознакомиться с отдельными элементами экспериментального оборудования, используемого в работе.
2. Приготовить порошковые образцы кристаллов, предоставленных преподавателем, научиться помещать их в кювету.
3. Собрать экспериментальную оптическую схему, показанную на рис.5, научиться юстировать её. Получить эффект генерации второй оптической гармоники. Научиться управлять параметрами эксперимента, научиться сканировать спектр излучения второй оптической гармоники.
4. Измерить спектры второй оптической гармоники на ряде порошковых кристаллических образцов и путём их обработки оценить относительные квадратичные нелинейные восприимчивости исследованных материалов по отношению к опорному образцу порошка кристалла дигидрофосфата калия или кварца.
5. Оценить погрешности, сделать выводы по результатам.

6. Контрольные вопросы

1. Расскажите о других явлениях нелинейной оптики, помимо эффекта возбуждения второй оптической гармоники.
2. Почему эффект возбуждения второй оптической гармоники невозможен в центросимметричных средах? Дайте строгое доказательство для тензора квадратичной нелинейной восприимчивости.
3. Может ли наблюдаться эффект возбуждения второй оптической гармоники от поверхности образца, независимо от наличия центральной симметрии у соответствующей объёмной среды?
4. Что такое псевдосимметрия атомных структур кристаллов? Как её можно характеризовать количественно?
5. Приведите примеры известных нелинейно-оптических материалов, опишите их основные особенности, области применения в оптике.
6. Расскажите о логарифмическом нормальном распределении.
7. Для чего в эксперименте, схема которого показана на рис. 5, используется ещё один спектральный прибор (монохроматор SP-580)?
8. Какие пути повышения точности эксперимента можно предложить?

Литература

1. Бломберген, Н. Нелинейная оптика / Н. Бломберген. – М.: Мир, 1966. – 424 с.
2. Цернике, Ф. Прикладная нелинейная оптика / Ф. Цернике, Дж. Мидвинтер. – М.: Мир, 1976. – 261 с.
3. Дмитриев, В.Г. Прикладная нелинейная оптика / В.Г. Дмитриев, Л.В. Тарасов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 512 с.
4. Шуберт, М. Введение в нелинейную оптику / М. Шуберт, Б. Вильгельми. – М.: Мир, 1973. – Ч. I Классическое рассмотрение. – 244 с.
5. Шен, И.Р. Принципы нелинейной оптики: пер. с англ. / И.Р. Шен; под ред. С.А. Ахманова. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989 – 560 с.
6. Boyd, R.W. Nonlinear optics / R.W. Boyd. – 3d ed. – USA: Academic Press, 2008. – 613 pp. doi:10.1016/B978-0-12-369470-6.00001-0
7. Дмитриев, В.Г. Прикладная нелинейная оптика / В.Г. Дмитриев, Л.В. Тарасов. М.: Физматлит, 2004. 512 с.
8. Кузьминов, Ю.С. Ниобат и танталат лития. Материалы нелинейной оптики / Ю.С. Кузьминов. М.: Наука, 1975.
9. Kurtz, S.K. Measurement of nonlinear optical susceptibilities / S.K. Kurtz // Quantum Electronics: a treatise. – Ed. by H. Rabin, C.L. Tang. – N.Y.: Academic Press, 1975. – V. I. – Part A: Nonlinear optics. – P. 209-281. doi:10.1016/B978-0-12-574001-2.50009-5.
10. Сиротин, Ю.И. Основы кристаллофизики / Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. М.: Наука, 1979.
11. Чупрунов, Е.В. Кристаллография: учеб. для вузов / Е.В. Чупрунов, А.Ф. Хохлов, М.А. Фаддеев. – М.: Издательство физико-математической литературы, 2006. – 500 с.
12. Чупрунов, Е.В. О количественных оценках симметричности кристаллических структур / Е.В. Чупрунов, Е.А. Солдатов, Т.Н. Тархова // Кристаллография. – 1988. – Т. 33. – С. 759-761.
13. Чупрунов, Е. В. Симметрия и псевдосимметрия кристаллов / Е.В. Чупрунов. — Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2015. — 659 с.
14. Чупрунов, Е.В. Федоровская псевдосимметрия кристаллов. Обзор / Е.В. Чупрунов // Кристаллография. – 2007. – Т. 52. – С. 5-16; Crystallogr. Rep+. – 2007. – V. 52. – P. 1-11. doi:10.1134/S1063774507010014
15. Сомов, Н.В. Расчетные методы исследования федоровской псевдосимметрии кристаллов: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Сомов Николай Викторович. – Нижний Новгород, 2011. – 170 с.
16. Somov, N.V. PseudoSymmetry software for studying the pseudosymmetry of crystal atomic structures / N.V. Somov, E.V. Chuprunov // Crystallogr. Rep+. – 2014. – V. 59. – P. 137-139. doi:10.1134/S106377451305012X
17. Е.В. Алексеев Кристаллическая структура и некоторые нелинейные оптические свойства соединения $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при температуре 293 К / Е.В. Алексеев, Е.В. Сулейманов, Е.В. Чупрунов, М.О. Марычев, В.А.

- Иванов, Г.К. Фукин //Кристаллография. - 2006. - Т.51, №1. - С.36-40. Пер. на англ. //Crystallography Reports. - 2006. V.51, No.1. - P.29-33.
18. Иванов, В.А. О влиянии структурных и симметричных особенностей кристаллов титанил-фосфата калия с различной степенью легирования ниобием, сурьмой и цирконием на интенсивность возбуждаемой в них второй гармоники / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, М.О. Марычев, Д.Н. Титаев, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – С. 714-719; Crystallogr. Rep+. – 2008. – V. 53. – P. 678–682. doi:10.1134/S1063774508040202
 19. Марычев, М.О. Исследование псевдосимметрии примесного одномерного кристалла / М.О.Марычев, Е.В. Скопин, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 5. – С. 24-30.
 20. Лабутина, М.Л. Структурные особенности и нелинейно-оптические свойства кристаллов тартратов ряда металлов / М.Л. Лабутина, В.А. Иванов, М.О. Марычев Н.В., Сомов, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2010. – № 4(1). – С. 34–37.
 21. Гажулина, А.П. Псевдосимметрические особенности и нелинейно-оптические свойства кристаллов семейства титанил-фосфата калия / А.П. Гажулина, М.О. Марычев // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – С. 913-926.
 22. Gazhulina, A.P. Pseudosymmetric features and nonlinear optical properties of potassium titanyl phosphate crystals / A.P. Gazhulina, M.O. Marychev // Crystal Structure Theory and Applications. – 2013. – V. 2. – P. 106-119. doi:10.4236/csta.2013.23015
 23. Gazhulina, A.P. Structural, electronic and nonlinear optical properties of B3 and B20 compounds: a first-principles investigation within the LDA, GGA and modified Becke-Johnson exchange potential plus LDA / A.P. Gazhulina, M.O. Marychev // J. Alloy. Compd. –2015. – V. 623. – P. 413-437. doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.028
 24. Гажулина А.П. Нелинейно-оптические свойства и псевдосимметрические особенности некоторых групп кристаллов: дисс.....канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Гажулина Анастасия Петровна. – Нижний Новгород, 2016. – 417 с.
 25. Usharani S., Judes J., Natarajan V., Arivanandhan M., Anandan P., Vorontsov D.A., Marychev M.O. The effect of mixed solvents on solute-solvent interactions and bulk growth of 3,4-diamino benzophenone: A novel benzophenone derivative for NLO applications // Optical Materials. V. 100. 2020. P. 109603-1-109603-8.
 26. Kurtz, S.K. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials / S.K. Kurtz, T.T. Perry // J. Appl. Phys. – 1968. – V. 39. – P. 3798-3813. doi:10.1063/1.1656857.
 27. Иванов Н.Ю. Моделирование возбуждения второй гармоники на порошковом образце нелинейно-оптического материала /Иванов Н.Ю.,

- Марычев М.О. //Сборник «Структура и свойства твёрдых тел». Вып.9. изд-во ННГУ, Н. Новгород. 2005. С. 74-80.
28. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении. Доклады АН СССР. 1941. Т.XXXI. № 2. С. 99.
 29. В.В. Лебедева. Техника оптической спектроскопии, изд-во МГУ, 1977.
 30. И.М. Нагибина, В.К. Прокофьев. Спектральные приборы и техника спектроскопии. изд. 2-е, доп. и перераб., под ред. проф. В.К. Прокофьева, Л.: Машиностроение, 1967.
 31. Марычев, М.О. Практическое руководство по оптической спектроскопии твердотельных наноструктур и объемных материалов: учеб.-метод. материал по программе повышения квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий» / М.О. Марычев, А.П. Горшков. – Нижний Новгород, 2007. – 90 с. – (<http://www.unn.ru/pages/e-library/aids/2007/80.pdf>)
 32. Фаддеев М.А. Элементарная обработка результатов измерений. Нижний Новгород: Изд. ННГУ, 2004, 120 с.

Марычев Михаил Олегович

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛОВ НА ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦАХ
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В НИХ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ**

Практикум