

**На правах рукописи**

**Черепашин Александр Владимирович**

**ПОЛУЧЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-  
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $\alpha$ ,  $\beta$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$  и  $\delta$ - $\text{BiB}_3\text{O}_6$**

**01.04.07 – физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Красноярск – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского сибирского отделения РАН

Научные руководитель

доктор физ.-мат. наук, профессор

И.Н. Флёров

Официальные оппоненты:

доктор физ.-мат. наук, профессор

Т.Р. Волк

кандидат физ.-мат. наук

А.В. Сорокин

Ведущая организация:

Институт геологии и минералогии  
СО РАН, г. Новосибирск

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ час.  
на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 Института физики им.  
Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок  
Институт физики СО РАН, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 003.0055.02

доктор физ.-мат. наук



А.Н. Втюрин

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

В настоящее время существует достаточно большое количество различных лазерных источников, рабочим телом которых являются газообразные, жидкие или твердотельные материалы. Среди этого многообразия можно выделить твердотельные лазеры благодаря их компактности, высокой выходной мощности и высокому качеству излучения (малая расходимость луча и узкая полоса излучения).

Однако самые эффективные и применяемые твердотельные лазерные кристаллы, такие как ванадат иттрия, иттрий-алюминиевый гранат и алюминат иттрия с неодимом генерируют излучение лишь нескольких фиксированных длин волн ближнего ИК-диапазона. Перестройка по длине волны тоже возможна, например, в таких средах как сапфир с титаном и alexandrit, но все равно в довольно узких пределах, опять же, в ИК области. Существенно расширить диапазон возможных длин волн без потерь качества удаётся посредством нелинейнооптического преобразования исходного лазерного излучения в ацентричных кристаллах.

С развитием функциональной электроники, систем хранения и обработки информации и т.п. возрастает потребность в компактных лазерных источниках пока что слабо освоенного УФ-диапазона, число которых ограничено, в том числе и прозрачностью нелинейно-оптических материалов. Для преобразования частоты излучения в ультрафиолетовую область спектра подходят кристаллы боратных материалов, край поглощения которых лежит в области 180-200нм и ниже, однако число их ограничено. Самыми используемыми материалами являются кристаллы  $\beta$ -BaV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и  $\alpha$ -BiV<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, но и они

имеют ряд недостатков. Основной – уменьшение эффективности преобразования излучения при продвижении в УФ область спектра. В связи с этим, получение новых боратных кристаллических материалов для нелинейно-оптического преобразования излучения и исследование их оптических и нелинейно-оптических свойств является актуальной задачей.

### **Цель и задачи работы**

Основная цель работы было получение новых боратных кристаллических материалов для нелинейно-оптического преобразования излучения и исследование их оптических и нелинейно-оптических свойств. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Получить монокристаллы  $\delta$ - $\text{BiV}_3\text{O}_6$ , исследовать их оптические и нелинейно-оптические свойства.
2. Изучить образование доменных структур в кристаллах  $\alpha$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$ .
3. Изучить условия образования кристаллов  $\beta$ -модификации  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ . Получить монокристаллы  $\beta$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$  и исследовать их оптические свойства

### **Научная новизна и практическая значимость**

Впервые методом Чохральского, кристаллизацией из расплава при атмосферном давлении получены монокристаллы  $\delta$ - $\text{BiV}_3\text{O}_6$  ( $\delta$ - $\text{BiVO}$ ). Показана возможность легирования кристаллов  $\delta$ - $\text{BiVO}$  ионами  $\text{Nd}^{3+}$ . Определены оптические и нелинейно-оптические характеристики полученных кристаллов. На основании полученных результатов определена область применения данного материала для нелинейно-оптического преобразования.

Установлено, что плоская нерегулярная доменная структура в монокристалле  $\alpha$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$  ( $\alpha$ - $\text{SBO}$ ) берет свое начало от аномальной области, выросшей в одном из полярных направлений пирамидой роста гранью (011). Показано, что эта об-

ласть состоит из ~ 20 % по объёму 180-градусных микродоменов неплоской формы.

Установлен сложный характер кристаллизации стекол состава  $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , при этом возможно одновременное и независимое появление на поверхности стекла до четырех кристаллических образований, в том числе кристаллов  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$  ( $\beta\text{-SBO}$ ) Определена область температурной устойчивости кристаллов  $\beta\text{-SBO}$  и впервые получены монокристаллы данной фазы. Исследованы их оптические свойства и показана возможность применения для нелинейно-оптических преобразований в спектральном диапазоне от УФ до ближнего ИК.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Получение, оптические и нелинейно-оптические характеристики кристалла трибората висмута  $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$
2. Особенности роста нерегулярных доменных структур в кристалле  $\alpha$  тетрабората стронция  $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ .
3. Получение, оптические свойства и оценка возможности применения в нелинейной оптике кристалла  $\beta$  тетрабората стронция  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$ .

### **Апробация работы**

Основные результаты докладывались на семинарах лаборатории кристаллофизики Института физики им. Л.В. Киренского, а так же были представлены на различных всероссийских конференциях:

- XVIII Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков. Санкт-Петербург, 2008
- XIII Национальной конференции по росту кристаллов, Москва, 2008
- III Всероссийской молодежной школе-семинаре с международным участием. ФИАН, Москва, 2009
- Школе-конференции молодых ученых, памяти проф. Ю.А. Дядина. Новосибирск, 2010

- Региональных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых физиков. НКСФ-XXXIX 2010 и НКСФ-XL 2011

### **Личный вклад автора**

Участие соискателя в выполнении работы заключалось в разработке технологии получения объектов, получении материалов и непосредственном участии в исследовании их физических характеристик.

### **Публикации**

Материалы работы докладывались на семи российских конференциях. По результатам работы было опубликовано 3 статьи.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 141 страница, включая 66 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 107 наименования.

○

Тема является составной частью плановой темой института (в рамках проекта П.7.1.1, р.н. 01201001342). Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ НШ-4645.2010.2 и интеграционных проектов СО РАН №101 и №2.5.2.

### **Содержание работы**

**Во введении** диссертационная работа охарактеризована в целом, обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и определены задачи работы. Изложена структура диссертации, приведены основные результаты, отмечена их новизна и практическая ценность. Приводятся сведения о публикациях по теме исследований и апробации работы.

**В первой главе** приведено физическое описание такого явления, как нелинейно-оптический эффект, лежащего в основе нелинейно-оптического преобразования лазерного излучения. Рассмотрены условия нелинейно-оптического преобразования частоты I и II типа в ацентричных средах. Особое внимание уделено тем характеристикам среды, которые служат критериями эффективности материала для применения его в таких устройствах. Сделан краткий обзор современных материалов, применяемых в устройствах вышеупомянутого типа, и методов их получения.

Также приведено описание методов и процессов получения исследуемых объектов, в качестве которых выступали боратные материалы в различном агрегатном состоянии (стёкла, кристаллы) и методы исследования оптических и нелинейно-оптических свойств кристаллов.

Для получения материалов были использованы достаточно традиционные методы, хотя условия и технологические параметры процессов для многих материалов определялись впервые:

- получение стёкол производилось путем быстрого охлаждения расплавов с последующим отжигом при температурах ниже температур стеклования.
- монокристаллы  $\alpha$ -SBO,  $\delta$ -BiBO и  $\delta$ -BiBO:Nd<sup>3+</sup> были выращены методом Чохральского.
- монокристаллы  $\beta$  тетрабората стронция  $\beta$ -SBO были выращены кристаллизацией стекла состава SrO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по методу Таммана.

Методы исследования физических свойств также были традиционными:

- измерение скорости зародышеобразования сферолитов проводилось методами Таммана с применением поляризационной микроскопии;
- устойчивость метастабильной фазы кристаллов  $\beta$ -SBO изучалась методом синхронного термического анализа;

-изучение дисперсии показателей преломления монокристаллов  $\delta$ -трибората висмута и  $\beta$  тетрабората стронция проводилось методом призмы в спектральном диапазоне от 435 до 1064 нм;

-измерения нелинейно-оптических коэффициентов трибората висмута были выполнены на тонких (порядка длины когерентности) образцах, что позволило определить их в условиях отсутствия фазового синхронизма.

-для изучения распределения пиропотенциала в кристалле  $\alpha$ -SBO использовался метод пироэлектрического зондирования.

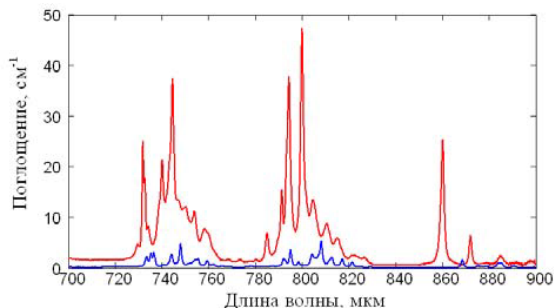
**Во второй главе** представлены подробные сведения об условиях роста и измерения характеристик кристаллов трибората висмута, конечные результаты экспериментов и сравнение его характеристик с другими известными материалами.

Кристаллическая трехмерная решетка  $\delta$ -BiVO<sub>3</sub> составлена исключительно из бор-кислородных (BO<sub>4</sub>)<sup>5-</sup> тетраэдров. Изучения свойств кристалла проводились в нестандартной установке Pbc2<sub>1</sub> (параметры ячейки  $a = 4,4506 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,4557 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.2806 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 6,38 \text{ г/см}^3$ ). Соотношение между кристаллографической, кристаллофизической и кристал-

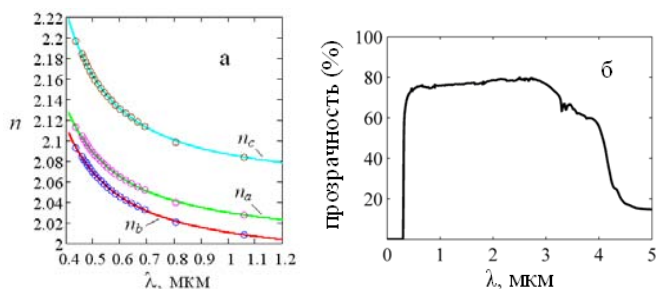
**Таблица 1.** Коэффициенты уравнения Сельмеера  $\delta$ -BiV<sub>3</sub>O<sub>6</sub> для длины волны в МКМ.

	A	B	C	D
$n_a$	4.05933	0.07214	0.01401	0.01132
$n_b$	3.97926	0.07247	0.01219	0.00988
$n_c$	4.26458	0.09243	0.02743	0.00548





**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов трибората висмута с неодимом (вверху) и YAG:Nd (внизу).



**Рис. 2.** дисперсия показателей преломления (а) и спектр пропускания без учета отражений Френеля (б) трибората висмута.

лооптической системами координат в нестандартной установке принято нами следующим образом: *a/ X/ n<sub>y</sub>*, *b/ Y/ n<sub>x</sub>*, *c/ Z/ n<sub>z</sub>*.

На рисунке 1 показан спектр поглощения кристаллов трибората висмута  $\delta$ -BiVO, легированных 10 % неодима. Показано хорошее вхождение неодима в кристаллы  $\delta$ -BiVO.

На рисунке 2б показан спектр пропускания трибората висмута, кристалл прозрачен от 0,3 до 4,2 мкм. На рисунке 2а приведен график дисперсионной зависимости показателей преломления в спектральном диапазоне 435-1060 нм методом призмы. Вычисленные коэффициенты для уравнения Сельмеера вида  $n^2 = A + B / (1 + C \cdot \lambda^2) + D \cdot \lambda^2$  собраны в таблице 1.

Измерение нелинейных коэффициентов проводилось методом клина в условиях несинхронного взаимодействия волн, на длине волны 1064 нм. В качестве эталонного кристалла использовался кристалл  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) [1]. Были определены абсолютные значения нелинейно-оптических коэффициентов. Полученные значения в сравнении с характеристиками известных нелинейно-оптических кристаллов приведены в таблице 2. Видно, что величина коэффициентов  $\delta\text{-BiBO}$  по своей величине не уступают таким кристаллам, как  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО),  $\alpha\text{-SBO}$  и  $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$  ( $\alpha\text{-BiBO}$ ), и большем чем у  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO).

Для взаимодействия по II типу возможен синхронизм в диапазоне от 1,285 до 1,6 мкм, где он является некритичным по  $\theta$ . Особый интерес может представлять удвоение частоты.

**Таблица 2.** Нелинейно-оптические коэффициенты трибората висмута в сравнении с другими кристаллами.

	BBO [2]	LiNbO <sub>3</sub> [2]	LBO [2]	$\alpha\text{-SBO}$ [3]	$\alpha\text{-BiBO}$ [4]	$\delta\text{-BiBO}$
Точ. групп. симметрии	3m	3m	mm2	mm2	2	<b>mm2</b>
Область прозрачности (мкм)	0,198-2,6	0,35-5	0,16-2,3	0,125-4,5	0,27-3,5	<b>0,3-4,2</b>
Нел.коэфф., пм/В						
$d_{21}=d_{16}$	-2,3	-2,1	0	0	2,3	<b>0</b>
$d_{22}$	2,3	2,1	0	0	2,5	<b>0</b>
$d_{14}=d_{25}=d_{36}$	0	0	0	0	2,4	<b>0</b>
$d_{31}$	0,1	-4,3	-0,67	0,8	0	-
$d_{32}$	0,1	-4,3	0,85	1,1	0	-
$d_{33}$	0	-27	0,04	1,5	0	<b>2,4</b>
$d_{15}$	0,1	-4,3	-0,67	-	0	<b>0,9</b>
$d_{24}$	0,1	-4,3	0,85	-	0	<b>1,6</b>
$d_{16}$	0	0	0	0	2,8	0

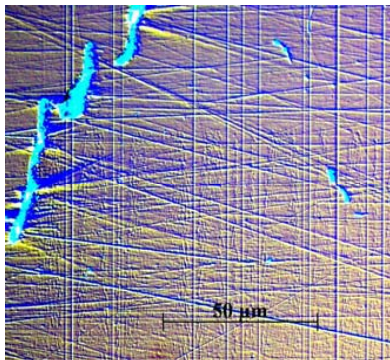
Nd:YAG лазеров на длине волны 1,32 мкм. При этом, независимо от сочетания знаков нелинейно-оптических коэффициентов, эффективный нелинейно-оптический коэффициент будет около 1,2 пм/В, что сравнимо с таковым для ВВО.

Значения ширин синхронизма и эффективных нелинейно-оптических коэффициентов в области 1,3 мкм совместно с другими хорошо известными нелинейно-оптическими кристаллами приведены в таблице 3. По не критичности преобразования в этой спектральной области кристалл  $\delta$ -BiBO превосходит известные материалы.

**В третьей и четвертой главах** представлены подробные сведения об условиях получения монокристаллов  $\alpha$ -SBO, особенности образования нерегулярных доменных структур в

**Таблица 3.** Сравнение нелинейных характеристик, спектральной и угловой ширин синхронизма и угла сноса трибората висмута с другими известными нелинейно-оптическими кристаллами.

параметр	Кристалл				
	$\delta$ -BiBO	LBO [5]	CsLiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> [5]	$\alpha$ -BiBO [6]	ВВО [6]
тип	<b>II</b>	I	I	I	I
$\lambda_l$ , мкм	<b>1,285/ 1,32</b>	1,284/ 1,307	1,268	1,3	1,32
$\varphi$ , °	<b>90/ 63</b>	25,7/ 0	-	0	-
$\theta$ , °	<b>90</b>	52,9/ 86,2	27,6	14	19,3
$\Delta\varphi$ , °·см	<b>4,7/ 0,8</b>	0,1/ 3,7	-	-	-
$\Delta\theta$ , °·см	<b>5,13/ 5,17</b>	3,12/ 0,62	0,067	0,1	0,04
$\Delta\lambda$ , нм·см	<b>1,2/1,4</b>	78,7/ 80	-	-	6,1
$d_{\text{эфф}}$ , пм/В	<b>1,6/ 1,2</b>	0,1/ 0,97	0,39	3,1	1,5
$\rho$ , °	<b>0/ 0,4</b>	-	-	1,4	2,8



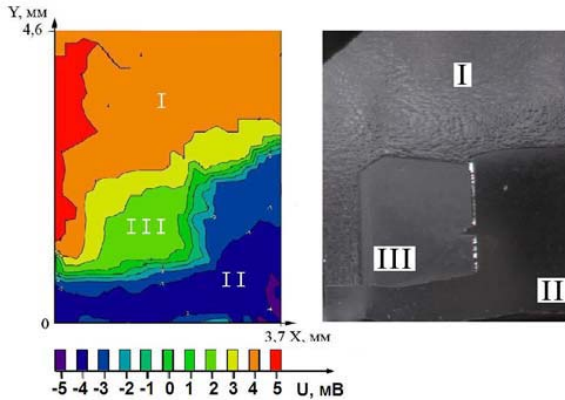
**Рис. 4.** Вид отполированного участка плоскости с после травления.

кристалле  $\alpha$ -SBO и результаты удвоения частоты импульсов фемтосекундной длительности на этих структурах. Также представлены результаты изучения кристаллизации стекол состава  $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  по методу Таммана и оптических характеристик  $\beta$ -SBO, приведено их сравнение с другими известными нелинейно-оптическими материалами.

Кристаллическая трехмерная решетка  $\alpha$ -SBO (также как и  $\delta$ - $\text{BiB}_3\text{O}_6$ ) составлена исключительно из бор-кислородных  $(\text{BO}_4)^{5-}$  тетраэдров. Пространственная группа симметрии  $\text{Pnm}2_1$  (параметры ячейки  $a = 4.4145(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.6827(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.2234(4) \text{ \AA}$ ,  $\rho = 4.011 \text{ г/см}^3$  [7]).

Эксперименты по удвоению частоты импульсов фемтосекундной длительности на нерегулярных доменных структурах были проведены совместно с лабораторией когерентной оптики. Эффективность преобразования в доменной структуре на  $\alpha$ -SBO в четыре раза выше, чем в аналогичной сегнетоэлектрической структуре в кристалле  $\text{SrBaNO}_3$  [8], хотя нелинейный коэффициент в четыре раза больше чем в  $\alpha$ -SBO.

Чтобы разобраться в образовании доменных структур в  $\alpha$ -SBO был проведен ряд ростовых экспериментов, из которых следует, что данные структуры образуются в одном секторе роста кристалла и берут свое начало от некоей аномально растушей области.



**Рис. 5.** График пиропотенциала поверхности пластинки *c* – среза SBO, содержащей anomalно растущую (III) и две полярно-инвертированные друг относительно друга (I и II) области кристалла (слева) и ее вид после травления (справа).

После травления *c* – среза в anomalной области видно, что она содержит большое количество областей неплоской формы, субмикронной толщины с протяженностью порядка единиц – несколько десятков микрон в кристаллографическом направлении *b*, как показано на рисунке 4. В поляризованном свете такой кристалл выглядит однородным, отсюда предполагалось, что это тоже 180-градусные домены.

Методом пирозлектрического зондирования была исследована пластинка кристалла *c* – среза, где одновременно с наличием anomalной области роста были две части кристалла, полярно инвертированные относительно друг друга.

На противоположные стороны пластинки напылялись электроды из хрома. В результате сканирования пятном мощного полупроводникового импульсного лазера было получено распределение пиропотенциала. На рисунке 5 показано значение пиропотенциала совместно с результатом травления пластинки тетрабората стронция. На графике можно выделить три области. По величине и знаку пиронапряжения мож-

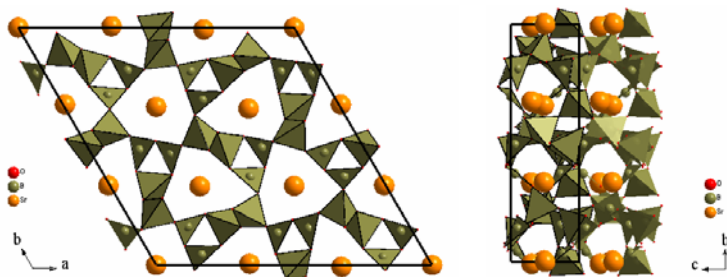


Рис. 6. Структура кристалла  $\beta$ -SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

но сказать, что области I и II инвертированы друг относительно друга, а пироотклик области III имеет тот же знак, что и в I, но меньше по величине в 1,5 – 2 раза. Этот результат согласуется с картиной травления.

Окончательно подтвердить это предположение удалось, с помощью рентгеноструктурного анализа образца  $\alpha$ -SBO с аномальной областью (выполнено А.Д. Васильевым). Его структура была успешно решена в предположении, что он содержит 21% энантиоморфно расположенного объёма, что очень близко по величине, полученной из пирозондирования.

Общие структурные особенности  $\delta$ -трибората висмута и  $\alpha$ -тетрабората стронция определяют необходимость сильной перестройки структуры борокислородных связей в процессе кристаллизации этих фаз из расплава. Такая перестройка в вязких боратных расплавах затруднена. В случае трибората висмута это приводит к образованию нескольких переходных метастабильных, но очень устойчивых  $\alpha$ ,  $\beta$ , и возможно  $\gamma$ -модификаций.

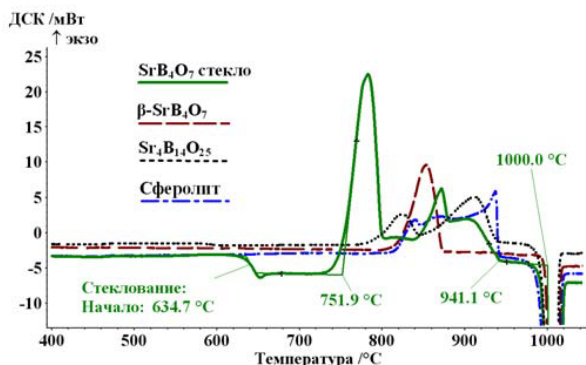
Была предпринята попытка найти аналогичное явление для тетрабората стронция. Согласно правилу ступеней Оствальда, этого можно ожидать, при переходе системы из неравновесного состояния в равновесное через промежуточные метастабильные. Таким образом, при кристаллизации стекла состава SrO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было обнаружено образование целого ряда кристаллических фаз. Оказалось, что в стекле возможно од-

новременное и независимое образование трех различных кристаллических фаз: кристаллов  $\alpha$ -SBO и метастабильных кристаллических форм - кристаллов  $\beta$ -SBO, кристаллов  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$  и сферолитов – метастабильной фазы неизвестного состава.

Микрокристаллы  $\beta$ -SBO, достаточного размера для монокристалльного структурного анализа были выделены из стекла. Их структура установлена А.Д. Васильевым: она принадлежит тригональной сингонии, пространственная группа  $R\bar{3}$ , параметры решетки  $a=b=17.145(1) \text{ \AA}$ ,  $c=4.2527(5) \text{ \AA}$ , трехмерная решетка составлена из бор-кислородных  $(\text{BO}_4)^{5-}$  тетраэдров и  $(\text{BO}_3)^{3-}$  треугольников в соотношении 1:1. Такое соотношение очень близко к соотношению в расплаве. Структура кристалла показана на рисунке 6.

Отсутствие центра симметрии в данном кристалле является привлекательным с точки зрения нелинейной оптики. Но традиционное получение монокристаллов  $\beta$ -SBO из расплава при малых переохлаждениях невозможно, поскольку эта фаза, как нами было установлено, при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  начинает переходить с поверхности в  $\alpha$ -SBO, а к  $950^\circ\text{C}$  полностью необратимо переходит в  $\alpha$  фазу. Переход  $\beta$ -SBO в  $\alpha$ -SBO показан на рисунке 7, где также показано преобразование в стабильную  $\alpha$ -фазу кристаллов  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$ , сферолитов и процесс кристаллизации стекла состава  $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ .

Получение кристаллов  $\beta$ -SBO возможно только с помощью кристаллизации стекла или, точнее, сильно переохлажденного расплава. Это очень непростая задача и не только из-за высокой вязкости среды. Дело осложняется присутствием посторонних фаз и самой большой помехой являются сферолиты. Они неизбежно возникают не только на поверхности, но и на стенках контейнера, любых механических примесях и т.п., кроме того, растут с высокой скоростью – сравнимой со скоростью роста  $\beta$ -SBO. Таким образом, было необходимо подавить их образование, а для этого изучить влияние раз-



**Рис. 7.** ДСК объемного образца стекла SrO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> совместно с кривыми распада всех трех типов метастабильных кристаллических образований.

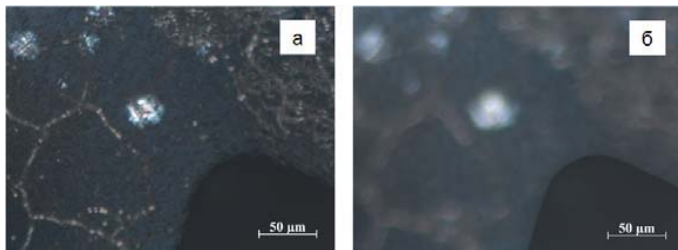
личных факторов на кристаллизацию стекол SrO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в частности, атмосферы варки.

Эксперимент, включающий в себя варку стекла и кристаллизационный отжиг по методу Таммана проводился непосредственно в термоанализаторе фирмы STA 449C Jupiter фирмы Netzsch с контролем состава атмосферы, в платиновых тиглях с крышками. Исходным веществом были кристаллы α фазы с массой ~20 мг.

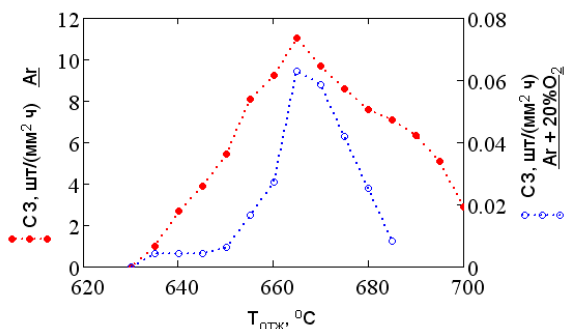
Установлено, что в данных условиях сферолиты образуются на границе платиновый тигель - стекло, т.е. их зарождение по-прежнему гетерогенно. Об этом свидетельствуют фотографии (см. рис. 8 а и б, где темное пятно в правом нижнем углу – пятно от маркера, нанесенное на поверхность стекла). При фокусировке на дно тигля границы маркерного пятна, в отличие от сферолитов, «размываются» (см. рис 8а). Фокусировка на поверхность стекла дает обратный результат (см. рис 8б).

При приготовлении стекла в атмосфере особо чистого аргона скорость зародышеобразования (СЗ) сферолитов (нормированная по площади и времени отжига) возрастает с увеличением температуры отжига (Т<sub>отж</sub>), достигая максимально-

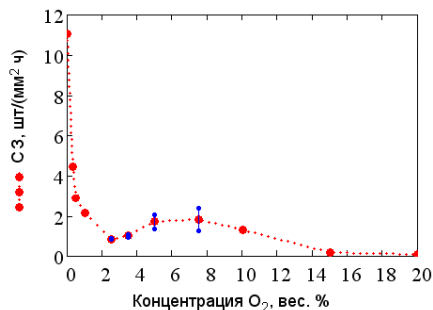




**Рис. 8.** Гетерогенное зарождение сферолитов на границе стекло-тигель: а) фокусировка на дно тигля; б) фокусировка на поверхность стекла.



**Рис. 9.** Зависимость СЗ сферолитов от температуры отжига стекол, приготовленных в атмосфере Ar (●) и Ar с добавкой 20% кислорода (○).



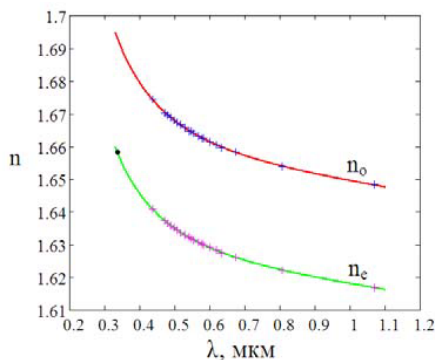
**Рис. 10.** СЗ сферолитов в зависимости от концентрации кислорода в атмосфере варки стекла.

го значения при температуре равной  $665^{\circ}\text{C}$ , и уменьшается при дальнейшем увеличении температуры. Если стекло готовить в атмосфере, имеющую примесь 20% кислорода, СЗ сферолитов уменьшается на два порядка, а положение максимума остается в той же области (см. рис. 9).

Измерения зависимости скорости зародышеобразования от концентрации кислорода в атмосфере приготовления проводились при температуре  $665^{\circ}\text{C}$ , соответствующей максимуму СЗ сферолитов. Зависимость СЗ сферолитов от концентрации кислорода показана на рисунке 10. Видно, что при небольших добавках кислорода, около 0,3 об.%, скорость уменьшается на порядок, в районе 2,5 об.% наблюдается минимум, затем небольшое увеличение скорости к 7,5 об.% и плавное снижение почти до нуля к 20 об.%.

С помощью этой информации количество посторонних фаз было уменьшено и удалось получить монокристалл  $\beta$ -SBO достаточных размеров ( $\sim 3 \cdot 3 \cdot 5 \text{ мм}^3$ ) для изучения оптических свойств. Установлено, что кристалл является оптически отрицательным. На рисунке 11 представлена дисперсионная зависимость показателей преломления. Коэффициенты уравнения Сельмеера приведены в таблице 4.

На рисунке 12 показаны, рассчитанные из полученных дисперсионной зависимости показателей преломления, углы фазового согласования двух типов взаимодействия волн при ГВГ, угловая и спектральная ширины синхронизма в зависимости от длины волны первой гармоники. Стоит отметить, что в кристалле можно реализовать не критичные по углу и по длине волны синхронные взаимодействия волн для генерации второй гармоники при длинах волн накачки  $\sim 0,672 \text{ мкм}$  для I типа взаимодействия и  $\sim 1,074 \text{ мкм}$  для II типа. Сравнение по величине спектральной и угловой ширин синхронизма кристалла  $\beta$ -SBO с известными нелинейно-оптическими кристаллами в области, где  $\beta$ -SBO не критичен по углу при ГВГ, приведено в таблицах 5 (в области  $0,670 \text{ мкм}$ ) и 6 (в области



**Рис. 11.** Дисперсия показателей преломления кристалла  $\beta$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$ .  
 (•) – экспериментально найденное значение показателя преломления ГВГ по I типу; (+) - значения, найденные методом призмы;

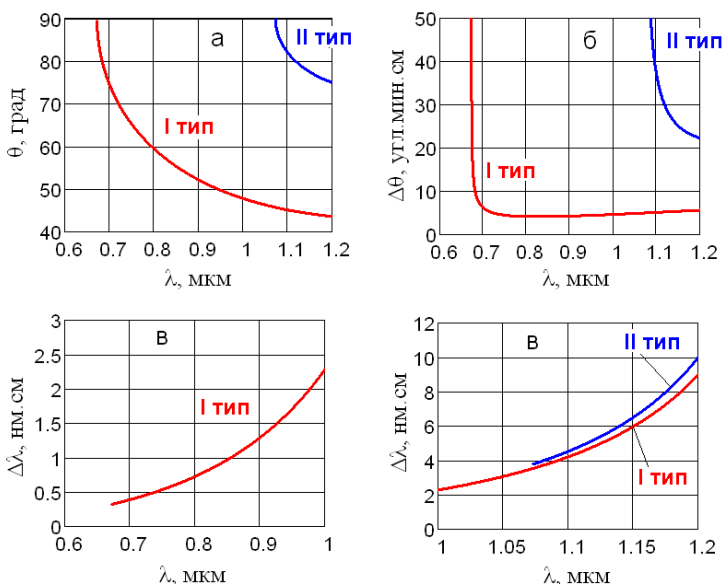
1,064 мкм). Видно, что по этим характеристикам кристалл  $\beta$ -SBO превосходит известные и широко применяемые нелинейно-оптические кристаллы.

**Таблица 4.** Коэффициенты уравнения Сельмеера  $\beta$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$  для длины волны в мкм.

Показатель преломления		A	B	C	D
$n_o$		2,72341	0,01523	0,00772	0,01776
$n_e$	Расчет в интервале 0,435-1,064 мкм	2,62013	0,01396	0,00478	0,01605
	С коррекцией на $\lambda = 0,336$ мкм	2,62188	0,01324	0,01097	0,01714

**Таблица 5.** Сравнение кристалла  $\beta$ - $\text{SrB}_4\text{O}_7$  с известными материалами по величине спектральной и угловой ширин синхронизма в области 672 нм.

Кристалл	$\lambda_s$ , мкм	$\theta$ , град.	$\Delta\theta$ , град.·см	$\Delta\lambda$ , нм·см	$\rho$ , град
$\beta$ -SBO	0,672	90	2.410	0,32	0
$\beta$ -BBO [6]	0,675	52	0,03	-	4,3
$\alpha$ -BiBO [6]	0,675	55	0,01	-	3,9



**Рис. 12.** Зависимости углов фазового согласования I и II типов взаимодействия волн при ГВГ (а), угловой (б) и спектральной (в) ширины синхронизма от длины волны первой гармоники в кристалле  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$ .

**Таблица 6.** Сравнение кристалла  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$  с известными материалами по величине спектральной и угловой ширин синхронизма в области 1064 нм.

параметр	кристалл					
	$\beta\text{-SBO}$	КТР	LBO	BBO	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\alpha\text{-BiBO}$
$\lambda_j$ , мкм	<b>1.074</b>	1.064	1.064	1.064	1.064	1.064
$\varphi$ , °	-	22.3 [9]	11.6 [11]	-	-	90
$\theta$ , °	<b>90</b>	90	90	19.3 [11]	58 [10]	-11[12]
$\Delta\varphi$ , °·см	-	1.05 [9]	0.015 [11]	-	-	-
$\Delta\theta$ , °·см	<b>4.34</b>	3.37[9]	0.47 [11]	0.05 [11]	0.3 [10]	0.07[12]
$\Delta\lambda$ , нм·см	<b>3.8</b>	0.55 [9]	3,76 [12]	1.96 [12]	-	1.12[12]
$\rho$ , °	<b>0</b>	0.2 [10]	0.35 [11]	3.2 [11]	1.4 [10]	1.26 [6]

**Литература:**

1. Pack M.V., Armstrong D.J. and Smith A.V. // Appl. Opt. - 2004. – Vol. 43, No. 16. – P. 3319-3323.

2. Bordui P.F., Fejer M.M. // *Annual Review of Materials Science*. – 1993. – V.23. – P. 321-379.
3. Petrov V., Noack F., et al. // *Optical Letters*. – 2003. – Vol. 29, No. 4. – P. 373-375
4. Kaminskii A.A., et al. // *Opt. Commun.* – 2002. – Vol. 206. – P. 179-191.
5. Гречин С.С., Прялкин В.И. // *Квантовая электроника*. – 2003. – Т. 33, № 8. – с. 737-741.
6. Petrov V., Ghotbi M., et al. *Laser & Photon. Rev.* V. 4 № 1 P. 53-98 (2010)
7. Oseledchik Yu.S., Prosvirnin A.L., Pisarevskiy A.I., et al. // *Optical Materials*. – 1995. – Vol. 4. – P. 669-674
8. Fischer R., Saltiel S. M., Neshev D. N., Krolikowski W. and Kivshar Yu. S. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 89. – P. 191105-1-191105-3.
9. Tso Yee Fan, et al. // *Appl. Opt.* – 1987. – Vol. 26, № 12. – P. 2390-2394.
10. Никогосян Д.Н. // *Эл. тех.* – 1990. - Вып. 2 № 54. – С. 3-13.
11. Becker P. *Borate Materials in Nonlinear Optics* // *Adv. Mater.* – 1998. – Vol. 10, No. 13. – P. 987-991.
12. Wesemann V., L’Huillier J.A., Friess L.K., et al. // *Appl. Phys. B*. – 2006. Vol. 4 – P. 453-458.

### Основные результаты работы

1. Получены монокристаллы  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6$  и  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6\text{:Nd}^{3+}$ . На основании изучения оптических и нелинейно-оптических свойств кристаллов  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6$  показано, что кристаллы  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6$ , перспективны для ГВГ излучения лазеров с Nd на длине волны 1.32 мкм.
2. Показано, что в процессе выращивания по методу Чохральского из стехиометрического расплава монокристаллов  $\alpha\text{-SrV}_4\text{O}_7$  в пирамиде роста гранью (011) в одном из полярных направлений образуется до  $\sim 20\%$  по объёму микродоменов с противоположным направлением поляризации. «Вытягивание» некоторых из них в пирамиду

роста гранью (010) приводит к образованию протяженных плоских нерегулярных доменных структур.

3. Установлено, что при кристаллизации стекла состава  $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  на его поверхности возможно одновременное и независимое образование трех различных кристаллических фаз: кристаллов  $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$  и кристаллов  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$ , кристаллов  $\text{Sr}_4\text{B}_{14}\text{O}_{25}$  и сферолитов неизвестного состава. Наибольшая скорость зародышеобразования сферолитов на границе стекло - Pt соответствует температуре  $665^\circ\text{C}$ . Присутствие 20% кислорода в атмосфере варки стекла уменьшает эту скорость на два порядка величины. Кристаллизацией стекла  $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  получены кристаллы  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$ , что позволило установить их структуру. Структура этой модификации принадлежит тригональной сингонии, пространственная группа R3. При температуре выше  $800^\circ\text{C}$  кристалл  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$  необратимо переходит в  $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ . Исследована дисперсия показателей преломления  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$  и рассчитаны условия синхронной ГВГ в этом кристалле. Показано, что в кристалле  $\beta\text{-SrB}_4\text{O}_7$  существуют условия для некритичного по углу и по длине волны синхронного преобразования при ГВГ на длинах волн накачки  $\sim 0,672$  мкм для I типа взаимодействия и  $\sim 1,074$  мкм для II типа.

### **Основные публикации по теме диссертации**

1. А.И.Зайцев, А.С.Александровский, А.М.Вьюнышев, А.В. Черепяхин, Ровский В.Е., А.В.Замков. // Краткие сообщения по физике. – 2010. - №3. – С. 35-37.
2. Vasiliev A.D., Cherepakhin A.V., Zaitsev A.I. // Acta Cryst. E. – 2010. Vol. 66. – P. 48-125.
3. А. И. Зайцев, А. В. Замков, Н. С. Королева, М. С. Молокеев, А. В. Черепяхин. // КРИСТАЛЛОГРАФИЯ. – 2011. - Том 56, № 1. – С. 117–125.

---

Подписано к печати 26. 08. 2011 г  
Тираж 70 экз., усл. печ. л.: 1, Заказ № 38

---

Отпечатано на ротапинтере ИФ СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок

