

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛЕ
ФОРМИАТА БАРИЯ

Г. Ф. Добржанский, Л. А. Кулевский, Ю. Н. Поливанов,
К. А. Прохоров

УДК 535.36

Выращены нецентросимметричные кристаллы формиата бария $Ba(NCOO)_2$. Исследованы спектры комбинационного рассеяния света на оптических фонах и поляритонах этих кристаллов.

Кристаллы класса формиатов – солей муравьиной кислоты – представляют интерес для квантовой электроники, поскольку обладают хорошими оптическими и нелинейными свойствами. Наиболее полно изучен формиат лития /1/. Он прозрачен в диапазоне длин волн от 1,4 мкм до 0,23 мкм. Во всей этой области выполняются условия фазового синхронизма для параметрических процессов /2/. Это позволяет в формиате лития получать генерацию гармоник в наиболее коротковолновой по сравнению с другими нелинейными кристаллами области спектра /3/. Из всех известных воднорастворимых кристаллов этот кристалл обладает наиболее высоким порогом пробоя. По нашим измерениям плотность потока энергии пробоя на длине волны 0,7 мкм при длительности импульса 20 нс составляет 3 – 10 ГВт/см² (в зависимости от ориентации кристалла). Это свойство, в сочетании с высокой эффективной нелинейностью, позволяет использовать формиат лития в мощных удвоителях лазерного излучения. Близкими параметрами обладают формиаты натрия и стронция /4/. Перечисленные особенности кристаллов привлекают внимание к исследованию других солей класса формиатов.

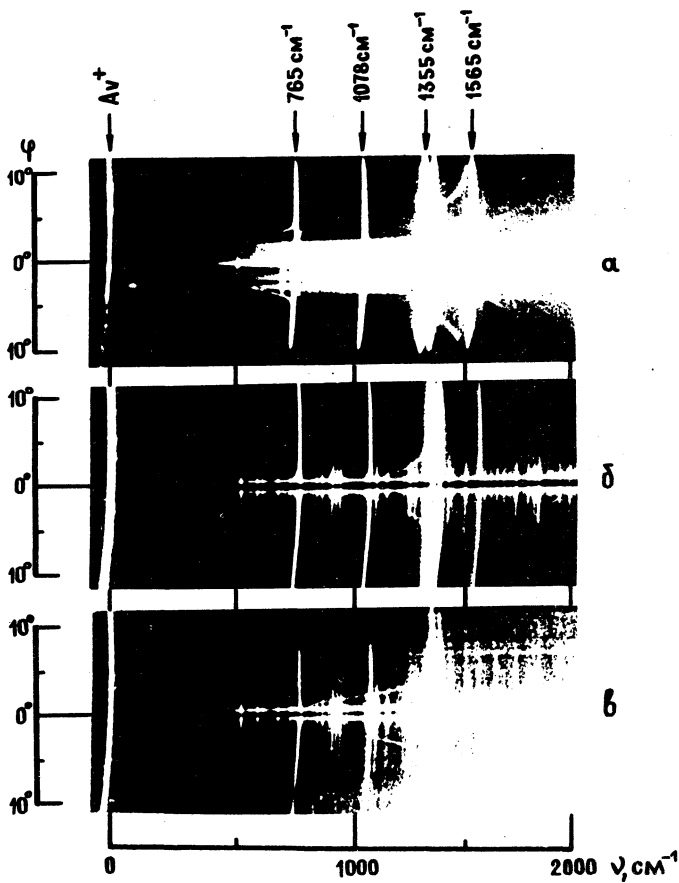
Нами были выращены монокристаллы безводного формиата бария $Ba(NCOO)_2$. Кристаллы выращивались на ориентированных затравках из водного раствора методом испарения растворителя при температуре 40 °С. В качестве сырья использовался дважды перекристаллизованный муравьинокислый барий марки "ч". Удалось получить опти-

чески прозрачные монокристаллы размером до $6 \times 6 \times 14$ мм³. Морфология и физические свойства формиата бария описаны (см., например, /5,6/). Это позволило привязать кристаллографические оси к естественной огранке образцов: ось c расположена в направлении наибольшего роста кристалла, ось b совпадает с ребром крышки кристалла; ось a ортогональна двум другим осям, поскольку кристаллы принадлежит ромбической сингонии и обладает точечной группой симметрии $D_2(222)$. Для двуосных кристаллов, к которым относится формиат бария, в нелинейной оптике принят такой выбор осей x , y и z , при котором выполняется соотношение $n_x < n_y < n_z$. Было проведено сравнение показателей преломления формиата бария и для выполнения указанного соотношения сделано следующее отнесение кристаллофизических осей: ось x направлена по c , ось y по b и ось z по a . При этом оптические оси кристалла находятся в плоскости XZ . Наблюдение интерференции в сходящихся поляризованных пучках позволило определить угол между осью z и оптическими осями кристалла: на длине волны $514,5$ нм он оказался равным $35^\circ \pm 1^\circ$.

Вращенные монокристаллы формиата бария исследовались методом комбинационного рассеяния (КР) света. Для этого применялась фотоэлектрическая методика регистрации с использованием двойного монохроматора при спектральной ширине щелей $1,2$ см⁻¹. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером с генерацией на длине волны $514,5$ нм.

Полученные спектры КР первого порядка имеют вид, характерный для молекулярных кристаллов. В области $0 - 250$ см⁻¹ наблюдаются очень интенсивные перекрывающиеся линии, отвечающие решеточным колебаниям. В высокочастотной области спектры КР представляют собой отдельные линии, отвечающие молекулярным колебаниям. В спектрах проявились все шесть нормальных колебаний четырехатомного формиатного иона. Для поперечной компоненты полярного колебания симметрии $V_3(x)$ значения частот фундаментальных колебаний формиатного иона следующие: $\nu_1 = 2870$ см⁻¹, $\nu_2 = 1355$ см⁻¹, $\nu_3 = 765$ см⁻¹, $\nu_4 = 1565$ см⁻¹, $\nu_5 = 1390$ см⁻¹, $\nu_6 = 1078$ см⁻¹. Эти значения частот, полученные нами из комбинационных спектров рассеяния, находятся в хорошем соответствии с частотами полос, наблюдаемых в ИК спектрах пропускания поликристаллического формиата бария /7/.

На частотах более 3000 см⁻¹ для формиата бария мы не наблюдали никаких линий. Для сравнения укажем, что в спектрах КР форми-



Р и с. 1. Спектры комбинационного рассеяния света на поляритонах в кристалле формиата бария, ν_s - частота стоксова сдвига, ϕ - угол рассеяния света вне кристалла

атов, содержащих кристаллизационную воду, наблюдаются достаточно интенсивные линии и в области частот выше $3000 \text{ см}^{-1} / 8/$.

Нами были также получены спектры КР при рассеянии света под малыми углами. В этих условиях в кристаллической решетке без центра инверсии возникает поляритонные возбуждения. Для поляритонных колебаний, в отличие от фононных, характерна зависимость частоты колебаний от величины волнового вектора поляритона. Регистрация поляритонных спектров рассеяния осуществлялась с помощью фотографической методики, описанной нами в /8/.

На рис. 1а представлен частотно-угловой спектр рассеяния света на поляритонах для случая, когда падающее излучение распространяется вдоль оси z кристалла с поляризацией, направленной по оси x . Анализируется свет, рассеянный в плоскости XZ и поляризованный по оси y . Угол рассеяния, изменяющийся от 0° до $\pm 12^\circ$, определяет ордината спектрограммы. При указанной геометрии рассеяния возбуждаются поляритонные колебания смешанной симметрии $V_1(z) + V_3(x)$, частота которых на этом снимке меняется от 450 см^{-1} до 1700 см^{-1} . На рис. 1б представлен спектр, полученный при несколько измененной геометрии рассеяния, а именно, направление распространения падающего излучения совпадает с оптической осью кристалла. Поскольку оптическая ось не является осью симметрии для смешанного колебания $V_1(z) + V_3(x)$, в этом случае поляритонные кривые асимметричны относительно направления распространения падающего излучения.

Наконец, на рис. 1в приведен спектр, который получается, если кристалл по сравнению с предыдущим случаем повернуть на 10° в плоскости xz . В этом случае падающее излучение распространяется в плоскости XZ под углом 45° к оси z , а поляритонные кривые остаются асимметричными.

Следует заметить, что именно такой асимметричный частотно-угловой спектр позволяет рассчитать ход дисперсии чистых колебаний $V_1(z)$ и $V_3(x)$. Методика такого расчета описана в /9/. Для расчета дисперсионных кривых поляритонов по частотно-угловому спектру необходимо знание дисперсии показателей преломления кристалла в видимой области, на частотах падающего и рассеянного излучений. Эти данные по дисперсии показателей преломления позволят также определить возможные типы параметрического взаимо-

действия и измерить нелинейно-оптические константы формата бария, что явится продолжением настоящей работы.

Поступила в редакцию
18 июля 1977 г.

Л и т е р а т у р а

1. А. Л. Александровский, А. Н. Израиленко, Л. Н. Рашкович, Квантовая электроника, 1, 1261 (1974).
2. S. Singh, W. A. Bonner, J. R. Potopowicz, L. G. Van Uitert, Appl. Phys. Lett., 17, 292 (1970).
3. F. B. Dunning, F. K. Tittel, R. F. Stebbings, Opt. Commun., 2, 181 (1973).
4. U. Deserno, S. Haussühl. IEEE J. Quant. Electr. QE-9, 598 (1973).
5. P. Groth. Chem. Kristallographie, vol. 3, Leipzig, 1910.
6. Справочник химика, том. 2, изд. "Химия", 1971 г.
7. J. D. Donaldson, J. F. Knifton, S. D. Ross, Spectrochimica Acta, 20, 847 (1964).
8. Л. И. Кузнецова, Л. А. Кулевский, Д. Н. Поливанов, К. А. Прохоров, Квантовая электроника, 2, 2095 (1975).
9. L. A. Kulevsky, Yu. N. Polivanov, S. N. Poluektov, J. Raman Spectrosc., 3, 239 (1975).