1967 г. Декабрь *Том 93, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

584.0.535

КРИСТАЛЛЫ С НЕЛИНЕЙНОЙ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬЮ

И. С. Рез

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы характеризуются чрезвычайно интенсивным ростом исследований в области нелинейной оптики, обусловленным большими успехами квантовой радиофизики в практическом освоении все более широких участков спектра электромагнитных колебаний, начиная от вакуумного ультрафиолетового диапазона вплоть до дальнего инфракрасного, смыкающегося с субмиллиметровым. Появление мощных источников когерентного излучения позволило не только полностью подтвердить ожидания Вавилова [1], но и получить огромное количество экспериментальных данных, предварительному обобщению которых посвящены монографии Ахманова и Хохлова [2], Бломбергена [3] и большое число журнальных статей и обзоров.

Взаимодействие изменяющихся во времени электромагнитных полей со средой может быть описано при использовании классического термодинамического подхода с помощью некоторой усредненной по времени функции свободной энергии элемента объема. Это позволяет дать четкую классификацию возможных эффектов, связанных с проявлением оптических нелинейных свойств рассматриваемых сред. Соответствующее исследование проведено в [2,3], а также в работах Першана [4], Франкена и Уорда [5] и широко использовано в обзоре Суворова и Сонина [6]. В связи с недавним появлением перечисленных выше работ, а также обзоров Желудева [7], Ахманова и Хохлова [8], Каминова и Тернера [9], Минка, Терхьюна и Уонга [10] и монографического справочника Бехмана и Хермона [11] представляется целесообразным посвятить настоящую работу систематическому изложению имеющихся данных по оптическим нелинейным монокристаллам, используя символику [2, 3, 6–8] и, по возможности, не повторяя данных, относящихся к формальному анализу нелинейных взаимодействий излучения с веществом.

В соответствии со сказанным ограничимся рассмотрением результатов экспериментального исследования веществ, в которых наблюдались следующие эффекты: линейный электрооптический эффект (Поккельса), квадратичный электрооптический эффект (Керра), генерация второй гармоники оптического излучения и параметрическая генерация в оптическом диапазоне.

Перечисленные эффекты нашли широкое практическое применение, будучи положены в основу создания многочисленных типов приборов управления пучком излучения оптических квантовых генераторов (в последующем приборов УЛП — управления лазерным пучком), как-то: амплитудных, фазовых и частотных модуляторов, оптических затворов, дискриминаторов и ответвителей, устройств для плавной — параметриче-

ской и дискретной—перестройки частоты излучения лазеров, устройств для непрерывного и дискретного отклонения светового пучка и многих других. В связи с использованием в подавляющем большинстве перечисленных приборов наряду с кристаллическими элементами из активных оптически нелинейных материалов также и пассивных элементов будет уделено известное внимание оценке современного положения вопроса с разработкой и исследованием линейных оптических материалов, обладающих требуемыми свойствами. Кроме перечисленных выше характеристик, для некоторых групп электрооптических кристаллов будут проанализированы имеющиеся данные по их фотоупругости, поскольку это свойство также начинает практически использоваться при разработке акустооптических модуляторов и девиаторов света.

Как было показано еще Поккельсом [12] и подробно рассмотрено Наем [13], линейный электрооптический эффект возможен у всех кристаллов, относящихся к 20 кристаллографическим классам, лишенным центра симметрии и могущим обладать пьезоэлектрическим эффектом, причем тензор линейного электрооптического эффекта r_{ijk} подобен тензору пьезоэлектрического эффекта d_{ijk} (таблицы матриц см. в [7]). Клейнман [14] показал, что генерация второй гармоники также возможна лишь в пьезоэлектрических кристаллах, но для бездиссипативной недиспергирующей квадратичной среды количество независимых элементов тензора нелинейной поляризуемости $\chi_{ijk}^{2\omega}$ благодаря ограничениям, накладываемым симметрией, в общем случае сокращается с 18 до 10. Как недавно показано Лайзеровицем [252], генерация второй гармоники возможна также в некоторых центросимметричных магнитноупорядоченных средах, когда в результате спин-орбитальных взаимодействий становится вероятным возникновение ацентрической системы диполей. Однако ожидаемый эффект должен быть мал, вследствие чего эти вещества исключаются из рассмотрения.

Поскольку центр симметрии может отсутствовать не только в твердых телах, но и в жидкостях, Джордмэйном [15] был проведен теоретический анализ нелинейных оптических свойств оптически активных жидкостей и показано, что в них имеет место нелинейная оптическая поляризация, квадратичная относительно оптических электрических полей, ведущая к генерации суммовых и разностных частот. Экспериментальная проверка [15a] подтвердила прогнозную оценку эффекта как малого по сравнению с наблюдаемым в пьезоэлектрических кристаллах; поэтому в последующем изложении вопросы об оптически нелинейных жидкостях рассматриваться не будут.

В соответствии с изложенным интересующие нас эффекты принципиально могут подлежать проверке у всех твердых тел с ацентрической структурой, которых в настоящее время известно [16] более 2300. Из их числа более чем у 1300 веществ установлено наличие пьезоэлектрических свойств и примерно у 300—сегнето-, антисегнето- и сегнетиэлектрических [17–20]. Электрооптические коэффициенты по ранее опубликованным сводкам измерены всего у 46 веществ [21], оптически нелинейные свойства исследованы примерно у 30 соединений [6].

Как видно из приведенных цифр, степень изученности веществ, обладающих оптически нелинейными свойствами, для охвата возможных рабочих тел является совершенно неудовлетворительной — по существу обследовано с различной степенью полноты всего около двух процентов эвентуальных оптически нелинейных материалов. Заведомо ясно, что при подобной статистике не приходится говорить о том, что уже найдены и используются в нелинейной оптике рабочие тела, обладающие оптимальным сочетанием свойств, и поэтому задача поиска новых рабочих тел, существенно превосходящих известные, является предельно актуальной.

При выработке подхода к решению этой сложнейшей задачи сразу же встает вопрос о предварительном выборе критериев для оценки относительной потенциальной перспективности тех или иных групп соединений или конкретных веществ в целях возможно большего сужения числа веществ, подлежащих экспериментальному обследованию. Это необходимо в силу крайне недостаточной разработанности методик оценки оптической нелинейности веществ по результатам испытаний легко доступных мелкокри-

сталлических тонкодисперсных порошков (см., например, [22]), а не по данным исследований, проведенных на прецизионно ориентированных оптических обработанных пластинах довольно значительных размеров (в общем случае порядка нескольких миллиметров), вырезанных из крупных оптически однородных монокристаллов, выращивание которых представляет самостоятельную, весьма сложную, трудоемкую и дорогостоящую задачу.

К сожалению, в настоящее время отсутствует строгая микроскопическая теория интересующих нас эффектов, использование методов которой позволило бы осуществить целенаправленное «проектирование» структур с оптимальным сочетанием свойств. Имеющиеся термодинамические и квантовомеханические теории позволяют лишь оценить природу отдельных процессов, совокупность которых создает сумму характеристик, присущих веществам, обладающим нелинейной поляризуемостью. Так, например, Уорд и Франкен [23] показали, что в общем случае в нелинейную часть поляризации дают вклад три вида переходов: электронно-электронные, электронно-ионные и ионно-ионные. В случае электронных переходов предполагаются переходы между уровнями энергии с длинами волн излучения меньшими, чем край полосы поглощения, а в случае ионных — с бо́льшими. Анализ имеющихся экспериментальных данных показывает, что, например, у одного из важнейших оптических нелинейных кристаллов, KDP, в линейном электрооптическом эффекте преобладают электронные и электронно-ионные процессы, тогда как в случае молекулярного кристалла гексаметилентетрамина господствующее значение имеет электронная составляющая поляризации [24, 25]. Однако даже для таких оценок необходимо знание величин матричных элементов, требующее предварительного обследования изучаемого кристалла с соблюдением высокого уровня метрики. Очевидно, что при современной разработанности вопроса использование для прогноза рассмотренных выше данных, по-видимому, не приведет к получению эвристических результатов.

Альтернативным методом прогностического обобщения является полуэмпирический кристаллохимический метод, основанный на выявлении тенденций в изменении анализируемых свойств среди членов изоморфных рядов, характеризующихся подобием основного структурного мотива при последовательной замене избранных строительных элементов. Применение этого метода позволило успешно классифицировать все многообразие пьезоэлектрических кристаллов [17, 20] и четко сформулировать направление поиска. Хотя у пьезоэлектрических кристаллов преимущественно выражены электромеханические связи, а вклад электронной поляризуемости в пьезоэлектрическую поляризацию не всегда поддается строгой оценке, тем не менее существует известная корреляция между пьезоэлектрической активностью и степенью выраженности оптической нелинейности, в частности выявляющаяся при анализе упругих и фотоупругих свойств веществ, вследствие чего представляется оправданным рассмотрение известных оптически нелинейных веществ, сгруппированных в кристаллохимические семейства, подобные выделенным в [20].

Кроме того, поскольку основным направлением использования нелинейных оптических свойств веществ является создание на их основе многообразных приборов УЛП, в том числе для УФ и ИК диапазонов, необходимо рассмотреть перечень требований к рабочим телам для приборов УЛП, обусловленных спецификой их применения.

Для активного управления рабочие тела должны изменять свои оптические характеристики по заданному закону при достаточной частоте управляющего воздействия. В соответствии со сказанным возможные рабочие тела должны обладать значительным электрооптическим (линей-

ным или квадратичным), магнитооптическим или упругооптическим эффектом или высокой квадратичной поляризуемостью при наличии направления синхронизма; для пассивного управления необходимо значительное двупреломление или вращение плоскости поляризации. Тензорный характер эффектов, используемых для управления, осложняет применение изотропных сред типа стекол, а из соображений эксплуатационного порядка нецелесообразно рассмотрение жидкостей, даже обладающих большим эффектом Керра, не говоря о газах.

Поэтому перейдем к краткому перечислению требований, предъявляемых к кристаллическим рабочим телам, предназначаемым для использования в приборах УЛП.

Эти требования могут быть подразделены на две группы (А и Б).

А. Общие требования для всех кристаллов; к ним относятся:

1. Наивысшая достижимая оптическая однородность. Если для видимого и УФ участков спектра кристаллы должны быть практически бездислокационными, соответствующими по величинам поглощения и рассеяния лучшему оптическому стеклу, то для ИК диапазона возможны некоторые послабления в части однородности — из-за меньших абсолютных дифракционных ограничений при бóльших длинах волн, но не в части поглощения на рабочих частотах.

2. Достаточная для практических целей твердость, обеспечивающая хорошую обрабатываемость поверхностей рабочих элементов; по-видимому, микротвердость должна быть $\geqslant$ 120—150 *кГ/мм*^{2} при желаемой $\geqslant$ 300—350 *кГ/мм*^{2}.

3. Минимальная анизотропия теплового расширения и минимальная, по возможности линейная в рабочем интервале температур, зависимость используемых эффективных (электро-магнито-пьезооптических и др.) коэффициентов.

4. Нерастворимость в воде и обычных растворителях.

5. Хорошие диэлектрические характеристики, в том числе в сильных полях, в диапазоне рабочих частот, включая СВЧ, и в эксплуатационном интервале температур.

Б. Специфические требования, определяемые конкретными условиями применения, в частности:

1. Вид и величина действующих линейных и квадратичных электрооптических коэффициентов r_{ij} и g_{ij}, определяющих оптимальную ориентацию кристаллических элементов, предназначаемых для конкретных приборов, основанных на использовании эффектов Поккельса и Керра.

2. Вид и величина действующих пьезоэлектрических и упругих коэффициентов d_{ij} и c_{ij}, определяющих оптимальную ориентацию и геометрию кристаллических элементов приборов, использующих эффекты дифракции на ультразвуковых волнах и пьезооптический резонанс.

3. То же для пьезооптических постоянных π_{ij} в случае приборов, использующих двухфотонные взаимодействия для генерации гиперзвуковых волн в объеме кристаллов в целях использования этих фононных дифракционных решеток для СВЧ модуляции и девиации пучков когерентного излучения.

4. То же для действующих коэффициентов тензора оптической нелинейности χ_{ij} в сочетании с дисперсионными характеристиками для кристаллических генераторов второй и четвертой гармоник и генераторов с параметрической перестройкой частоты излучения.

Как видно из предшествующего, не сформулированы требования к магнитооптическим характеристикам возможных рабочих тел из-за практического отсутствия их в настоящее время в виде кристаллов оптического качества требуемых размеров.

Теперь представляется возможным перейти к конкретному рассмотрению имеющихся данных, в первую очередь сводки обнаружений линейного электрооптического эффекта.

1. КРИСТАЛЛЫ, ОБЛАДАЮЩИЕ ЛИНЕЙНЫМ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Составим табл. I, в которую включим имеющиеся данные по измерению линейного электрооптического эффекта. В целях удобства при последующем рассмотрении исследованные вещества представляется целесообразным объединить в группы по кристаллическим системам в порядке понижения симметрии, а внутри этих групп выделить кристаллохимические семейства, придерживаясь классификации [20].

Таблица I

Кристаллы, обладающие линейным электрооптическим (э.-о.) эффектом

Кристалл: наименование и формула	Кристалл: условное обозначение	Симметрия	Электрооптические коэффициенты *)	Литература
Медь хлористая, CuCl		$\bar{4}3m$	$r_{41}=18,3$	26, 27
Медь бромистая, CuBr		$\bar{4}3m$	$r_{41}\approx 2,5$	28
Медь бромисто-хлористая, $CuBr_{0,7}Cl_{0,3}$		$\bar{4}3m$	$r_{41}\approx 1$	28
Майерсит, $Ag_{0,8}Cu_{0,2}J$		$\bar{4}3m$	$r_{41}\approx 2$	21
Сфалерит, ZnS		$\bar{4}3m$	$r_{41}=6,0$	29, 30
Стиллеит, ZnSe		$\bar{4}3m$	$r_{41}=6,0$	31–33
Цинк теллуристый, ZnTe		$\bar{4}3m$	$r_{41}=13,7$	9, 34
Кадмий теллуристый, CdTe		$\bar{4}3m$	$r_{41}=6,7$	255
Арсенид галлия, GaAs		$\bar{4}3m$	$r_{41}=2$—5 **)	35–38
Фосфид галлия, GaP		$\bar{4}3m$	$r_{41}=3,2$	9
Эвлитин, $Bi_4Si_3O_{12}$		$\bar{4}3m$	$r_{41}\approx 3$	243
Германоэвлитин, $Bi_4Ge_3O_{12}$		$\bar{4}3m$	$r_{41}=13$	39
Содалит, $Na_8[AlSiO_4]_6Cl_2$		$\bar{4}3m$	$r_{41}=5$	40,258
Гаюин, $Na, Ca_{4-8}[SiO_4]_{2-1}[AlSiO_4]_6$		$\bar{4}3m$	$r_{41}\leqslant 0,1$	9
Гексаметилентетрамин, $C_6H_{12}N_4$	НМТА	$\bar{4}3m$	$r_{41}=22$—27	41–45
Хлорат натрия, $NaClO_3$		23	$r_{41}=1,2$	12
Тиоантимонат натрия $Na_3SbS_4\cdot 9H_2O$		23	$r_{41}=2$	46
Хлористый аммоний, NH_4Cl		23	$r_{41}=4,5$ ***)	47
М. с. хлористых аммония и меди, $2NH_4Cl\cdot 3CuCl$		23	$r_{41}=2$	21
Лангбейнит, $K_2Mg_2(SO_4)_3$		23	$r_{41}\leqslant 0,1$	9
Аммонийно-марганцевый лангбейнит, $(NH_4)_2Mn_2(SO_4)_3$		23	$r_{41}=1,6$	48
Аммонийно-кадмиевый лангбейнит, $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$		23	$r_{41}=2,1$	48
Таллий-кадм. лангбейнит, $Tl_2Cd_2(SO_4)_3$		23	$r_{41}=1,8$	254
Силикосилленит, $Bi_{12}SiO_{20}$		23	$r_{41}\approx 10$	244
Германосилленит, $Bi_{12}GeO_{20}$		23	$r_{41}=4$ ****)	49
Уранилацетат натрия, $NaUO_2(CH_3COO)_3$		23	$r_{41}=2,6$	50
Трен-хлорид, $N(CH_2CH_2NH\cdot HCl)_3$		23	$r_{41}=5,1$	51,256
Трен-бромид, $N(CH_2CH_2NH\cdot HBr)_3$		23	$r_{41}=4,5$	51
Цинкит, ZnO		$6mm$	$r_{33}=8,4$, $r_{13}=4,2$ [1])	9
Вюрцит, ZnS		$6mm$	$r_{33}=5,6$, $r_{13}=2,8$	9
Гринокит, CdS		$6mm$	$r_{51}=11,1$, $r_{33}=7,2$, $r_{11}=3,3$	9, 52
Натродэвин, $Na_6Ca_2[(SO_4)_2[AlSiO_4]_6]$		$6mm$	$r_{max}=3$	21
Литий-калий сульфат, $LiKSO_4$		6	$r_{13}-r_{33}=4,8$	53
Нитрат цезия, $CsNO_3$		$3m$	$r_{22}=1,3$	245
Ниобат лития, $LiNbO_3$	ЛН	$3m$	$r_{13}=25,8$, $r_{33}=92,4$, $r_{42}=84$, $r_{22}=21$	54–57
Танталат лития, $LiTaO_3$	ЛТ	$3m$	$r_{13}=20,7$, $r_{33}=91,2$	58
Литий-натрий сульфат, $LiNaSO_4$		$3m$	$r_{22}=0,06$	53
Турмалин, $Na[Li, Al]_3Al_6[OH]_{1-3}[BO_3]_3[Si_6O_{18}]$		$3m$	$r_{22}=0,9$	12
Селен, Se		32	$r_{41}=7,5$ **)	234
Кварц, SiO_2		32	$r_{11}=0,8$	53
Дитионат калия, $K_2S_2O_6$		32	$r_{11}=0,8$	53
Дитионат стронция, $SrS_2O_6\cdot 4H_2O$		32	$r_{11}=0,1$	53
Тартрат цезия, $Cs_2C_4H_4O_6$		32	$r_{11}=3,0$	53

Продолжение табл. I

Кристалл: наименование и формула	Кристалл: условное обозначение	Симметрия	Электрооптические коэффициенты *)	Литература
М. с. глюкозы-бромистого натрия, $[C_6H_{12}O_6]_2 \cdot NaBr \cdot H_2O$		32	$r_{11}=0,3$	53
Дигидрофосфат калия, KH_2PO_4	KDP	$\bar{4}2m$	$r_{63}=32$ $r_{41}=26$	62, 65 67–68
Дидейтерофосфат калия, KD_2PO_4	DKDP	$\bar{4}2m$	$r_{63}=72$, $r^4_1=26$	69, 70–72
Дигидрофосфат рубидия, RbH_2PO_4	RDP	$\bar{4}2m$	$r_{63}=43$	70, 73
Дигидроарсенат калия, KH_2AsO_4	KDA	$\bar{4}2m$	$r_{63}=33$, $r_{41}=38$	62, 70
Дигидроарсенат рубидия, RbH_2AsO_4	RDA	$\bar{4}2m$	$r_{63}=39$	70, 74
Дигидроарсенат цезия, CsH_2AsO_4	CDA	$\bar{4}2m$	$r_{63}=50$	74
Дигидрофосфат аммония, $NH_4H_2PO_4$	ADP	$\bar{4}2m$	$r_{63}=26$, $r_{41}=72$	61–67
Дидейтерофосфат аммония, $ND_4D_2PO_4$	DADP	$\bar{4}2m$	$r_{63}=32$	75, 76
Дигидроарсенат аммония, $NH_4H_2AsO_4$	ADA	$\bar{4}2m$	$r_{63}=19$	62
Титанат бария, $BaTiO_3$	ТБ	$4mm$	$r_{13}=24$, $r_{33}=84$, $r_c=324$	77–82
Ниобат стронция-бария, $Sr_{0,75}Ba_{0,25}Nb_2O_6$	НСБ	$4mm$	$r_{13}=194$, $r_{33}=4020$, $r_{51}=126$	246
Пентаэритрит, $C[CH_2OH]_4$	ПЭ	$\bar{4}$	$r_{52}=4,4$ 2)	83
Оксалат аммония, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	ОАМ	222	$r_{41}=680$, $r_{52}=980$, $r_{63}=750$	248
Сегнетова соль, $KNaC_4H_4O_6 4H_2O$	СС	222	$r_{41}=6,0$, $r_{52}=5,1$	84–86
Тетраметиламмоний-трийодомеркуроат $N(CH_3)_4HgJ_3$	ТТМ	$mm2$	$r_{эфф}=n^3r_{13}-$ $-n_3^3r_{33}\approx 100$	247
Пирониобат кальция, $Ca_2Nb_2O_7$		2	$r_{22}=1,01$, $r_{32}=41$	87
Триглицинсульфат, $(NH_2CH_2COOH)_3H_2SO_4$	ТГС	2	при 30° С: $r_x=125$, $r_y=58$ 3), $r_z=83$, $r_{22}=21,6$, $r_{32}=40,8$ при 49° С: $r_x=700$, $r_y=220$, $r_z=530$	88–92
Дейтеротриглицинсульфат, $(NH_2CH_2COOD)_3D_2SO_4$	ДТГС	2	при 40° С: $r_x=94$, $r_y=22$, $r_z=83$ при 59° С: $r_x=780$, $r_y=155$, $r_z=595$	88–91

*) Все измеренные значения r_{ij}, если это не оговорено особо, относятся к $\lambda=0,546$ *мк*.

**) Измерения для $\lambda=1 \div 10,6$ *мк*.

***) Измерения в нецентросимметричной фазе при —196° С.

****) На $\lambda=0,66$ *мк*.

1) На $\lambda=0,63$ *мк*.

2) Значения r_{52} рассчитано для псевдомоноклинного образца с симметрией, пониженной вследствие ростовых напряжений.

3) r_x, r_y и r_z для кристаллов ТГС и ДТГС — коэффициенты л. э.-о. э. при постоянных механических напряжениях, связанные с э.-о. коэффициентами первичного э.-о. эффекта соотношениями, с учетом симметрии ТГС, подобными рассмотренным в п. 1. 4. 1. 2.

1.1. Кубические кристаллы, обладающие линейным электрооптическим эффектом

К этой группе из числа приведенных в табл. I относятся 15 кристаллов гексатетраэдрического класса $\bar{4}3m$ — T_d и 13 кристаллов тритетраэдрического класса 23—T. Все перечисленные кристаллы в отсутствие внешнего электрического поля являются оптически изотропными и обладают одним эффективным электрооптическим коэффициентом $r_{41} = r_{52} = r_{63}$. Это обстоятельство, принципиально облегчающее конструирование широкоапертурных электрооптических модуляторов с поперечным управлением, является причиной значительного интереса, проявляемого к изысканию и исследованию подобных кристаллов. При использовании кубических электрооптических кристаллов для разработки различных приборов УЛП необходимо иметь в виду следующие требования к ориентации кристаллов, обусловленные их симметрией [9]: для достижения максимальной амплитудной модуляции необходимо получение максимального индуцированного двупреломления, что обеспечивается приложением управляющего электрического поля перпендикулярно к одной из осей куба [100] и направлению распространения света; в этом случае наибольшее изменение показателя преломления составит $\pm n^3 r_{41} E/2$ (знак зависит от направления поляризации света и направления его распространения).

Для обеспечения фазовой модуляции необходимо максимальное изменение показателя преломления для данной линейной поляризации, что достигается при направлении электрического поля и оптической поляризации параллельно оси кристалла [111]. В этом случае наибольшее изменение показателя преломления составляет $-n^3 r_{41} E/\sqrt{3}$ и имеет место выигрыш по сравнению с приложением поля в плоскости (100) в $2/\sqrt{3}$ раза. Направление распространения света должно быть перпендикулярно к направлению управляющего поля.

Третьим рациональным случаем является распространение света вдоль оси третьего порядка [111] при приложении поля перпендикулярно к этому направлению, что вызывает изменение показателя преломления, равное $\sqrt{\frac{2}{3}}\, n^3 r_{41} E$. В случае использования при разработке приборов оптически активных кристаллов класса T необходимо обеспечить компенсацию естественного вращения за счет специальных конструктивных приемов — применения электродов особой конфигурации [46]. При работе с кристаллами класса T_d сравнительно просто может быть осуществлена модуляция света с одной боковой полосой с подавлением несущей [93], а также плавное смещение частоты ОКГ [94]. Перейдем к рассмотрению кубических электрооптических кристаллов класса T_d.

1.1.1. Гексатетраэдрические линейные электрооптические кристаллы. Известные линейные электрооптические кристаллы класса $\bar{4}3m$ — T_d относятся к четырем структурным типам: сфалерита, эвлитина, содалита и гексаметилентетрамина.

1.1.1.1. В структурном типе сфалерита — кубической модификации сульфида цинка — кристаллизуются также селенид и теллурид цинка, теллурид кадмия, галогениды меди и серебра, в том числе хлористая медь, арсенид и фосфид галлия. Из их числа в виде сравнительно напряженных монокристаллов размеров, достаточных для количественных электрооптических исследований, были получены хлористая медь, сфалерит, стиллеит и теллуриды цинка и кадмия, а также арсенид галлия. В табл. II приводятся некоторые данные о наиболее представительных электрооптических кристаллах со структурой типа сфалерита.

возможностей использования кристаллов CuCl в технике УЛП связано также с наличием у них двухфотонного возбуждения, вызываемого лазерным пучком [98,99].

В случае кубических кристаллов типа $A^{II}B^{VI}$—ZnS—ZnSe—ZnTe—CdTe, несмотря на несколько лучшие диэлекрические характеристики, еще сложнее, чем при синтезе CuCl, обеспечить требующуюся чрезвычайно точную стехиометрию из-за высокой летучести компонентов B. Выращивание относительно совершенных кристаллов необходимой модификации затруднено высокими температурами плавления и легкостью диссоциации, что́ вынуждает проводить кристаллизацию из расплава при больших противодавлениях инертного газа [100,101]. Дополнительные осложнения с использованием сульфида-селенида-теллурида цинка в качестве электрооптических кристаллов связаны с тем, что эти вещества являются классическими люминофорами и электролюминофорами (см., например, [102,103]). Тем не менее на отдельных образцах, вырезанных из редкой природной разновидности бесцветного сфалерита—минерала клейофана, а также на образцах, вырезанных из несдвойникованных участков искусственных монокристаллов селенида и теллурида цинка и теллурида кадмия, получены экспериментальные результаты [29-34,255], подтверждающие возможность создания практических приборов УЛП после преодоления технологических трудностей получения протяженных однородных монокристаллов электрооптического качества.

Последним из изученных кристаллов указанного типа, перечисленных в табл. II, является арсенид галлия. При условии компенсационного легирования Fe и Ni могут быть получены монокристаллы с объемным сопротивлением порядка $4\cdot10^8$ *ом·см* [38], прозрачные в диапазоне 1—15 *мк*. Большая величина показателя преломления при его незначительной дисперсии в ИК диапазоне позволяет получить величину произведения $n_0^3 r_{41} = 17{,}7\cdot10^{-7}$ эл.-ст. ед. в диапазоне 3,39—10,6 *мк*, что примерно вдвое превосходит значение $n_0^3 r_{63} = 9{,}9\cdot10^{-7}$ эл.-ст. ед. для наиболее широко применяемого модуляционного кристалла KDP в видимой области [38]. Практическое тождество значений диэлектрической проницаемости GaAs на низких частотах ($\varepsilon = 11{,}5$) и на СВЧ ($\varepsilon = 11{,}2$) указывает на вероятность создания длинных модуляционных элементов, работающих в режиме бегущей волны [104], т. е. с малыми управляющими напряжениями. Естественно, что для этого необходимы протяженные объемные кристаллы значительных размеров, обладающие требуемой оптической однородностью и необходимыми диэлектрическими свойствами. Удовлетворение последнего условия особенно важно не только из-за ухудшения оптических свойств вследствие поглощения на свободных носителях, но и из-за недавнего обнаружения в полупроводниках нового типа оптической нелинейности, обусловленной электронами проводимости и достигающей довольно большой величины при реально применимых плотностях мощности ИК излучения [105].

Монокристаллы фосфида галлия, будучи более прозрачными в ближнем ИК и отчасти видимом диапазонах (от 0,6 *мк*), значительно труднее выращиваются в виде сравнительно крупных однородных монокристаллов. Это же относится и к остальным кубическим полупроводникам $A^{III}B^{V}$, которые могли бы представить определенный интерес в электрическом отношении, в том числе и к многочисленным твердым растворам, в монокристаллах которых к тому же возможно ухудшение оптической однородности.

1.1.1.2. Рассмотрим структурный тип эвлитина $Bi_4(SiO_4)_3$ (простр. гр. $I\bar{4}3d$ — T^6), к которому относится исследованный Нитше германоэвлитин [39]. Структура эвлитина характеризуется наличием изолированных тетраэдров SiO_4, октаэдрически окружающих ионы Bi [106]. В [39] описано получение монокристаллов германоэвлитина методом гарниссажного вытягивания из расплава при $T = 1040°$ С. Кристаллы с $n_0 = 2{,}07$ прозрачны в диапазоне 0,4—6,0 *мк*, обладают твердостью по Мосу 5—6 и электрооптическим коэффициентом $r_{41} = 3{,}1\cdot10^{-8}$ эл.-ст. ед. при $\varepsilon \approx 6$ и $\rho_N \geqslant 10^{13}$ *ом·см*. Сравнительно большая величина n_0 наряду с вероятной возможностью выращивания крупных кристаллов позволяет оценить

Таблица II

Свойства некоторых линейных кубических электрооптических кристаллов со структурой типа сфалерита

Свойство \ Кристалл	CuCl	ZnS	ZnSe	ZnTe	GaAs
Электрооптический коэффициент $r_{41}\times10^8$, эл.-ст. ед.	18,3	6,0 3,5 *)	6,0	13,7 **) 11,8 ***)	2—5 ****)
Показатель преломления	1,996	2,37	2,66	2,97 ***)	3,60 *****) 3,30
Диапазон прозрачности, *мк*	0,4—20	0,4—12	0,5—12	0,55—12	1—15
Температура плавления, °C	422	1850, разл.	1100, разл.	1238, разл.	1238, разл.
Твердость по Мосу	2—2,5	3—4	2,5—3,5	2,5—3,5	3—4
Электрическое сопротивление, *ом·см*	10^8	10^8	10^8	10^8	10^8
Диэлектрическая проницаемость на СВЧ	8	8,3	8,1	10,1	11,2
Диэлектрические потери на СВЧ	0,001				
Растворимость в воде	Слабая		Нерастворимы		
Литература	26—28	29, 30	31—33	9, 34	35—38

Все измеренные значения r_{ij} и n_0, если это не оговорено особо, относятся к $\lambda=0{,}546$ *мк*.
*) $\lambda=0{,}400$ *мк*.
**) $\lambda=0{,}54$ *мк*.
***) $\lambda=0{,}69$ *мк*.
****) $\lambda=1\div10{,}6$ *мк*.
*****) $\lambda=5$ *мк*.

Характерной особенностью всех рассматриваемых кристаллов является отсутствие в их структуре легких атомов кислорода, обусловливающее значительный сдвиг в длинноволновую сторону края поглощения, что позволяет использовать эти соединения как материалы для приборов УЛП ИК диапазона, включая 10,6 *мк*. В то же время все вещества табл. II в той или иной степени обладают полупроводниковыми свойствами, и вследствие этого для придания им минимально необходимых диэлектрических свойств они нуждаются в компенсационном легировании; в нелегированных материалах имеет место значительное поглощение на свободных носителях, а высокая проводимость делает невозможным электрическое управление. К сожалению, легирование, не сопряженное с ухудшением оптической однородности материала, возможно лишь в весьма ограниченных пределах.

Дополнительные технологические трудности, полностью не преодоленные до настоящего времени, связаны с тем обстоятельством, что обладающие оптимальными электрооптическими свойствами сфалеритные модификации рассматриваемых веществ являются низкотемпературными, тогда как при температурах плавления кристаллизуются лишь гексагональные (вюрцитные) модификации всех соединений, перечисленных в табл. VI, кроме арсенида галлия, обладающего только кубической структурой. Полиморфный фазовый переход вюрцит—сфалерит в объемных монокристаллах практически всегда приводит к сложному двойникованию и большой механической напряженности монокристальных областей. Особые трудности с получением напряженных монокристаллов сфалеритной модификации наблюдались в случае хлористой меди. Известны попытки преодолеть их путем выращивания монокристаллов CuCl из растворов в расплавах (например, в хлористом цезии) [95,96] и из паров ниже температуры фазового перехода, сразу в кубической фазе [97]. Несмотря на рациональность предложенных и использованных приемов, технологии воспроизводимого выращивания электрооптических монокристаллов CuCl пока не существует. Ограничение

перспективность применения германоэвлитина для ближнего ИК диапазона аналогично арсениду галлия. Германоэвлитин представляет значительный интерес также вследствие необычно широких возможностей замещения отдельных строительных элементов, выявленных в ряде работ Гренобльской школы кристаллохимиков [107, 108]. Чрезвычайная устойчивость эвлитинового скелета позволяет осуществить полное или частичное замещение ионов Bi^{3+} на комбинации $[Bi^{3+} + Pb^{2+}]$, Pb^{2+}, $[Pb^{2+} + Me^{2+}]$ с Me^{2+} = = Mg, Ni, Co, Cu, Sr, Cd, Mn, Zn, Ca, а тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ — на $[GeO_4]^{4-}$, $[PO_4]^{3-}$, $[AsO_4]^{3-}$ $[VO_4]^{3-}$ и комбинации $[[PO_4]^3 + [CrO_4]^{2-}]$ и $[[PO_4]^{3-} + + [SO_4]^{2-}]$. Всего синтезировано более 20 изоморфных эвлитину соединений, не считая большого числа возможных изоструктурных твердых растворов. Все сказанное позволяет рассчитывать на нахождение в этом ряду веществ с лучшими характеристиками, чем у двух изученных к настоящему времени представителей — германоэвлитина и эвлитина [243].

1.1.1.3. Из числа представителей структурного типа содалита изучено два: собственно содалит [40] и гаюин [9]. У гаюина установлено наличие лишь крайне слабого электрооптического эффекта ($r_{41} \leqslant 0{,}1 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед.), тогда как у содалита $r_{41} = 13 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед. Бесцветные кристаллы содалита прозрачны от 0,3 до 1,7 *мк*, обладают $n_{0{,}546\,мк} = 1{,}483$, твердостью по Мосу 4—5, $\varepsilon = 8{,}5$ и $tg\delta \approx 0{,}05$ (на 1 *кгц*), нерастворимы в воде и стойки до 400—500° С, получаются искусственно — методом гидротермального синтеза. К структурному типу содалита, кроме гаюина, принадлежат также минералы гакманит, нозеан, гельвин, гентгельвин и даналит, однако ни у одного из них нет оснований ожидать резкого превышения характеристик сравнительно с полученными для содалита, что в сочетании с отсутствием природных монокристаллов оптического качества и затруднительностью синтеза не позволяет оценивать этот ряд как перспективный.

1.1.1.4. Структурный тип гексаметилентетрамина (уротропина). Гексаметилентетрамин (простр. гр. $I43\,m$ — T^3) представляет собой типичный молекулярный кристалл, в узлах решетки которого располагаются нецентросимметричные почти сферические молекулы, плотно упакованные с высоким координационным числом 14, причем расстояния между центрами атомов несколько больше суммы ионных радиусов [109]. Бесцветные кристаллы гексаметилентетрамина (ГМТА) прозрачны в диапазоне 0,35—2 *мк*, обладают $n_{0{,}589\,мк} = 1{,}5911$, $\rho_v \geqslant 10^{14}$ *ом·см*, $\varepsilon = 3{,}2$ (на 1 *кгц* и на 24 *Ггц*), $tg\delta < 0{,}001$ до 24 *Ггц*, твердостью по Мосу ≈ 1, очень сильно растворимы в воде, возгоняются при температурах до 100° С. Несмотря на вполне удовлетворительные электрооптические и оптические свойства, кристаллы ГМТА представляются технически неперспективными из-за крайне малой твердости, легкой возгоняемости и чрезвычайно высокой растворимости в воде. Выращивание крупных ненапряженных кристаллов ГМТА оптического качества и изготовление из них прецизионно-обработанных элементов для приборов УЛП весьма затруднительны, о чем свидетельствует большой разброс экспериментальных значений r_{41} и $V_{\lambda/2}$ [41–45], обусловленный неоднородностью исследовавшихся образцов

Значительный интерес представляет установление Хеллмейером [24, 25] чисто электронного механизма электрооптического эффекта в молекулярных кристаллах ГМТА, вследствие чего частота модуляции в этом случае должна быть ограничена только ИК молекулярными колебаниями решетки при малых потерях на СВЧ. Данные Хеллмейера делают правомерной гипотезу о целесообразности поисков новых кубических электрооптических кристаллов среди молекулярных кристаллов комплексных и элементоорганических соединений, содержащих структурные элементы с высокой электронной поляризуемостью, но обладающих лучшими технологическими характеристиками, чем ГМТА. Некоторые предварительные соображения по этому вопросу изложены в [110] и подтверждаются расчетами, приведенными в [249].

1.1.2. Тритетраэдрические линейные электрооптические кристаллы. Практическое использование линейного электрооптического эффекта у всех 13 известных представителей класса 23 — T осложняется наличием у этих веществ естественной оптической активности, обусловливающей необходимость применения специальной

конфигурации электродов. Из числа кристаллов, приведенных в табл. I, ни у одного не наблюдается сочетания характеристик, уже в настоящее время обеспечивающих конкурентоспособность по сравнению с другими известными линейными электрооптическими материалами. Однако с кристаллохимической точки зрения возможно выделить три структурных типа, представляющих интерес для дальнейшего исследования,— это структурные типы лангбейнита, силленита и комплексный.

1.1.2.1. Электрооптические кристаллы, относящиеся к структурному типу лангбейнита. Электрооптические характеристики трех изученных представителей являются довольно скромными, однако известен синтез 25 изоморфных соединений типа $Me_2^{+}Me_2^{2+}[SO_4]_3$, обладающих структурой лангбейнита [111,112], из числа которых, по-видимому, можно ожидать интересных результатов от таллий-кадмиевого и рубидий-кадмиевого лангбейнитов, синтез которых (из расплавов или растворов) не должен представить больших трудностей. У этих кристаллов вероятна прозрачность в видимом и ближнем ИК диапазонах при показателе преломления около 1,55 ÷ 1,6, твердости порядка 3,5, малой растворимости в воде и температурах плавления выше 500° С; предварительные данные по таллий-кадмиевому лангбейниту см. в [254].

1.1.2.2. Электрооптические кристаллы, относящиеся к структурному типу силленита. Высокотемпературная кубическая γ-модификация окиси висмута γ-Bi_2O_3 (силленит) при введении в каркас структуры малых количеств ионов германия или титана становится устойчивой при нормальных температурах. Известны изоструктурные соединения — германосилленит $Bi_{12}GeO_{20}$ [113], титаносилленит Bi_8TiO_{14} [114] и силикосилленит $Bi_{12}SiO_{20}$ [244], у которых можно ожидать значительной близости свойств. У германосилленита обнаружен довольно значительный линейный электрооптический эффект [49] $n_0^3 r_{41} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ *см/стат. в* на $\lambda = 0{,}666$ *мк*, сочетающийся с большим удельным вращением (в максимуме на 0,5 *мк* удельное вращение составляет 42°/*мм*). Кристаллы обладают значительным коэффициентом электромеханической связи $k_{14} = 30\%$ и высокой механической добротностью ($Q_{мех}$ на 500 *Мгц* составляет $127 \cdot 10^3$ при 296° К и $27 \cdot 10^6$ при 4,2° К) [115]. Близкие данные получены и по силикосиллениту. Это позволяет предположить, что изотропные кристаллы указанного структурного типа могут оказаться особо пригодными для акустооптических модуляторов и дефлекторов, превосходя в этом отношении оптически одноосные двупреломляющие кристаллы ниобата и танталата лития и галлата лития. По аналогии с монокристаллами слоистого титаната висмута (см., например, [116]) кристаллы типа силленита должны обладать хорошими диэлектрическими свойствами ($\rho_v \geqslant 10^{13}$ *ом·см*, $\varepsilon \geqslant 100$), большими показателями преломления ($n_0 \geqslant 3$) и прозрачностью от 0,55 ÷ 0,6 до 6 ÷ 8 *мк*. В сочетании с низкими температурами плавления ($\leqslant 1000°$ С), довольно большой твердостью и нерастворимостью в воде перечисленный комплекс свойств позволяет рассчитывать на разработку на основе кристаллов типа силленита практически интересных линейных электрооптических материалов.

1.1.2.3. Комплексные и молекулярные электрооптические кристаллы класса 23—*T*. К их числу относятся исследованные уранилацетат натрия, тиоантимонат натрия—эннеагидрат (соль Шлиппе), *трен*-хлорид и *трен*-бромид. Для них характерно подтверждение установленной Хеллмейером для НМТА малости диэлектрических потерь на СВЧ, обусловленной преимущественно электронным механизмом поляризации. Это подтверждается также большой пьезооптической «жесткостью» кристаллов *трен*-хлорида, у которых величина действующей разности пьезооптических постоянных $\pi_{11} - \pi_{12}$ на два порядка меньше величин пьезооптических постоянных π_{ij} кристаллов группы KDP[256].

Из-за случайности выбора изучавшихся кристаллов, определявшейся в первую очередь их доступностью в виде образцов достаточных размеров, полученные результаты нельзя считать оптимальными. В этой связи известный интерес может представить поисковое исследование таких рядов соединений, как комплексы уранила с щелоч-

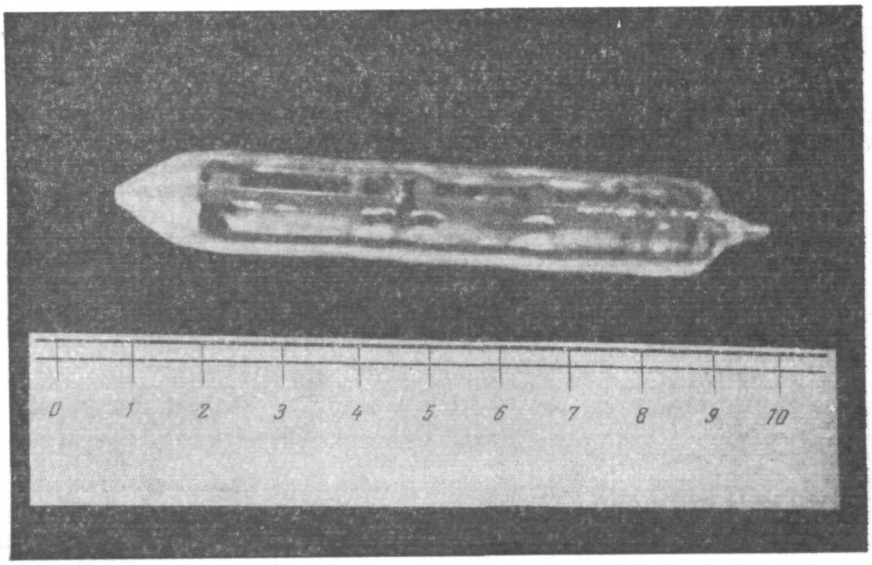


Рис. 1. Монокристалл ниобата лития.

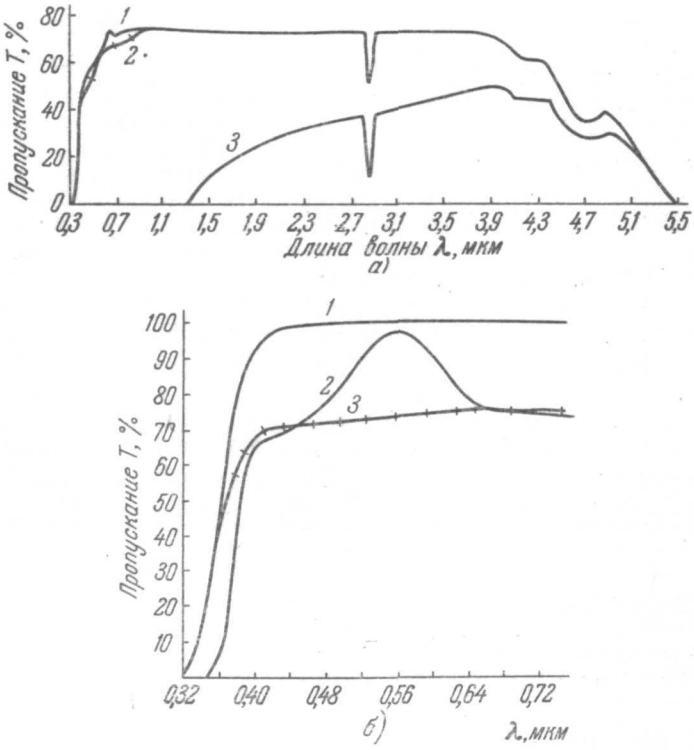
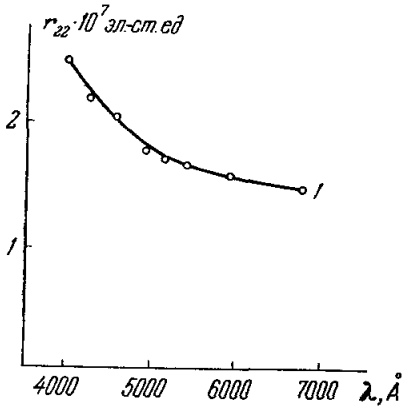


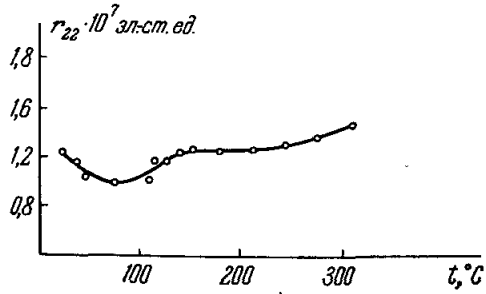
Рис. 2. *а*) Влияние отжига в водороде на спектральное пропускание ниобата лития. Пропускание кристалла; *1*— до отжига; *2*— после отжига 5 *мин* при 500° С; *3*— после отжига 15 *мин* при 800° С. *б*) Пропускание ниобата лития в УФ и видимой областях спектра; *1*— с учетом отражения ($t = 4$ *мм*); *2*— для просветленного образца ($t = 4$ *мм*); *3*— без учета отражения ($t = 4{,}8$ *мм*).

зависимости показателей преломления ЛН приведены в работах [119, 120] и подробнее рассмотрены в п. 4 настоящего обзора.

У кристаллов ЛН имеются 4 независимых электрооптических коэффициента, результаты измерения которых приведены в работах [54-57]. Возможность поперечного управления в сочетании с большими абсолютными значениями r_{ij} обеспечивает разработку на кристаллах ЛН эффективных модуляторов света для видимого и ближнего ИК диапазонов (до 5 *мк*). Довольно значительная твердость ЛН ($\approx$ 5 по Мосу или M_T = =450—500 *кГ/мм*^{2}) при хорошей обрабатываемости и нерастворимости в воде является дополнительным преимуществом ЛН как материала для э.-о. модуляторов. В работе [54] описано исследование модуляторов из ЛН до частоты 200 *Мгц*, по-видимому, не являющейся предельной. Представляет интерес зависимость э.-о. коэффициента r_{22} ЛН от длины волны света и от



а)



б)

Рис. 3. *а*) Зависимость электрооптического коэффициента r_{22} кристалла ниобата лития от длины волны; *б*) зависимость электрооптического коэффициента r_{22} кристалла ниобата лития для λ = 5400 Å от температуры.

температуры [57] (рис. 3, *а* и *б*). Небольшая аномалия r_{22} в области 150—170° С хорошо коррелирует с данными [121]. Дисперсионная зависимость r_{22} (λ) (рис. 3, *а*) аналогична найденной для кристаллов KTN [122], а также KDP и ADP [123] вблизи их ультрафиолетового края собственного поглощения. Если предположить, что модель, объясняющая природу нелинейных эффектов в кристаллах типа KDP [23], применима к ниобату лития, то установленное возрастание электрооптического коэффициента с уменьшением длины волны света указывает на существенный вклад электронно-ионных процессов в электрооптические свойства ЛН.

На рис. 4 приведена дисперсионная зависимость напряжений, необходимых для получения полуволновой разности хода, для образцов единичных размеров. Эта зависимость прямолинейна, и с увеличением длины волны от 4000 до 7000 Å управляющее напряжение возрастает в 5 раз.

На рис. 5 приведены данные по зависимости разности пьезооптических коэффициентов $\pi_{11} - \pi_{12}$ кристаллов ниобата лития от длины волны. Уместно отметить, что спад измеренной разности пьезооптических коэффициентов с уменьшением длины волны происходит резче, чем у кристаллов группы KDP, по-видимому, в связи с большей близостью к УФ краю собственного поглощения в случае ЛН. Особо необходимо остановиться на весьма сильно выраженных пьезоэлектрических свойствах ЛН, позволяющих использовать эти кристаллы, отличающиеся высокой механической добротностью, в современной ультразвуковой технике, в частности в преобразователях и, возможно, полигонах ультразвуковых линий

задержки. По данным [124] кристаллы ЛН принципиально полезны для СВЧ упругооптических применений, будучи, например, при равной акустической мощности в 4 раза эффективнее кварца. По имеющимся данным кристаллы ЛН сохраняют вполне удовлетворительные диэлектрические характеристики до температур порядка 300—350° С при температуре Кюри вблизи 1200° С (в зависимости от чистоты исходного сырья). Данные по диэлектрической проницаемости и потерям кристаллов ЛН см. в работах [55, 117, 121, 125].

1.3.1.2. Кристаллы танталата лития. Танталат лития $LiTaO_3$ (ЛТ) является структурным аналогом ниобата лития (ЛН),

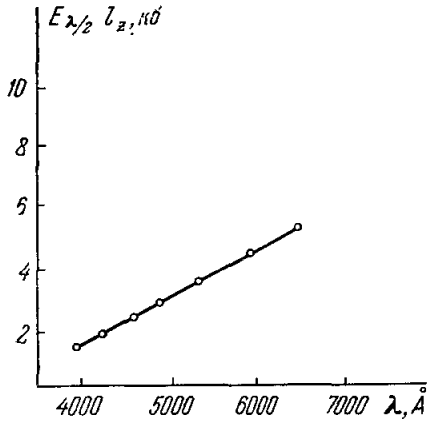


Рис. 4. Зависимость управляющего напряжения для кристалла ниобата лития единичного размера от длины волны света.

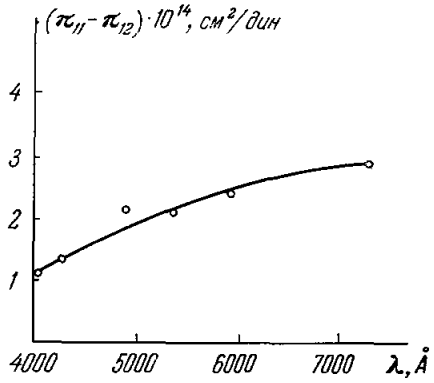


Рис. 5. Зависимость пьезооптических коэффициентов π_{11} — π_{12} кристаллов ниобата лития от длины волны при комнатной температуре.

но отличается существенно более низкой температурой Кюри (640 ± 10° С по сравнению с 1200 ± 10° С для ЛН) [125] и гораздо меньшим двупреломлением [126]. Это обстоятельство осложняет его использование в нелинейной оптике (см. гл. 4). По электрооптическим характеристикам кристалл ЛТ подобен ЛН, но по данным [58], по-видимому, более пригоден для работы на СВЧ. Кроме того, по сообщению [127] в кристаллах ЛТ изменения показателя преломления при воздействии лазерных пучков с $\lambda \leqslant 0{,}63$ *мк* возникают значительно реже, чем у кристаллов ЛН. Это указывает на бóльшую вероятную эксплуатационную стойкость кристаллов ЛТ. Однако вследствие более высокой температуры плавления (~ 1600° С по сравнению с 1270° С), чем у ЛН, и большей трудности получения чистого сырья, стóящего значительно дороже, чем сырье ЛН, кристаллы ЛТ смогут найти широкое применение только в случае дополнительного выявления таких технических характеристик, которые оправдали бы использование в приборах УЛП сравнительно труднотехнологичного и дорогого материала.

1.3.1.3. Перспективные кристаллы класса $3m$. В [110] среди прочих перспективных кристаллов указаны пираргирит Ag_3SbS_3, прустит Ag_3AsS_3 и уранат лития $LiUO_3$. Имеющаяся информация указывает на сравнительную легкость синтеза кристаллов прустита-пираргирита гидротермальным способом или из расплава. Эти изоструктурные кристаллы прозрачны от 0,6 до 13,5 *мк* (рис. 6) с максимумом пропускания в области 8,5 — 12 *мк*, при учете потерь на отражение, составляющих 62 — 65%. В [257] показано наличие значительного пропускания и после полосы поглощения у 13,5—14,5 *мк*. Кристалл прустита характеризуется большим отрицательным двупреломлением (n_0 = 2,979

ными металлами и органическими лигандами, например уранил-пропионаты калия, аммония, рубидия, цезия и таллия или сульфиды (селениды-теллуриды)-галогениды ртути типа $Hg_3X_2Y_2$ (где X = S, Se, Te, Y = Cl, Br). У представителей последнего семейства можно ожидать высокой прозрачности вплоть до дальнего ИК диапазона, сочетающейся с большими показателями преломления и большим удельным вращением, по-видимому, со значительной дисперсией.

1.2. Гексагональные линейные электрооптические кристаллы

В табл. I были приведены данные по четырем кристаллам дигексагонально-пирамидального класса $6mm$ — C_{6v} и одному гексагонально-пирамидального класса 6 — C_6. Три кристалла с симметрией $6mm$ ZnO, ZnS и CdS относятся к структурному типу вюрцита. Кристаллы ZnS и CdS получаются в виде довольно крупных булей в основном по модифицированному методу Бриджмэна при большом противодавлении инертного газа, и для них полностью справедливо все сказанное применительно к получению сфалеритных модификаций этих веществ. Что касается электрооптических характеристик рассматриваемых кристаллов, то они не превышают среднего уровня, в то время как практическое использование осложняется наличием сильно выраженных пьезоэлектрических и фотоэлектрических свойств, поскольку все названные соединения относятся к числу пьезоэлектриков с полупроводниковыми свойствами. В СССР и США имели место отдельные попытки использовать пьезополупроводники $A^{II}B^{VI}$ для создания приборов УЛП, однако они в первую очередь были вызваны отсутствием других электрооптических кристаллов, прозрачных в ИК диапазоне, а не особой пригодностью сульфидов кадмия и цинка. Кристаллы цинкита ZnO получаются различными способами, но до настоящего времени для них отсутствует методика воспроизводимого выращивания. Кристаллы натродэвина выращиваются по гидротермальной технологии, аналогично содалиту, но уступают последнему по качеству.

Последний из рассматриваемых кристаллов, литий-калий сульфат, выделяется сравнительно хорошим пропусканием в коротковолновой части спектра, будучи прозрачен в области от 2000 Å; инфракрасный край поглощения располагается у 4,2 *мк*.

Из числа веществ с гексагональной симметрией, представляющих принципиальный интерес для ИК диапазона, необходимо упомянуть семейство тиоперовскитов $BaTiS_3$, $BaZrS_3$, $SrTiS_3$, $BaTiSe_3$ и тритиокарбонат бария $BaCS_3$, обладающие симметрией $P6_3mc$ — C_{6v}^4, а также обширную группу висмутороданидов редкоземельных элементов с общей формулой $TR[Bi(SCN)_6]$, (TR = Nd, La, Sm, Ce, Pr, Gd, Eu, Er) с симметрией $P6_322$ — D_6^6 [110]. При успешном синтезе у этих кристаллов можно рассчитывать на представляющее значительный практический интерес сочетание хорошей ИК прозрачности с высокими показателями преломления и в некоторых случаях со значительным двупреломлением, важным для потенциальных нелинейных оптических применений.

1.3. Тригональные линейные электрооптические кристаллы

1.3.1. Дитригонально-пирамидальные линейные электрооптические кристаллы. В табл. I к классу $3m$ — C_{3v} относятся пять кристаллов. Из них три — литий-натрий сульфат, турмалин и нитрат цезия — не представляют интереса, в отличие от ниобата и танталата лития (ЛН и ЛТ).

1.3.1.1. Кристаллы ниобата лития. Кристаллы ниобата лития, впервые полученные из расплава в СССР [117], выращиваются по методу Чохральского в виде булей диаметром до 18 *мм* при длине до 80—120 *мм* (рис. 1). ЛН прозрачен от 0,35 до 6 *мк* (рис. 2); при нанесении просветляющих покрытий сумма потерь на поглощение и отражение у хорошо отожженных образцов может быть доведена до величин, близких к потерям в стандартных оптических материалах. Как показано в работе [118], за наблюдающиеся провалы в области спектральной прозрачности ответственны дефекты, связанные с кислородом, устраняемые окислительным отжигом, а полоса поглощения у 2,87 *мк*, по-видимому, обусловлена технологией получения исходного сырья. Температурные

n_e=2,711 в Li-свете), твердостью по Мосу порядка 2,5 и нерастворимостью в воде. По-видимому, оптические свойства пираргирита близки к таковым прустита. Оба кристалла обладают сильным пьезоэффектом при довольно хороших диэлектрических и слабых фотоэлектрических свойствах [128]. Кроме того, у прустита обнаружена большая оптическая нелинейность.

Кристаллы ураната лития, несмотря на вероятность значительной оптической нелинейности, обусловленной кристаллохимическими особенностями их структуры, изоморфной ниобату лития [129], будут менее прозрачны в ИК диапазоне (не далее 6 *мк*) и значительно труднее в синтезе.

1.3.2. Тригонально-трапецоэдрические линейные электрооптические кристаллы. К классу 32—D_3 относятся 6 кристаллов, перечисленных в табл. I, а именно: селен,

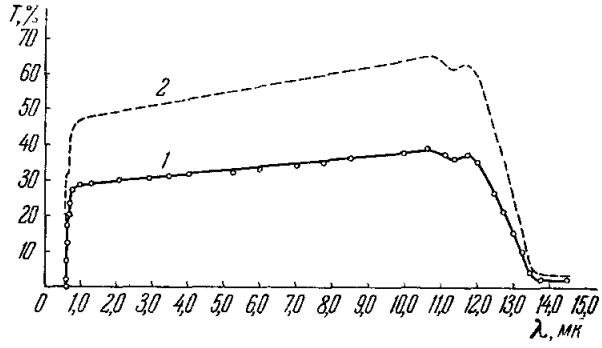


Рис. 6. Спектральное пропускание (без учета отражения) кристалла прустита Ag_3AsS_3 (T=1,72 *мм*) (*1*) и пираргирита Ag_3SbS_3 (T=0,1 *мм*)(*2*).

α-кварц, дитионаты калия и стронция, тартрат цезия, молекулярное соединение глюкозы-бромистого натрия и, кроме того, элементарные теллур и селен. Электрооптические характеристики всех исследовавшихся кристаллов класса 32 не позволяют им сколько-нибудь эффективно соревноваться с другими известными материалами. Исключение представляет лишь теллур [130]. Кристаллы теллура прозрачны от 5 до 20 *мк* и далее; на 10 *мк* у них необычно велико двупреломление (n_0 = 4,8, n_e = 6,2) и они обладают высокой фотоупругостью в ИК диапазоне. По данным [130] теллур на 10,6 *мк* является существенно лучшим акустическим модулятором, чем кварц на 0,63 *мк*, однако на частотах выше 300 *Мгц* в теллуре наблюдаются значительные акустические потери, из-за чего модуляторы на теллуре могут быть рекомендованы для работы на частотах ниже СВЧ при комнатной температуре и, возможно, на СВЧ при глубоком охлаждении. Из-за явно выраженных полупроводниковых свойств модуляторы из теллура, несмотря на значительный пьезоэлектрический эффект, приходится использовать с внешними пьезоэлектрическими генераторами — кварцевыми или из монокристальных пленок сульфида кадмия. Селену присущи все недостатки теллура без его достоинств, поэтому он не рассматривается подробнее.

Не исключено, что определенный интерес для ИК диапазона смогут представить кристаллы гексароданидных комплексов висмута и щелочных металлов с общей формулой $NaMe_2$ $[Bi(SCN)_6]$, где Me = Na, NH_4, K, Rb, Cs [110]. Эти соединения кристаллизуются в пространственной группе $P312$ — D_3^1 и при правильности принципа Хеллмейера могут явиться материалом для СВЧ модуляторов ИК диапазона, конечно, если будут получены в виде монокристаллов оптического качества и размеров, достаточных для использования.

1.4. Тетрагональные линейные электрооптические кристаллы

1.4.1. Тетрагонально-скаленоэдрические кристаллы типа KH_2PO_4 ($\bar{4}2m$ — D_{2d}). Тетрагонально-скаленоэдрические кристаллы типа KDP в настоящее время являются основным материалом для разработки и изготовления практически всех видов приборов УЛП. Всего исследовано 9 кристаллов, относящихся к этому семейству и перечисленных в табл. I. Из них исторически первым практически использованным кристаллом был дигидрофосфат аммония ADP. Это было обусловлено наличием технологии выращивания крупных относительно высококачественных кристаллов ADP для целей пьезотехники, разработанной еще во время второй мировой войны.

Вытесненные пьезокерамикой из гидроакустики и электроакустики, кристаллы ADP обрели «вторую молодость» со становлением квантовой электроники. Примерно до 1964 г. все сколько-нибудь протяженные элементы приборов УЛП изготовлялись только из кристаллов ADP. Однако к этому времени начала давать результаты разработка технологии выращивания других кристаллов этого типа, в первую очередь KDP, а затем DKDP, RDP, RDA и других, завершившаяся созданием аппаратуры и технологии выращивания крупных оптически однородных кристаллов KDP, которые существенно потеснили былую монополию ADP [131, 132, 262,263].

Все кристаллы группы KDP при комнатной температуре имеют симметрию $\bar{4}2m$ и являются пьезоэлектриками. При низких температурах они переходят в сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое состояние, образуя по этому признаку две физически изоморфные подгруппы. К первой—подгруппе KDP, претерпевающей ниже фазового перехода сегнетоэлектрическое упорядочение, относятся кристаллы KDP, DKDP, KDA, RDA, CDA; ко второй, переходящей в антисегнетоэлектрическую фазу, относятся кристаллы ADP, DADP и ADA. Переходим к рассмотрению интересующих нас свойств этих кристаллов.

1.4.1.1. Оптические свойства кристаллов типа KDP. Эти кристаллы оптически одноосные, отрицательные, т. е. с $n_0 > n_e$. На рис. 7 приведены дисперсионные характеристики показателей преломления n_0 и n_e для всех исследованных фосфатов и арсенатов, на рис. 8 — то же для величины двупреломления ($(n_0 - n_e)\ f\ (\lambda)$). Изменения проводились на ИРФ-23 с точностью $\pm 0{,}0001$ на длинах волн 4358, 5468 и 5893 Å. Экстраполяция к другим значениям длин волн проводилась по формуле

$$\frac{n^2 - 2}{n^2 - 1} = f\,\frac{1}{\lambda^2}$$

с точностью $\pm$ 0,0004. Полученные значения для ADP, KDP и DKDP соответствовали данным [133, 134]. Температурную зависимость показателей преломления на 4358, 5461 и 5893 Å для кристаллов KDP от 100° до 300° K, ADP от 150° до 300° K и DKDP от 180° до 300° K см. в работе [134]. В работе [135] приведены данные по температурной зависимости дисперсии показателей преломления ADP и KDP соответственно от — 196° до + 20° C и до + 200° C в диапазоне длин волн 2500—7500 Å. На рис. 9 и 10 показаны соответственно спектральное пропускание KDP и DKDP и УФ край пропускания KDP. Исследовавшиеся чистые кристаллы этой группы, включая RDP, прозрачны от ультрафиолета короче 2000 Å до 1,5 *мк*; у DADP ИК край смещен в сторону более длинных волн на 500—600 *ммк*, у DKDP по сравнению с KDP — на 300—400 *ммк*; отражательная

способность у фосфатов порядка $R \approx 0{,}04$. Спектры арсенатов KDA, RDA, CDA подобны спектрам фосфатов, УФ край проходит при 213—218 *ммк* при толщине образца 1,5—10 *мм*, а отражательная способность $R \approx 0{,}045$.

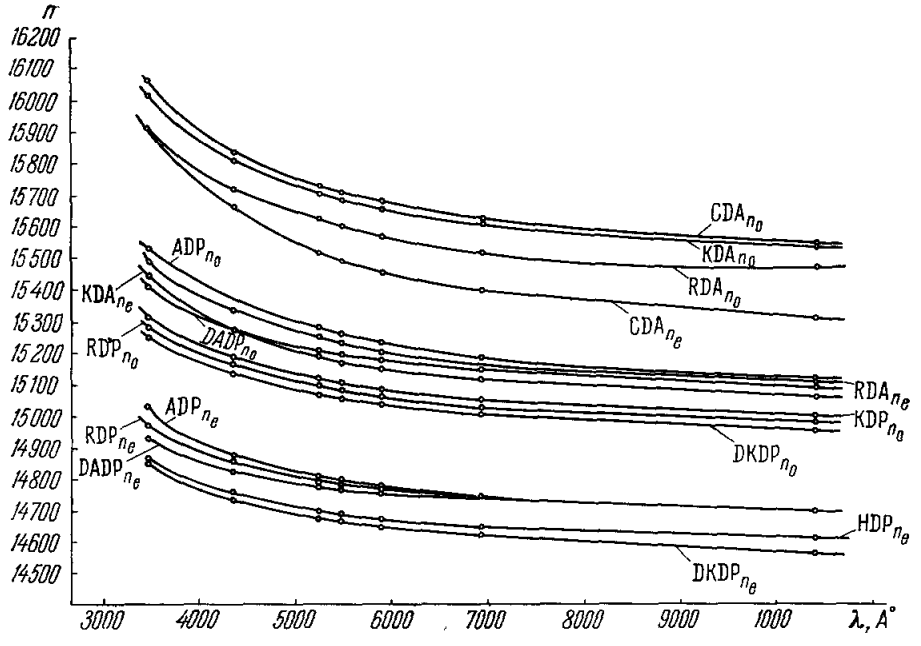


Рис. 7. Зависимость показателей преломления кристаллов типа KDP от длины волны.

1.4.1.2. Электрооптические свойства кристаллов типа KDP. Кристаллы типа KDP обладают двумя независимыми

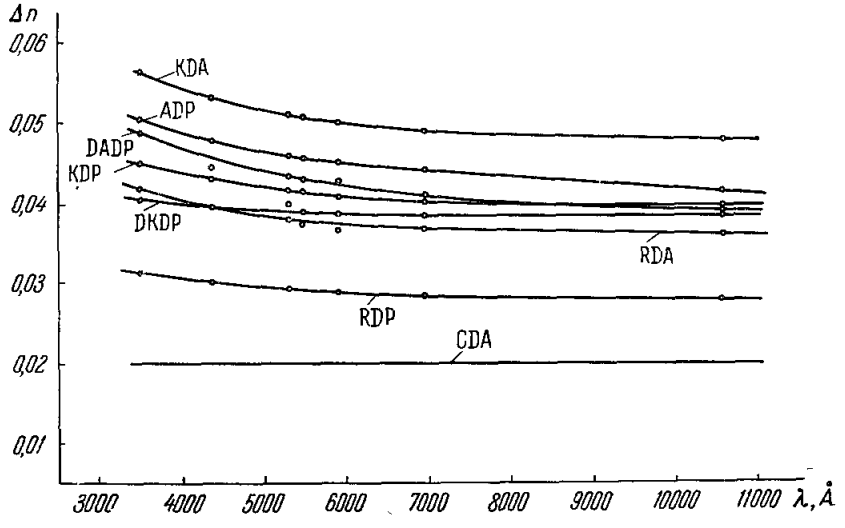


Рис. 8. Зависимость двупреломления кристаллов типа KDP от длины волны.

коэффициентами линейного электрооптического эффекта — r_{63} и r_{41} [12]. Поскольку у всех исследованных членов ряда, кроме ADP, $r_{63} > r_{41}$ и приборы УЛП, использующие r_{63}, конструктивно проще, ограничимся

рассмотрением данных по r_{63}. Известно[67], что для кристаллов типа KDP при направлении внешнего электрического поля по оси [001] уравнение суммарного электрооптического эффекта имеет вид

$$r_{63} = r'_{63} + d_{36}P_{66} = r'_{63} + d_{36}c_{66}\pi_{66},$$

где r_{63} — электрооптический коэффициент механически свободного кристалла, r'_{63} — электрооптический коэффициент механически зажатого

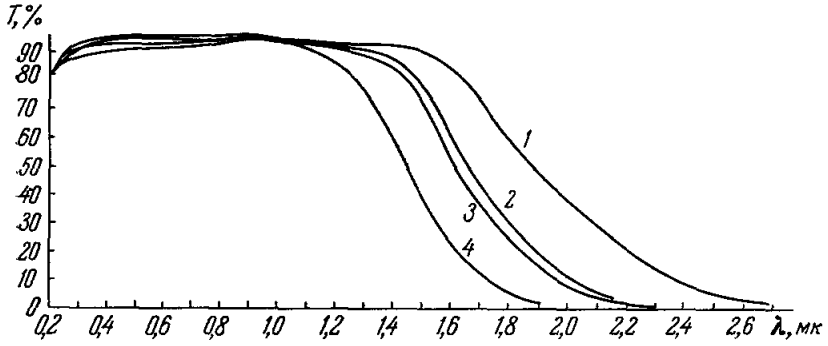


Рис. 9. Спектральное пропускание кристаллов DKDP и KDP (x-срезы).
1 — DKDP, $t = 2$ *мм*; 2 — DKDP, $t = 8$ *мм*; 3 — KDP, $t = 2$ *мм*; 4 — KDP, $t = 8$ *мм*.

кристалла, соответствующий истинному электрооптическому эффекту, $d_{36}p_{66} = d_{36}c_{66}\pi_{66}$ — упругооптический эффект, определяемый пьезоэлектрическим модулем d_{36} и упругооптическим коэффициентом p_{66} или постоянной упругой жесткости c_{66} и пьезооптическим коэффициентом π_{66}. На рис. 11—13 приведены дисперсионные зависимости коэффициентов r_{63}, r'_{63}/r_{63} и π_{66} для кристаллов типа KDP. На рис. 14 приведены дисперсионные зависимости управляющих напряжений $V_{\lambda/2}$ для рассматриваемых кристаллов. Все данные рис. 9—14 относятся к комнатной температуре. Рассмотрение экспериментальных данных позволяет сделать следующий вывод: в физически изоморфной подгруппе фосфатов-арсенатов типа KDP величина управляющих напряжений закономерно понижается с ростом радиуса катиона. Обратная тенденция наблюдается в изменении пьезооптических коэффициентов π_{66} и электрооптических коэффициентов r_{63}. Как показано в[136], это обусловлено сильным искажением решетки $MeH_2ЭO_4$ при замене катионов, приводящим к значительной деформации тетраэдров $ЭO_4$ вследствие стремления к сохранению неизменными длин водородных связей при изоморфном замещении.

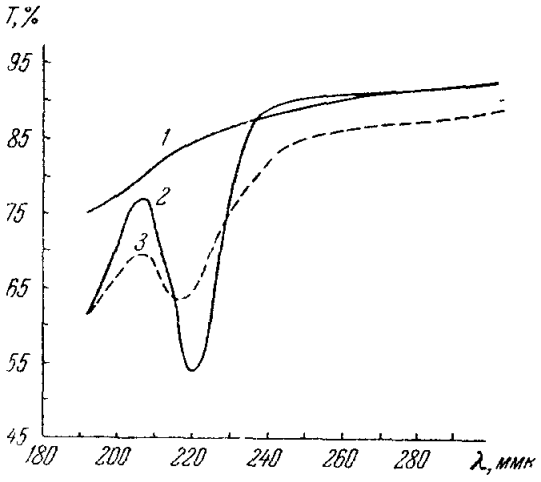


Рис. 10. УФ край пропускания кристаллов KDP различного происхождения.
1 — образец, выращенный по технологии автора, $t = 6{,}5$ *мм* [131]; 2 — образец НИРФИ, $t = 7{,}8$ *мм*; 3 — образец американский, $t = 4{,}8$ *мм*.

Сказанное иллюстрируется табл. III, составленной по данным[136-138].

Таблица III

Кристаллохимические характеристики некоторых кристаллов типа KDP

Кристалл		KDP	RDP	KDA	CDA
Параметры ячейки, Å	a	7,43	7,60	7,65	7,98
	c	6,94	7,32	7,17	7,87
Межатомные расстояния в группе $ЭO_4$, Å	Кат.—O	1,538	1,60	1,74	1,74
	Кат.—O′	2,79	2,86	2,86	3,01
		2,81	3,12	3,46	3,54
Валентные углы в группе $ЭO_4$	$\angle$ ОЭО	110°34′	116°4′	113°	115,3°
	$\angle$ ОЭО′	108°43′	106°48′	104°	98,4°

Таблица IV

Некоторые упругие свойства ряда кристаллов типа KDP

Кристалл	KDP	DKDP	RDP	KDA	RDA	CDA
$C_{66}\cdot 10^{-10}$, *дин/см²* . . .	5,95	6,2	3,2	7,4	3,9	1,8
Микротвердость по (101), *кГ/мм²*	110	122	100	151	105	61

Повышенная деформируемость анионов $ЭO_4$ при возрастании радиуса катионов четко проявляется и в закономерном изменении их упругих свойств (см. табл. IV).

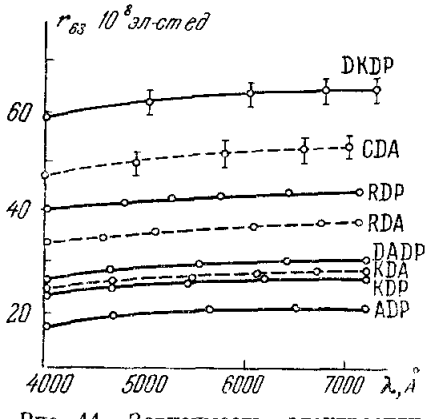


Рис. 11. Зависимость электрооптических коэффициентов r_{63} кристаллов типа KDP от длины волны.

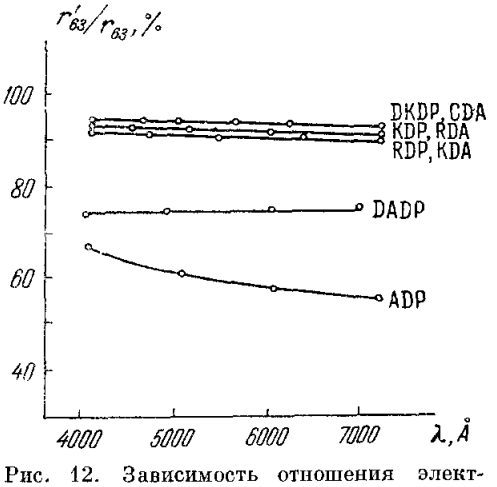


Рис. 12. Зависимость отношения электрооптических коэффициентов механически зажатого и свободного кристалла r'_{63}/r_{63} от длины волны.

Наблюдаемые отношения указывают на то, что водородная связь в случае дигидроарсенатов не меняется существенно по своей природе и соответственно энергии.

Как следует из рис. 11—13, в физически изоморфной подгруппе ADP при аналогичном характере изменения изучаемых свойств наблюдается

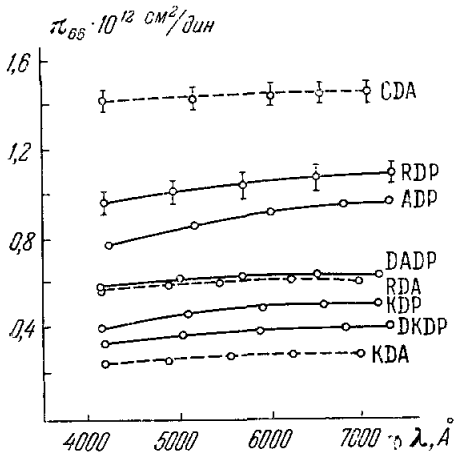


Рис. 13. Зависимость пьезооптического коэффициента π_{66} кристаллов типа KDP от длины волны.

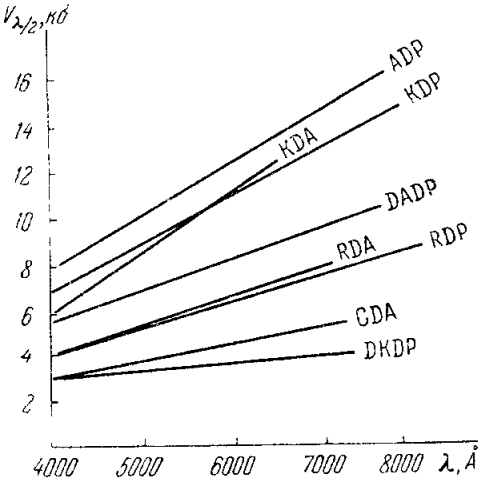


Рис. 14. Зависимость управляющего напряжения $V_{\lambda/2}$ от длины волны света для кристаллов типа KDP.

резкое отличие в величине истинного электрооптического эффекта кристаллов ADP и DADP, существенно меньшего, чем у кристаллов подгруппы

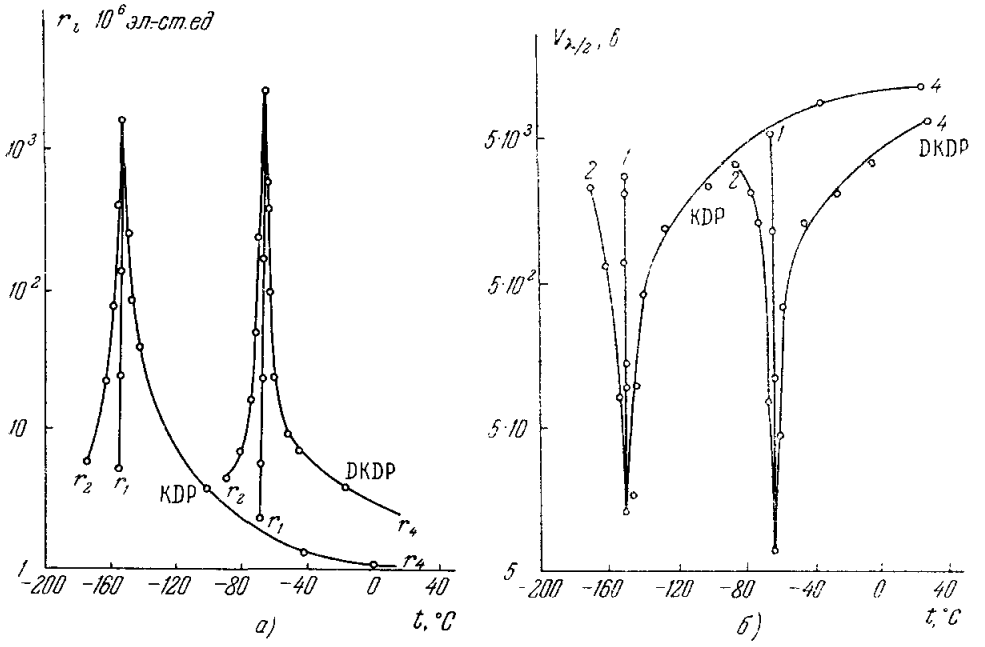


Рис. 15. *а*) Температурные зависимости электрооптических коэффициентов r_i для кристаллов KDP и DKDP: $r_1 = n_3^3 r_{33} - n_2^3 r_{23}$, $r_2 = n_3^3 r_{33} - n_1^3 r_{13}$, $r_4 = n_0^3 r_{63}$. *б*) Температурные зависимости управляющих напряжений для кристаллов KDP и DKDP.

KDP. Это обстоятельство, несколько осложняющее возможность практического использования ADP и DADP, подробно рассмотрено в [67, 140], где показана вероятность изменения электрооптических характеристик

при возникновении новой системы сильных водородных связей N — H (D). . .O наряду с O — H (D) . . . O, а также обусловленность аномальных изменений электрооптических коэффициентов выше точек Кюри диэлектрическими аномалиями. Вместе с тем большой коэффициент электромеханической связи у кристаллов ADP обеспечивает создание высокоэкономичных узкополосных резонансных модуляторов с $V_{\lambda/2} \approx 10-15$ *в* [259], необходимых, например, в автоматических пирометрах спектрального отношения [260], телевизионных измерителях цветовых температур и автоматических формирователях изотерм температурного поля по поверхности нагретого тела [261].

Значительный интерес представляет резкое возрастание электрооптических коэффициентов r_{63} в тетрагональной и r_{13}, r_{23} и r_{33} в ромбической фазах у кристаллов KDP и DKDP вблизи фазового перехода [71, 72, 140] (рис. 15, *а*); на рис. 15, *б* показано соответствующее изменение управляющих напряжений $V_{\lambda/2}$. Как следует из этих данных, при условии обеспечения достаточно строгого криостатирования применение кристаллов KDP и DKDP вблизи их температур фазовых переходов (150° и — 52° С) делается возможным создание весьма экономичных приборов УЛП.

1.4.2. Прочие тетрагональные кристаллы с линейным электрооптическим эффектом. В табл. I приведены величины коэффициентов линейного электрооптического эффекта для монокристаллов титаната бария $BaTiO_3$ в сегнетоэлектрической дитетрагонально-пирамидальной модификации. Измерения американских и советских исследователей [77-82] дали хорошо согласующиеся результаты. Однако несмотря на большие значения электрооптических коэффициентов и довольно широкую область спектральной прозрачности (от 0,45 до 8 *мк*), практическое использование кристаллов титаната бария сильно осложняется трудностью выращивания оптически однородных изометричных кристаллов сколько-нибудь значительных размеров и присущим титанату бария весьма высоким коэффициентом электромеханической связи (см., например, [139]), обусловливающим необычно малую величину вклада истинного электрооптического эффекта в суммарный. Так, по данным [77] $r_c'/r_c = 0{,}22$, где $r_c = r_{33} - (n_a/n_c)^3/r_{13}$, хотя по абсолютной величине r_c в 10 раз превосходит r_{63} KDP ($324 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед.). Несмотря на сказанное, Каминову [81] удалось создать на монодоменном монокристаллическом стержне из титаната бария размерами $0{,}25 \times 0{,}34 \times 3{,}8$ *мм*^{3} высокоэффективный фазовый модулятор света, проверенный в диапазоне 5—250 *Мгц* и показавший рассеяние мощности менее 215 *мвт*. В самое последнее время появились предварительные сведения о разработке нового весьма эффективного линейного э.-о. кристалла со структурой тетрагонального титаната бария—ниобата стронци-ябария [246], обладающего наивысшим измеренным значением r_{ij} ($r_{33} = 4020 \cdot 10^{-8}$ эл.-ст. ед.) и наименьшим управляющим напряжением ($V_{\lambda/2} = 24$ *в* на 15 *Мгц*). Технологичность кристалла НСБ пока не поддается оценке.

Следующим, тетрагонально-тетраэдрическим линейным электрооптическим кристаллом является пентаэритрит — $C(CH_2OH)_4$ [83]. К сожалению, кристаллы пентаэритрита нетехнологичны, трудно выращиваются и обладают совершенной спайностью по [001], что в сочетании с малой величиной единственного измеренного коэффициента r_{52}, вдобавок отнесенного к состоянию симметрии, заниженному из-за ростовых напряжений, не позволяет рассчитывать на их использование. По спектральной прозрачности кристаллы ПЭ также несколько уступают молекулярным кристаллам НМТА.

1.5. Ромбические электрооптические кристаллы

Важнейшим ромбическим линейным электрооптическим кристаллом является оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (ОАМ) [248]. Этот водорастворимый кристалл из-за удачного сочетания больших r_{ij} и малых ε_{ii} характеризуется весьма малыми управляющими энергиями, открывающими благоприятные перспективы его практического использования. Некоторые осложнения в этом аспекте может вызвать лишь большая величина двупреломления ($\Delta n_{max} = 0{,}15$), в свою очередь способствующая применению ОАМ в устройствах для отклонения лазерного пучка.

Практическое использование обладающего большим статическим линейным электрооптическим эффектом кристалла тетраметил-аммонийтрийодомеркуроата (ТТМ) затруднено его мягкостью (< 1 по Мосу). Кристаллы сегнетовой соли практического интереса как электрооптический материал не представляют. Кроме включенной

в табл. I сегнетовой соли, к ромбической сингонии относятся ромбопирамидальные кристаллы сульфойодида сурьмы SbSJ и изоморфных ему соединений, у которых проявляется чрезвычайно сильная зависимость края собственного поглощения от величины смещающего поля [141]. При наложении постоянного поля 5000 *в/см* по направлению оси (*c*) кристалла сульфойодида сурьмы край полосы собственного поглощения сдвигается в сторону более коротких длин волн почти на 80 Å. Выяснению природы этого *аномального эффекта, обусловленного пьезоэлектрической деформацией кристалла*, посвящены работы [142–143]. По данным [144,145] пьезоэффект сульфойодида сурьмы наиболее велик из когда-либо измеренных; у T_C коэффициент электромеханической связи k_{33} достигает 90%, а $d_{33} = 10^{-4}$ эл.-ст. ед. В сочетании с сильно выраженными сегнетоэлектрическими свойствами и фотопроводимостью перечисленные выше аномальные характеристики кристаллов SbSJ потребуют значительной инженерной работы для реализации его потенциальных возможностей как рабочего тела для приборов УЛП.

1.6. Моноклинные линейные электрооптические кристаллы

Как известно, нецентросимметричные моноклинные кристаллы являются оптически двуосными и могут обладать 8 (класс 2) или 10 (класс *m*) независимыми электрооптическими коэффициентами. Это обстоятельство не только резко осложняет измерения самих коэффициентов, потому что обычными методами удается измерить лишь

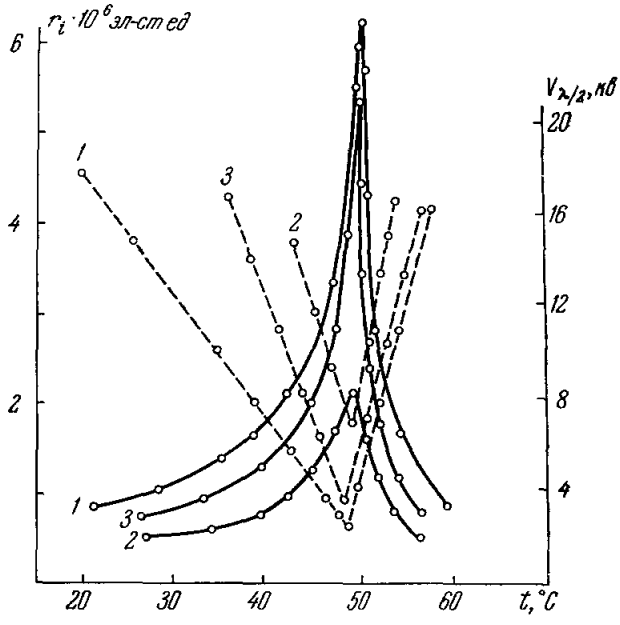


Рис. 16. Температурные зависимости электрооптических коэффициентов r_i и управляющих напряжений $V_{\lambda/2}$ для кристаллов ТГС.

разности некоторых коэффициентов, а не их непосредственные значения, но в не меньшей степени препятствует их практическому использованию. В табл. I приведены результаты измерений трех моноклинных кристаллов-ниобата кальция [87], триглицинсульфата и дейтеротриглицинсульфата [88–92]. На рис. 16 по данным работы [91] приведены температурные зависимости электрооптических коэффициентов r_i и соответствующих управляющих напряжений $V_{\lambda/2}$ для кристаллов триглицинсульфата (ТГС). В этом случае электрооптические коэффициенты r_i описывают линейный электрооптический эффект при постоянных механических напряжениях и связаны с электрооптическими коэффициентами первичного электрооптического эффекта r_i' соотношениями, с учетом симметрии ТГС, подобными рассмотренным в п. 1.4.1.2. Кривые рис. 16 имеют ярко выраженную аномалию в точке Кюри, указывающую на сохранение нелинейности индуцированной поляризации вплоть до оптических частот с максимумом в точке Кюри. В [91] показано, что на оптических частотах анизотропия электрической поляризации и ее нелинейность носят иной характер, чем на низких частотах. На оптических частотах за *поляризацию ответственны квазисимметричные тетраэдрические*

ионы $[SO_4]$, дипольные моменты которых перпендикулярны к сегнетоэлектрической оси. Это хорошо согласуется с данными [146]. По [91] вклад первичного электрооптического эффекта у ТГС в суммарный равен 90%, что указывает на обусловленность линейного электрооптического эффекта в ТГС в основном электронными процессами поляризации. Это коррелирует с гипотезой Хеллмейера [24,25] о характере поляризации на оптических частотах у молекулярных кристаллов (HMTA), подтвержденной также для *трен*-хлорида, однако значительная величина диэлектрических потерь у ТГС вблизи T_C, когда он становится электрооптически «мягким», не позволяет рассчитывать на создание на его базе эффективных приборов УЛП. Все сказанное для ТГС справедливо и для ДТГС, за исключением некоторого расширения его интервала спектральной прозрачности в ИК области (с 1,4 до 1,7 *мк*). Кристаллы пирониобата кальция довольно трудны в технологическом отношении и обладают затрудняющей обработку спайностью. Кроме перечисленных в табл. I, были исследованы электрооптические эффекты второго порядка (повороты оптической индикатрисы) в кристаллах триглицин-селената и гидроселенита лития, не выявившие технически важных характеристик [147,148].

1.7. Триклинные линейные электрооптические кристаллы

По-видимому, триклинным является кристалл йодата калия, у которого установлено наличие значительной оптической нелинейности [149], однако отсутствие кристаллов достаточных размеров и необходимого оптического качества не позволило провести количественные электрооптические измерения. Из других триклинных ацентрических кристаллов изучался только гидроселенит натрия [150], у которого измерен поворот оптической индикатрисы.

2. КРИСТАЛЛЫ С КВАДРАТИЧНЫМ ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

Как обстоятельно показано в обзорах [7, 9], у некоторых кристаллов перовскитовых сегнетоэлектриков наблюдается значительный квадратичный электрооптический эффект в центросимметричной параэлектрической фазе вблизи температуры Кюри. В табл. V приведена сводка значений

Таблица V

Квадратичные электрооптические коэффициенты некоторых перовскитов на 6328 Å

Кристалл	T_C, °C	Изученный интервал температур, °C	Показатель преломления n	Э.-о. коэффициенты, 10^{10} *эл.-ст. ед.*			
				g_{11}	g_{12}	$g_{11}-g_{12}$	g_{14}
$BaTiO_3$	128	135—160	2,4	+1,33	—0,11	+1,44 +1,1	
$SrTiO_3$	Низкая	—269+27	2,38			+1,56	
$KTaO_3$	—269	—271—196	2,24			+1,77	+1,33
$KTa_{0,65}Nb_{0,35}O_3$	10	12+37	2,29	+1,51	—0,42	+1,93	+1,63
$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	—12	—10 ÷ +25	2,56			+0,17	+0,09

коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта g_{ij}, составленная по данным работ [9, 151, 132, 241, 242].

Результаты для титаната бария подтверждены также в [153]. Для оценки практической применимости кристаллов, обладающих заметным квадратичным электрооптическим эффектом по сравнению с линейными электрооптическими кристаллами, составим по данным [72, 140, 154] табл. VI.

Данные табл. VI относятся к возможности использования электрооптических кристаллов в качестве активных элементов систем отклонения световых пучков и показывают высокие характеристики параэлектриче-

Таблица VI

Изменение показателя преломления для некоторых кристаллов под действием внешнего поля 5000 *в*

CuCl при 25° C	ZnS при 25° C	$SrTiO_3$ при —213° C	$BaTiO_3$ при 130° C	KTN при 12° C	KDP при 25° C	KDP при —151° C	DKDP при —51° C
$1\cdot10^{-5}$	$6\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	$9\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-3}$

ских перовскитов (рис. 17). Перовскиты по отклоняющей способности существенно превосходят обычные линейные электрооптические кристаллы и практически тождественны KDP и DKDP вблизи их точек Кюри; однако

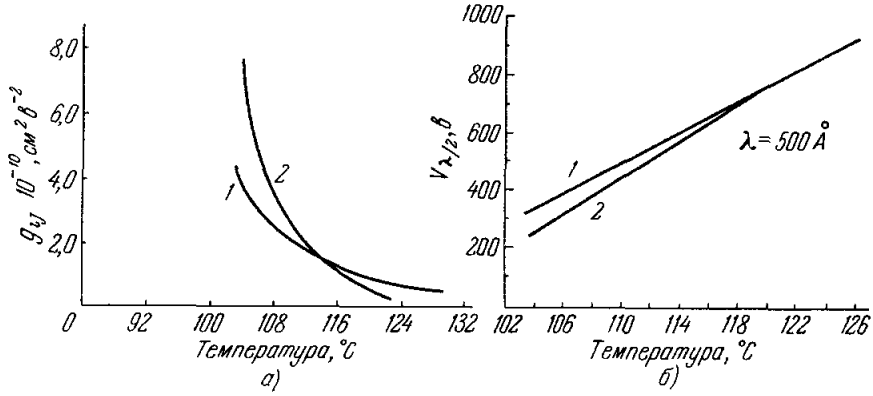


Рис. 17. *а*) Температурная зависимость электрооптических коэффициентов для кристаллов $BaTiO_3$: *1*— направление поля по [110], свет по [001]; *2*— направление поля по [100], свет по [001]. *б*) Температурная зависимость полуволнового напряжения для кристаллов $BaTiO_3$: *1*— направление поля по [110], свет по [001]; *2*— направление поля по [100], свет по [001].

использование KDP и DKDP, по-видимому, потребует более сложного криостатирования, чем работа с титанатами или KTN, хотя перовскиты значительно хуже фосфатов по оптическому качеству. Для оценки сравнительных характеристик модуляторов — переключателей поляризации света, использующих различные э.-о. кристаллы, приведем данные расчетов Куртца [155] (табл. VII).

Несмотря на заманчивость характеристик приборов, принципиально достижимых при использовании квадратичных электрооптических кристаллов и относительно лучшего из них — KTN, следует иметь в виду, что в настоящее время из-за непреодоленных трудностей в технологии выращивания крупных оптически однородных монокристаллов параэлектрических перовскитов они в лучшем случае могут быть применены для изготовления единичных макетов, существенно худших по свойствам, чем расчетные, использованные в табл. VI и VII. В работе [155] указывается, что однородность состава лучших образцов KTN в 100—1000 раз хуже, чем принятая за основу при расчете табл. VII. В [156] подчеркнуто, что исследовавшиеся кристаллы титаната стронция по существу во всем интервале температур от —264° до +27° C не были кубическими; по-видимому, это связано также с оптической неоднородностью кристаллов и подтверждается наблюдениями автора и данными [153] по титанату бария. Несмотря на то, что при подаче поля смещения кубическая симметрия параэлектрических кристаллов типа ABO_3 снижается до тригональной ($3m$) или тетрагональной ($4mm$), а в структурах данного типа имеют место значительные ионные смещения, как показано в [7], вклад истинного квадратичного электрооптического эффекта в суммарный больше 90%, что, по-видимому, связано с высокой электронной поляризуемостью кислородных октаэдров $[BO_6]$ — основных строительных элементов рассматриваемого

Таблица VII

Сравнение KTN с линейными электрооптическими кристаллами

Характеристики	$LiNbO_3$ *)	ZnTe **)	KTN ***)
Размеры модуляторного элемента системы дискретного отклонения, *см*	2,64×0,5×1	2,64×0,5×1	2,24×0,75×0,8
Приведенное полуволновое напряжение $V_{\lambda/2}$, *в*	400	2500	45
Диэлектрическая проницаемость	40	10	14 000
Число позиций в системе адресов	$3{,}6\cdot10^4$	$3{,}6\cdot10^6$	$1{,}0\cdot10^6$
Скорость адресования, *сек/адрес*	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
Управляющее напряжение, *в*	2000	1250	42
Реактивная мощность, *вт*	10	10	2,6
Напряжение смещения, *в*	0	0	1200
Емкость, *пф*	19	4,6	3000

*) $\lambda = 5000$ Å.
**) $\lambda = 6000$ Å.
***) $\lambda = 5000$ Å, работа при поле смещения 1200 *в*.

структурного типа. К сожалению, все сказанное относительно оптической однородности параэлектрических перовскитов справедливо, хотя и в меньшей степени, применительно к выращиваемым из расплава линейным электрооптическим кристаллам со структурой ильменита и сфалерита.

Относительно лучшими технологическими характеристиками при удовлетворительных электрооптических обладает магнониобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [240,241], с использованием которого удалось построить эффективный модулятор света, работавший в диапазоне до 100 *Мгц* [240]. Практически тождественными свойствами обладает также цинкониобат свинца $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ [242].

В [7] рассмотрен вопрос о величине коэффициентов квадратичного электрооптического эффекта у нецентросимметричных кристаллов и на примере кристаллов KDP и сегнетовой соли показано, что квадратичный эффект у них может быть значителен. В [157–159] подробно разобран вопрос об обнаружении эффекта Керра у нецентросимметричных кристаллов и показано, что у исследованных кристаллов физически изоморфных подгрупп KDP, DKDP и RDP, а также ADP и DADP величины квадратичных электрооптических коэффициентов при комнатной температуре прямо пропорциональны величине T_C соответствующих монокристаллов в каждой из подгрупп [159].

Таблица VIII

Сравнение управляющих характеристик важнейших электрооптических кристаллов

Кристалл	Диэлектрическая проницаемость ε	Управляющее напряжение $(E, l)_{\lambda/2}$, *в*	Управляющая энергия $\varepsilon\,(E, l)^2_{\lambda/2}$, *дж/м*
KDP	21	$1{,}9\cdot10^4$	$6{,}7\cdot10^{-2}$
ЛН	28	$2{,}8\cdot10^3$	$1{,}9\cdot10^{-3}$
ЛТ	43	$2{,}7\cdot10^3$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
ОАМ	7	$0{,}7\cdot10^3$	$2\cdot10^{-5}$
НСБ	10^3	40	$1\cdot10^{-5}$
KTN	10^4	28	$7{,}1\cdot10^{-5}$

По абсолютной величине квадратичный э. о. эффект у всех исследованных кристаллов, кроме параэлектрических перовскитов, значительно меньше линейного электрооптического эффекта в случае его резкой выраженности.

В заключение сравним эффективность лучших из рассмотренных выше линейных и квадратичных электрооптических кристаллов, для чего по методике [251] составим табл. VIII (по данным [251,246,248]). При оценке относительных достоинств включенных в таблицу веществ необходимо учитывать также приведенные ранее их технологические и эксплуатационные характеристики, что, естественно, справедливо и применительно к остальным материалам для УЛП.

3. ОПТИЧЕСКИ НЕЛИНЕЙНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В соответствии с задачей, сформулированной во введении, в настоящем разделе обзора будут рассмотрены лишь данные, относящиеся к характеристикам монокристаллов, обладающих величиной коэффициентов оптической нелинейности, достаточной для обеспечения генерации второй гармоники, суммовых и разностных частот, параметрической перестройки частоты и усиления излучения лазеров, в том числе в УФ и ИК диапазонах. Некоторые вопросы теории этих явлений, помимо обзорных работ [2-6, 8, 10], подробно разобраны в [160-164].

Для сравнительной оценки величин коэффициентов оптической нелинейности, измеренных к настоящему времени, составим табл. IX.

Таблица IX

Относительные величины компонент тензора нелинейной восприимчивости $\chi_{ijk}^{2\omega=\omega+\omega}$

Используются обозначения Фойгта: $x=1$, $y=2$, $z=3$, $yz=zy=4$, $xz=zx=5$, $xy=yx=6$. Величина χ_{36} для KDP принята за единицу. Ее абсолютное значение $\chi_{36}=6\cdot10^{-9}$ эл.-ст. ед.[165]

Кристалл			Коэффициенты восприимчивости для генерации 2-й гармоники:		Литература
наименование и формула	условное обозначение	симметрия	$\lambda=6943$ Å	$\lambda=1{,}06$ мк	
Дигидрофосфат калия, KH_2PO_4	KDP	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=1{,}00$, $\chi_{14}=0{,}95$	$\chi_{36}=1{,}00$	166
			$\chi_{36}=1{,}00$, $\chi_{14}=0{,}86$	$\chi_{14}=1{,}01$	167
			$\chi_{36}=1{,}00$		171, 172
Дидейтерофосфат калия, KD_2PO_4	DKDP	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=1{,}04$, $\chi_{14}=0{,}99$	$\chi_{36}=0{,}92$, $\chi_{14}=0{,}91$	170
			$\chi_{36}=0{,}99$, $\chi_{14}=0{,}85$		167
			$\chi_{36}=0{,}75$		171, 172
Дигидрофосфат рубидия, RbH_2PO_4	RDP	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=1{,}04$		171, 172
Дигидроарсенат калия, KH_2AsO_4	KDA	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=1{,}0$, $\chi_{14}=0{,}86$	$\chi_{36}=1{,}06$, $\chi_{14}=1{,}12$	167, 170
			$\chi_{36}=0{,}70$		171, 172
Дигидроарсенат рубидия, RbH_2AsO_4	RDA	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=0{,}64$		171, 172
Дигидроарсенат цезия, CsH_2AsO_4	CDA	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=0{,}53$		171, 172
Дигидрофосфат аммония, $NH_4H_2PO_4$	ADP	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=0{,}93$, $\chi_{14}=0{,}89$		166, 167
			$\chi_{36}=0{,}99$, $\chi_{14}=0{,}98$		
			$\chi_{36}=1{,}25$, $\chi_{14}=1{,}07$		
			$\chi_{36}=1{,}18$		171, 172
Дидейтерофосфат аммония, $ND_4D_2PO_4$	DADP	$\bar{4}2m$	$\chi_{36}=1{,}10$		171, 172

Продолжение табл. IX

Кристалл: наименование и формула	Кристалл: условное обозначение	Кристалл: симметрия	Коэффициенты восприимчивости для генерации 2-й гармоники: $\lambda = 6943$ Å	Коэффициенты восприимчивости для генерации 2-й гармоники: $\lambda = 1{,}06$ *мк*	Литература
Фосфид галлия, GaP		$\bar{4}3m$		$\chi_{14} = 175$	170
Арсенид галлия, GaAs		$\bar{4}3m$	$\chi_{14} = 490$	$\chi_{14} = 580$	170
Антимонид галлия, GaSb		$\bar{4}3m$	$\chi_{14} = 400$	$\chi_{14} = 1300$	170
Арсенид индия, InAs		$\bar{4}3m$	$\chi_{14} = 340$	$\chi_{14} = 770$	170
Гексаметилентетрамин, $C_6H_{12}N_4$	HMTA	$\bar{4}3m$	$\chi_{14} = 10$		25
Хлорат натрия, $NaClO_3$		23	$\chi_{14} = 1{,}7$		265
Бромат натрия, $NaBrO_3$		23	$\chi_{14} = 0{,}6$		265
Окись цинка, ZnO		6*mm*	$\chi_{24} = 4{,}7$, $\chi_{32} = 4{,}0$, $\chi_{33} = 14{,}3$		170
Сульфид кадмия, CdS		6*mm*	$\chi_{15} = 35$, $\chi_{33} = 32$ $\chi_{33} = 63$		168
Ниобат лития, $LiNbO_3$	ЛН	3*m*	$\chi_{22} = 6{,}3$, $\chi_{31} = 11{,}9$, $\chi_{33} = 83$ (для $\lambda = 1{,}15$ *мк*)		119 173
Танталат лития, $LiTaO_3$	ЛТ	3*m*	$\chi_{22} = 4{,}3$, $\chi_{31} = 2{,}6$, $\chi_{33} = 40$		119 173
Прустит, Ag_3AsS_3		3*m*	$\chi_{22} = 50$, $\chi_{31} = 30$ (для $\lambda = 1{,}152$ *мк*)		250
Дитионат калия, $K_2S_2O_6$		32	$\chi_{11} = 0{,}16$		174
Кварц, SiO_2		32	$\chi_{11} = 0{,}82$		168
Фосфат алюминия, $AlPO_4$		32	$\chi_{11} = 0{,}84$		170
Титанат бария, $BaTiO_3$		4*mm*	$\chi_{15} = 35$, $\chi_{14} = 37$, $\chi_{33} = 14$		168
Гиппуровая кислота, $C_9H_9O_3N$		222	$\chi_{36} = 6$		175
Оксалат аммония, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	OAM	222	$(\chi_{36} + \chi_{25})/2 \approx 1{,}6$		264

Из 24 кристаллов, у которых к настоящему времени измерены коэффициенты тензора оптической нелинейности, наибольшее применение получили кристаллы группы KDP и в последнее время ниобат лития; громадные значения коэффициентов у кубических кристаллов типа $A^{III}B^{V}$ не обеспечивают генерации второй гармоники с большими степенями преобразования из-за отсутствия направления синхронизма и большого поглощения волны гармоники. Последняя причина исключает практическое использование для $\lambda = 6943$ Å также кристаллов сульфида кадмия и титаната бария. Таким образом, остаются для более детального рассмотрения 8 кристаллов типа KDP, ниобат и танталат лития, прустит, гиппуровая кислота и оксалат аммония.

По данным [171, 172] составим сводку характеристик кристаллов группы KDP для случая генерации 2-й гармоники от излучения рубинового лазера с синхронизмом для обыкновенного луча основной частоты и необыкновенного луча гармоники — при комнатной температуре (табл. X).

Таблица X

Некоторые характеристики оптически нелинейных кристаллов группы KDP

Характеристика \ Кристалл	KDP	DKDP	RDP	RDA	ADP	DADP
Угол синхронизма для генерации 2-й гармоники от $\lambda = 6943$ Å по типу *oee* (0^0)	49	52	66	86	48	47
Угловая полуширина направления синхронизма ($\Delta\theta'$)	6	5	11	15	6	5
Когерентная длина в относительных единицах (эксп.)	1,0	1,1	2	2,5	0,89	0,92
Мощность 2-й гармоники в относительных единицах (эксп.)	1	0,4	2,5	1,3	0,88	1,3
Мощность 2-й гармоники в относительных единицах P_2 (расч.) . .	1	0,6	6	3,3	1,1	0,95

По данным [172] дополним табл. X рис. 18, на котором показана зависимость ухода от направления синхронизма при 25° С от температуры для кристаллов группы KDP, и рис. 19, *а* — температурной зависимостью мощности 2-й гармоники по направлению синхронизма для кристалла RDA, а также рис. 19, *б* — относительным выходом 2-й гармоники по

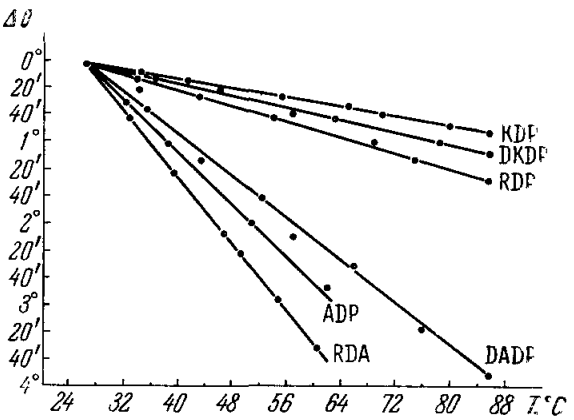


Рис. 18. Температурная зависимость ухода от направления синхронизма (*oee*) для $\lambda = 6943$ Å при 25° С для кристаллов группы KDP.

направлению синхронизма (*oee*) при $\lambda = 6943$ Å для кристаллов RDA при 92° С и кристаллов KDP при 25° С.

Из приведенной совокупности данных следует, что наряду с «классическими» оптически нелинейными кристаллами KDP и ADP практически интересными свойствами обладают RDP и RDA, при комнатной температуре значительно более эффективные, чем KDP, в силу бо́льших когерентных длин и меньшей критичности направления синхронизма. У кристаллов RDA наблюдается весьма выгодная особенность — возникновение синхронизма для 2-й гармоники от $\lambda = 6943$ А по направлению, перпендикулярному к оптической оси при 92 $\pm$ 1° С, за счет температурной подстройки дисперсионных характеристик [176]; это позволяет реализовать весьма

большие когерентные длины из-за отсутствия рассогласования фаз, обусловленного естественным двупреломлением, и существенно повысить коэффициент преобразования. По данным [177] в случае KDP для генерации 2-й гармоники от излучения сине-зеленого аргонового лазера возможно получение 90°-синхронизма при подстройке дисперсионных характеристик электрическим полем при работе вблизи температуры Кюри в параэлектрической фазе. По-видимому, этот прием носит общий характер и может оказаться результативным у всех кристаллов группы KDP, естественно, для конкретных частот в каждом отдельном случае.

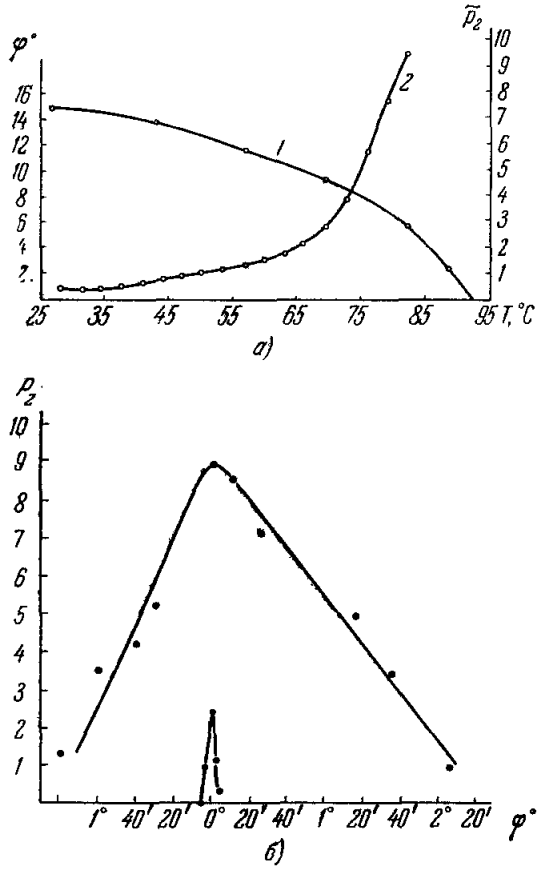


Рис. 19. *а*) Температурная зависимость мощности 2-й гармоники по направлению синхронизма (*oee*) для $\lambda = 6943$ Å для кристаллов RDA: *1*— угол синхронизма, *град*; *2*— мощность 2-й гармоники (усл. ед.). *б*) Относительный выход 2-й гармоники по направлению синхронизма (*oee*) для $\lambda = 6943$ Å для кристаллов RDA при 92° С и кристаллов KDP при 25° С.

Необходимо отметить высокую стойкость кристаллов группы KDP к воздействию импульсной плотности мощности при их использовании в качестве материала для электрооптических затворов ОКГ с модуляцией добротности. По данным [178, 179] кристаллы KDP выдерживают до 200—300 *Мвт/см*², ADP — до 500 *Мвт/см*², а RDP — до 800 *Мвт/см*². При преобразовании излучения 1,06 *мк* коэффициент преобразования в оптимальных условиях при минимальной расходимости пучка и высоком качестве кристалла может достигать 45% [180]. Роль оптической однородности нелинейного кристалла обстоятельно рассмотрена в [181], где показано, что случайные неоднородности в оптической нелинейной среде резко ухудшают преобразование, и обосновано требование к разориентации кристалла относительно оптической оси, не превосходящей 5—10′. Столь жесткие требования в настоящее время эффективно удовлетворяются лишь для кристаллов группы KDP, для которых разработана технология выращивания крупных монокристаллов (размерами до $100 \times 100 \times 400$ *мм*³) оптического качества [131, 262]. Вид кристаллов KDP см. на рис. 20.

Гиппуровая кислота [175] представляет определенный интерес как оптически нелинейный кристалл для видимого и близкого ИК диапазонов (до 1,2 *мк*), обладающий значительным двупреломлением, но из-за ее оптической двуосности (симметрия (222)) у нее осложнено использование 90°-синхронизма. Методика выращивания крупных кристаллов гиппуровой кислоты не разработана. Это же справедливо и для ОАМ.

Прустит [110, 250, 257] является перспективным материалом для очень широкого диапазона длин волн (0,6—20 *мк*), но нуждается в отработке технологии воспроизводимого выращивания оптически однородных монокристаллов, лишь после чего сможет получить широкое применение.

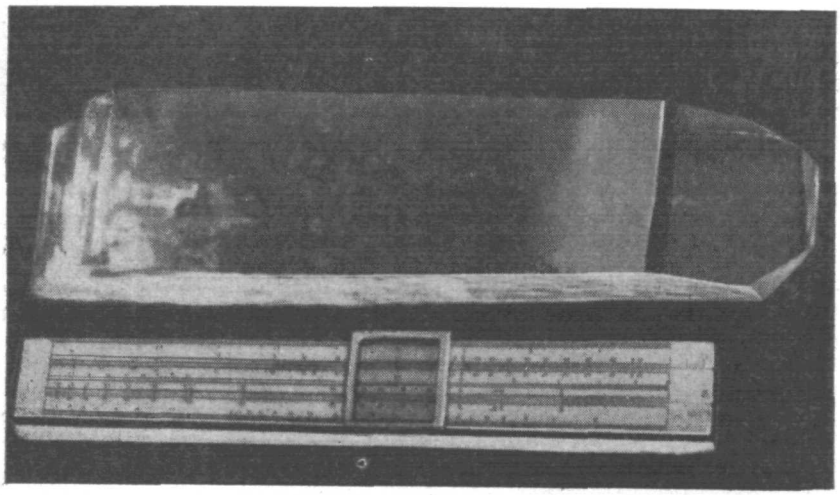


Рис. 20. Монокристалл KDP.

Подлежащим дополнительному выяснению свойством пруститапираргирита является порог их светочувствительности, могущий ограничить их использование при работе со световыми пучками высокой интенсивности.

3.1. Кристаллы ниобата лития и прочие кристаллы

Ниобат лития, несмотря на весьма высокие значения коэффициентов оптической нелинейности, сохраняющиеся вплоть до температуры Кюри (рис. 21), до настоящего времени еще не обладает достаточной оптической однородностью и стойкостью к воздействию импульсной плотности мощности. Так, по данным [182] при воздействии когерентного излучения с длиной волны меньше 1,0 *мк*, а также некогерентного видимого и УФ излучения в кристаллах ЛН возможно возникновение очень медленно релаксирующих флуктуаций показателя преломления, доходящих до $2 \cdot 10^{-4}$. Возможно, что это нежелательное свойство связано с технологией выращивания и отжига кристаллов ЛН [182]. Существенный интерес представляет

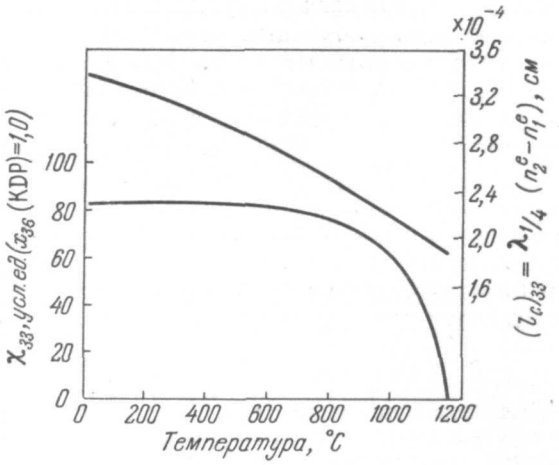


Рис. 21. Температурная зависимость нелинейного коэффициента χ_{33} и когерентной длины $(l_c)_{33}$ для кристаллов ниобата лития [119].

наличие у кристаллов ЛН 90°-синхронизма, наблюдающегося для 1,06 *мк* при 0° С [183].

В работе [235] описан 90°-синхронизм у ЛН для 1,7 *мк* при 74° С и показана возможность преобразования ИК излучения в диапазоне 1,6—2,6 *мк* в видимое при тепловой перестройке синхронизма в интервале температур 0—350° С.

Кристаллы $LiTaO_3$ во многом подобны ЛН, но у них в отдельных случаях не наблюдается изменений рефракции при облучении.

Помимо количественных измерений на оптически совершенных монокристаллах, в литературе приводятся данные по обнаружению второй гармоники от излучения рубинового ОКГ у ряда пьезоэлектрических кристаллов [184], а также при обследовании порошков [185, 186]. Результаты [184, 185] примерно для 50 веществ приведены в обзоре [6]; из данных [186] наибольший интерес представляет обнаружение на порошках выхода второй гармоники, несколько большего, чем у KDP и ADP, у кристаллов йодата и бромата калия (KJO_3 и $KBrO_3$), по-видимому, заслуживающих дальнейшего изучения.

В конце данного раздела представляется уместным упомянуть о весьма обстоятельной работе [187], в которой проведены расчеты направлений синхронизма и величин градиентов рассогласования для наиболее практически важных кристаллов KDP, ADP и ЛН для генерации 2-й гармоники от излучения 11523, 10600, 6943 и 6328 Å для 21 случая для KDP, 23 — для ADP и 3 — для ЛН.

3.2. Оптически нелинейные кристаллы для дальнего ИК диапазона

Появление мощных газовых генераторов в диапазоне 10,6 *мк* обусловило проведение ряда работ по изысканию оптически нелинейных материалов, прозрачных в среднем и дальнем ИК диапазонах. В табл. XI дана сводка опубликованных экспериментальных результатов.

Как следует из табл. XI, относительно наилучшими свойствами в качестве оптически нелинейных ИК материалов характеризуются тригональные монокристаллы селена, теллура и киновари, обладающие направлением синхронизма, обеспечивающим возможность повышения коэффициента преобразования за счет накопления по длине когерентного взаимодействия. По-видимому, значительной перспективностью в этом отношении обладают также одноосные пьезо-пироэлектрические кристаллы прустита-пирагирита. Из-за больших потерь на отражение все перечисленные кристаллы с большими показателями преломления целесообразно применять с просветляющими покрытиями. Значительный интерес представляет получение на кристаллах теллура параметрического усиления в дальней ИК области (на 17,888 *мк*) при накачке 10,6 *мк* [192]. Оптически нелинейные кристаллы, прозрачные в ИК области, могут использоваться также для генерации разностных и суммовых частот [193, 194] аналогично применению в более коротковолновых диапазонах кристаллов KDP и ЛН [195, 196].

Предложен параметрический генератор ИК диапазона на селене [197], позволяющий рассчитывать на результаты, подобные полученным ранее для ближнего ИК и видимого диапазонов [198, 199]. Показана перспективность использования прустита в качестве кристалла-смесителя при ИК приеме методом параметрического повышения частоты сигнала, с преобразованием ее в частоту диапазона наибольшей чувствительности ФЭУ или фотодиодов [253, 267]. В заключение раздела необходимо упомянуть о недавнем открытии [200] в нецентросимметричных полупроводниковых монокристаллах нового вида оптической нелинейности, обусловленного

Таблица XI

Кристаллы, обладающие оптической нелинейностью на 10,6 *мк*

Кристалл		Нелинейные характеристики		Литература
наименование и формула	симметрия	коэффициенты восприимчивости для генерации 2-й гармоники, 10^7 эл.-ст. ед.	когерентная длина (эксп.), *мк*	
Медь хлористая, CuCl	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=0{,}2\pm0{,}1$	$l_c>100$	266
Арсенид галлия, GaAs	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=8{,}8\pm3{,}0$	$l_c=110\pm10$	188–190
Арсенид индия, InAs	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=1{,}0\pm3{,}0$	$l_c=60\pm10$	188, 190
Сульфид цинка, ZnS	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=0{,}73\pm0{,}2$	$l_c=53\pm0{,}5$	188–190
Селенид цинка, ZnSe	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=1{,}87\pm0{,}2$	$l_c=126$ (расч.)	190
Теллурид цинка, ZnTe	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=2{,}2\pm0{,}8$	$l_c=290\pm50$	188, 190
Теллурид кадмия, CdTe	$\bar{4}3m$	$\chi_{14}=4{,}0\pm1{,}5$	$l_c=235$ (расч.)	190
Сульфид цинка, ZnS	$6mm$	$\chi_{33}=0{,}89\pm0{,}3$ $\chi_{31}=0{,}45\pm0{,}15$ $\chi_{15}=1{,}05\pm0{,}3$	$l_{33}=52\pm3$ $l_{31}=51\pm3$ $l_{15}=53\pm3$	199, 190
Сульфид кадмия, CdS	$6mm$	$\chi_{33}=1{,}05\pm0{,}3$ $\chi_{31}=0{,}63\pm0{,}15$ $\chi_{15}=0{,}69\pm0{,}17$	$l_{33}=67\pm7$ $l_{31}=50\pm5$ $l_{15}=73\pm7$	188, 190
Селенид кадмия, CdSe	$6mm$	$\chi_{33}=1{,}3\pm0{,}3$ $\chi_{31}=0{,}68\pm0{,}15$ $\chi_{15}=0{,}74\pm0{,}18$	$l_{33}=120\pm10$ $l_{31}=64\pm6$ $l_{15}=152\pm10$	188, 190
Селен, Se	32	$\chi_{11}=1{,}9\pm1{,}0$	По синхронизму	190, 266
Теллур, Te	32	$\chi_{11}=127\pm20$	То же	191, 266
Киноварь, HgS	32	$\chi_{11}=1{,}5\pm0{,}3$	» »	266

электронами зоны проводимости; полученные предварительные результаты указывают на расширение возможностей параметрического преобразования из-за легкости управления электронами проводимости с помощью внешних электрических или магнитных полей.

Необходимо отметить появление первых сообщений, указывающих на возможность согласования фаз при генерации гармоник за счет использования дисперсии оптического вращения [236]. В этом отношении заслуживают исследования оптически активные кристаллы кварца, калий-литий-сульфата, хлората натрия, германо- и титаносилленита и большого числа оптически активных органических и комплексных соединений, у которых возможно изменение дисперсии вращения за счет программного модифицирования типовой структуры.

Следующим направлением, в котором отмечены обнадеживающие экспериментальные результаты, является показ генерации второй гармоники излучения импульсного рубинового лазера в механически текстурированных пленках жидких кристаллов холестерил-2(2-этоксиэтокси)-этилкарбоната [237, 268]. Выход 2-й гармоники был на порядок выше, чем у кварца при большей ширине направления синхронизма. По-видимому, целесообразен как просмотр известных жидких кристаллов (см., например, [238]), так и, быть может, синтез новых.

Значительный интерес представляет также предсказание эффективной генерации гармоник в поглощающих средах [201], согласно которому

в специальных матричных средах, содержащих добавки парамагнитных редкоземельных ионов, вероятны коэффициенты оптической нелинейности χ_{ijk}, в 10^3 раз превышающие χ_{36} KDP при коэффициентах поглощения на рабочих частотах менее 1 *см*$^{-1}$. Подтверждение прогноза [201] позволило бы получить эффективное преобразование при малых уровнях мощности накачки, с небольшими кристаллами и при менее критичных условиях согласования фаз.

4. МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Несмотря на значительную изученность магнитооптических явлений, до сравнительно недавнего времени превосходящую изученность электрооптических эффектов, построение технических устройств для нужд квантовой электроники на основе магнитооптических кристаллов пока еще не вошло в инженерную практику.

Причиной являются непрозрачность в интересующем нас диапазоне веществ, обладающих большим фарадеевским вращением, и довольно высокая магнитооптическая «жесткость» крайне ограниченного числа прозрачных кристаллов, обладающих необходимыми для практики значениями постоянных Верде.

Относительно наилучшими характеристиками обладают трехбромистый хром [202,203], окись европия и сульфид европия — EuO и EuS [204]. Им уступают иттриево-железный гранат [205] и иттриево-галлиево-железный гранат [206]. В последнее время появились данные, указывающие на целесообразность проверки в магнитооптических устройствах прозрачных ферримагнитных кристаллов $RbNiF_3$ [207] и $Na_5Fe_3F_{14}$ [208], обладающих температурами Кюри соответственно 128° и 193° С. По данным [209] у $RbNiF_3$ при 4,2° К в поле насыщения 5 *кэ* достигается вращение 300 *град/см* для $\lambda = 0{,}55$ *мк*. Эти кристаллы прозрачны от 0,4 до 11 *мк*. Структурным аналогом $RbNiF_3$ является новый ферримагнетик $TlNiF_3$ [239] с $T_N = 150°$ К.

В [210] описан оптический вентиль на основе эффекта Фарадея, при разработке которого использованы диамагнитные свинцово-цериевые стекла, парамагнитные цериево- и тербиево-фосфатные стекла, а также тербиево-алюминиевый гранат. Максимальная величина постоянной Верде (у последнего материала) составила около 1 *мин/см·гс*. Данные по магнитооптическим свойствам новых прозрачных соединений европия-ортосиликата, фторида и селенида приведены в [211].

5. ДВУПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ НОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ОПТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Задачи построения работающих в оптическом диапазоне систем различного целевого назначения потребовали создания целого ряда новых оптических элементов, в частности ЧМ—АМ преобразователей [212,213], оптических дискриминаторов и ответвителей [214], вентилей [215], демодуляторов и переключателей [216], узкополосных фильтров, в том числе с высокоскоростной перестройкой полосы пропускания [217-220], всевозможных устройств для отклонения светового пучка — дефлекторов и девиаторов [221-227], модуляторов с группированием световых пучков [228] и многих других.

За последние годы появилась серия теоретических публикаций [229а-в, 230], основной идеей которых было использование для достижения поставленных целей различных оптических схем, в том или ином виде применяющих двупреломляющие кристаллы. В качестве таковых в литературе были упомянуты только классические материалы линейной оптики — кальцит и кварц. При этом часто подчеркивалась невозможность осуществления оптимальных инженерных решений из-за отсутствия природных кристаллов необходимых качеств и размеров.

Часть трудностей может быть преодолена при использовании естественного двупреломления кристаллов ADP и KDP, примененных, например, при разработке узкополосных интерференционно-поляризационных фильтров [217-220]. Однако для целого ряда случаев оптические характеристики KDP и ADP недостаточны. В качестве одного из возможных путей решения автором настоящего обзора была предложена [231, 232, 269] программа

выяснения возможности использования для построения пассивных элементов схем оптической электроники ряда искусственно выращиваемых двупреломляющих кристаллов.

Рассмотрим табл. XII, в которой сопоставлены величины расчетных толщин наибольших пластин в фильтрах типа Лиó для линии H_α с полосой пропускания 1 Å для ряда перспективных монокристаллов.

Таблица XII

Двупреломляющиеся фильтры типа Лиó для линии H_α с полосой пропускания 1 Å

Кристалл	Толщина наибольшей пластины, см	Двупреломление	Кристалл	Толщина наибольшей пластины, см	Двупреломление
Кварц	23,84	0,009	Оксалат аммония	1,40	0,155
KDP	5,24	0,041	Кальцит	1,268	0,172
ADP	4,78	0,045	Нитрат калия	1,268	0,172
Ниобат лития	2,39	0,09	Гуанидинйодид	1,10	0,96
Триглицинсульфат	2,15	0,100	Нитрат натрия	0,86	0,251
Матлокит . . .	1,55	0,139	Рутил	0,75	0,287
			Каломель . . .	0,31	0,683

Имеющиеся данные позволяют расположить перечисленные кристаллы по некоторым практически важным характеристикам в порядке относительного убывания рассматриваемого свойства в следующие ряды:

1. По величине двупреломления: каломель, рутил, нитрат натрия и т. д. (в обратном порядке табл. XII).
2. По освоенности технологии выращивания крупных оптически однородных кристаллов: ADP, KDP, ТГС, нитрат натрия, кварц, ЛН, рутил, ОАМ.
3. По твердости и оптической обрабатываемости: кварц, ЛН, рутил, кальцит, матлокит, KDP, ADP, ТГС, ОАМ, нитрат натрия.
4. По вероятности отработки технологии получения монокристаллов оптического качества (для еще не изученных в этом плане веществ): ОАМ, нитрат калия, ЛН, гуанидинйодид, рутил, матлокит, каломель.
5. По нерастворимости в воде и диапазону температурной устойчивости: кварц, рутил, ЛН, кальцит, каломель, матлокит, нитрат калия, нитрат натрия, KDP, ОАМ, гуанидинйодид, ТГС, ADP.

В ИК диапазоне возможно использование кристаллов прустита-пирагирита, матлокита, тригональных селена, теллура и киновари.

Понятно, что рассмотренный выше список монокристаллов, потенциально применимых для изготовления двупреломляющих элементов оптической электроники, не является сколько-нибудь исчерпывающим. Целью его составления было прежде всего привлечение внимания к новому кругу материалов, подлежащих обстоятельному изучению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный в обзоре материал свидетельствует о больших возможностях, открываемых перед нелинейной оптикой свойствами уже изученных кристаллов с нелинейной поляризацией. Полученные при изучении изоморфных рядов фосфатов-арсенатов, перовскитов, ильменитов закономерности позволяют глубже выявить обусловленность оптически нелинейных свойств кристаллохимическими особенностями структуры и создают более надежную базу для прогнозных поисковых работ. Эти успехи стали возможными, несмотря на отставание в разработке строгой микроскопической теории оптически нелинейных явлений, до сего времени

не позволяющей проводить надежные количественные расчеты. В свою очередь разработка феноменологической термодинамической теории позволяет с единой точки зрения рассмотреть накопившиеся факты (см. [90, 164, 233, 249]) и способствует их более строгой оценке.

Необходимо особо отметить установленную рациональность использования лабилизации решетки сегнетоэлектрических монокристаллов в параэлектрической фазе вблизи фазового перехода для создания высокоэффективных приборов УЛП с малым потреблением мощности (например, у кристаллов KDP при — 151° С для 100%-ной модуляции необходима мощность в 10^5 раз меньшая, чем при +25° С).

Имеющиеся кристаллы типа KDP обеспечивают возможность работы до 2000 Å, кристаллы типа Se и Te перекрывают диапазон до 20 *мк*, однако необходима дальнейшая работа по изысканию новых рабочих тел с лучшими технологическими и эксплуатационными характеристиками, чем рассмотренные в настоящем обзоре.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, Микроструктура света, М., Изд-во АН СССР, 1950.
2. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, М., Изд. ВИНИТИ, 1964.
3. Н. Бломберген, Нелинейная оптика, русский перевод с дополнениями, М., «Мир», 1966.
4. P. S. Pershan, Phys. Rev. **130** (3), 919 (1963).
5. P. A. Franken, J. F. Ward, Rev. Mod. Phys. **35** (1), 23 (1963).
6. В. С. Суворов, А. С. Сонин, Кристаллография **11** (5), 832 (1966).
7. И. С. Желудев, УФН 88 (2), 253 (1966).
8. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, УФН 88 (3), 439 (1966).
9. I. P. Kaminov, E. H. Turner, Appl. Optics **5** (10), 1612 (1966).
10. R. W. Minck, R. W. Terhune, C. C. Wang, Appl. Optics **5** (10), 1595 (1966).
11. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen... Neue Serie, Gr. III, Bd. 1; R. Bechmann, R. F. S. Hearmon, Elastische, piezoelektrische, piezooptische und elektrooptische Konstanten von Kristallen. Springer Verlag, 1966.
12. F. Pockels, Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig, 1906.
13. Дж. Най, Физические свойства кристаллов, М., ИЛ, 1960.
14. D. A. Kleinman, Phys. Rev. **128** (4), 1761 (1962).
15. J. A. Giordmaine, Phys. Rev. **138** (6A7), 1599 (1965).

15a. J. A. Giordmaine, P. A. Rentzepis, IEEE J. Quant. Electron **2**, 32 (1966).

16. J. D. H. Donnay, G. Donnay, Crystal Data, 2d ed., 1963.
17. И. С. Рез, Кристаллография 5 (1), 63 (1960).
18. И. С. Рез, Вопросы радиоэлектроники, сер. III (4), 60 (1960).
19. И. С. Рез, Пьезотехника, М., 1961.
20. I. S. Rez, Československ. Časop. Fys. **13** (1), 31 (1963).
21. И. С. Рез, Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов, изд. МДНТП, вып. II, 3 (1966).
22. K. E. Rieckhoff, W. L. Peticolas, Science **147**, 610 (1965).
23. J. F. Ward, P. A. Franken, Phys. Rev. **133** (1), 183 (1964).
24. G. H. Hellmeier, Appl. Optics **3** (11), 1281 (1964).
25. G. H. Hellmeier, N. Ockman, R. Braunstein, D. A. Kramer, Appl. Phys. Letts **5** (11), 229 (1964).
26. F. Sterzer, D. Blattner, S. Miniter, J. Opt. Soc. Amer. **54** (1), 61 (1964).
27. C. D. West, J. Opt. Soc. Amer. **43** (4), 335 (1953).
28. Л. М. Беляев, Г. Ф. Доброжанский, Ю. В. Шалдин, Ю. В. Писаревский, И. С. Чернышев, ФТТ **6** (12), 3727 (1964).
29. S. Namba, J. Opt., Soc. Amer. **51** (1), 76 (1961).
30. J. M. Ley, Electronic. Letts. **2** (10), 394 (1966).
31. R. W. McQuaid, Proc. IRE **50** (12), 2484 (1962).
32. R. W. McQuaid, Proc. IEEE **51** (3), 539 (1963).
33. И. И. Адрианова, Г. В. Дрейзен, К. К. Дубенский, Ю. В. Попов, В. А. Соколов, Оптика и спектроскопия **19** (1), 142 (1961).
34. T. R. Sliker, J. M. Jost, J. Opt. Soc. Amer. **56** (1), 130 (1966).
35. L. Ho, C. F. Buhrer, Appl. Opt. **2** (6), 647 (1963).

36. E. H. Turner, I. P. Kaminow, J. Opt. Soc. Amer. **53** (4), 523 (1963).
37. W. L. Walters, J. Appl. Phys. **37** (2), 916 (1966).
38. A. Yariv, C. A. Mead, J. V. Parner, IEEE, J. Quant. Electron **2** (8), 243 (1966).
39. R. Nitsche, J. Appl. Phys. **36** (8), 2358 (1965).
40. Ю. В. Шалдин, О. К. Мельников, В. В. Набатов, Ю. В. Писаревский, Кристаллография **10** (4), 574 (1965).
41. R. W. C. McQuaid, Appl. Opt. **2** (3), 320 (1963).
42. Л. М. Беляев, О. Г. Влох, А. Б. Гильварг, Г. Ф. Добржанский, С. Б. Нетесов, В. А. Шамбуров, Л. А. Шувалов, Кристаллография **8**, 482 (1963).
43. G. H. Hellmeier, N. Ockman, R. Braunstein, D. Kramer, Appl. Phys. Letts **5** (11), 229 (1964).
44. G. H. Hellmeier, Appl. Opt. **3** (11), 128 (1964).
45. G. E. Gottlieb, J. Electrochem. Soc. **112** (9), 903 (1965).
46. C. F. Buhrer, L. Ho, J. Zucker, Appl. Opt. **3** (4), 517 (1964).
47. M. Vassell, E. M. Conwell, Phys. Rev. **140** (6A), A2110 (1965).
48. C. F. Buhrer, L. Ho, Appl. Opt. **3** (2), 314 (1964).
49. P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman, Appl. Opt. **5** (10), 1688 (1965).
50. J. Warner, D. S. Robertson, H. T. Parfit, Phys. Letts **19**, 479 (1965).
51. C. F. Buhrer, Appl. Opt. **4** (5), 545 (1965).
52. D. J. A. Gainon, J. Opt. Soc. Amer. **54** (2), 270 (1964).
53. T. R. Sliker, J. Opt. Soc. Amer. **54** (11), 1348 (1964).
54. P. V. Lenzo, E. G. Spencer, K. Nassau, J. Opt. Soc. Amer. **56** (5), 633 (1966).
55. E. H. Turner, Appl. Phys. Letts **8** (11), 303 (1966).
56. E. Bernal, G. D. Chen, T. C. Lee, Phys. Letts **21** (3), 259 (1966).
57. А. С. Василевская, И. С. Рез, Т. А. Регульская, А. С. Сонин, Изв. АН СССР, сер. физ., **31** (7), 1159 (1967).
58. E. H. Turner, E. G. Spencer, A. A. Ballman, Appl. Phys. Letts **8** (4), 81 (1966).
59. У. Кэди, Пьезоэлектричество и его практические применения, М., ИЛ, 1949, стр. 661.
60. D. D. Eden, G. H. Thiess, Appl. Opt. **2** (87), 868 (1963).
61. R. Carpenter, J. Opt. Soc. Amer. **40** (4), 225 (1950).
62. I. H. Ott, T. R. Sliker, J. Opt. Soc. Amer. **54** (12), 1442 (1964).
63. P. Mokry, Czechoslov. J. Phys. **2**, 145 (1953).
64. Ф. М. Алемайкин, В. И. Зайцева, Уч. зап. Мордовского ун-та (8), 179 (1960).
65. О. Г. Влох, Вест. Львовск. ун-та, сер. физ., вып. 1, 129 (1962).
66. А. С. Попова, Л. Б. Рипс, Кристаллография **10** (3), 425 (1965).
67. А. С. Василевская, Кристаллография **11** (5), 755 (1966).
68. B. H. Billings, Optics in Metrology, N.Y., 1960, стр. 119.
69. T. R. Sliker, S. R. Burlage, J. Appl. Phys. **34** (7), 1837 (1963).
70. M. Beck, H. Gränicher, Helv. Phys. Acta **23**, 522 (1950).
71. B. Zwicker, P. Scherrer, Helv. Phys. Acta **17**, 346 (1944).
72. А. С. Василевская, С. С. Горбач, М. Ф. Колдобская, Л. И. Кузнецова, Л. Г. Ломова, Т. А. Регульская, И. С. Рез, Ю. П. Собесский, А. С. Сонин, В. С. Суворов, Кристаллография **12** (2), 361 (1967).
73. А. С. Василевская, М. Ф. Колдобская, Л. Г. Ломова, В. П. Попова, Т. А. Регульская, И. С. Рез, Ю. П. Собесский, А. С. Сонин, В. С. Суворов, Кристаллография **12** (3), 447 (1967).
74. А. С. Василевская, И. С. Рез, А. С. Сонин, ФТТ **9** (4), 1260 (1967).
75. А. С. Василевская, Е. Н. Волкова, В. А. Копцик, Л. П. Рашкович, Т. А. Регульская, И. С. Рез, А. С. Сонин, В. С. Суворов, Кристаллография **12** (4), 518 (1967).
76. А. С. Василевская, А. С. Сонин, ФТТ **8** (11), 3434 (1966).
77. A. R. Johnston, Appl. Phys. Letts **7** (7), 195 (1965).
78. A. R. Johnston, J. M. Weingart, J. Opt. Soc. Amer. **55** (7), 828 (1965).
79. I. P. Kaminow, Appl. Phys. Letts **7** (5), 123 (1965).
80. I. P. Kaminow, Appl. Phys. Letts **8** (2), 54 (1966).
81. I. P. Kaminow, Appl. Phys. Letts **8** (11), 305 (1966).
82. А. С. Сонин, В. Э. Перфилова, Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов, вып. 2, стр. 90, М., изд. МДНТП (1966).
83. О. Г. Влох, И. С. Желудев, В. А. Шамбуров, Кристаллография **8** (1), 51 (1963).
84. F. Pockels, Abhandl. ges. Wiss., Göttingen **39**, 1 (1894).

85. А. Т. Анистратов, А. А. Фотченков, К. С. Александров, Изв. АН СССР, сер. физ., 29 (6), 973 (1965).
86. А. И. Анистратов, Кристаллография 11 (5), 823 (1966).
87. C. H. Holmes, E. G. Spencer, A. A. Ballman, P. V. Lenzo, Appl. Opt. 4 (5), 551 (1965).
88. А. С. Сонин, В. Э. Перфилова, А. С. Василевская, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 969 (1965).
89. А. С. Василевская, А. С. Сонин, И. А. Слепков, Кристаллография 11 (5), 749 (1966).
90. А. С. Василевская, А. С. Сонин, Кристаллография 12 (2), 297 (1967).
91. А. С. Василевская, В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31 (7), 1132 (1967).
92. А. С. Сонин, А. С. Василевская, Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов, вып. 2, стр. 88, М., изд. МДНТП, 1966.
93. C. F. Buhrer, L. K. Bloom, D. H. Baird, Appl. Opt. 2 (8), 839 (1963).
94. C. F. Buhrer, D. H. Baird, E. M. Conwell, Appl. Phys. Lett. 1, 46 (1962).
95. B. Perner, J. Jindra, Chem. Prümysl 15 (9), 560 (1965).
96. J. Jindra, B. Perner, VII Intern. Congr. Cryst., Moscow, Abstr. C IV, 23 (1966).
97. A. Neuhaus, K. Recker, Intern. Congr. Cryst. Growth, Boston, Abstr. V. 1—5 (1966).
98. S. Nikitine, A. Mysyrowicz, J. B. Grun, C. R. 260, 94 (1965).
99. A. Mysyrowicz, R. Heimburger, J. B. Grun, C. R. 263, 1116 (1966).
100. H. Hartmann, Kristall und Technik 1 (1), 27 (1966).
101. E. Kaldis, R. Widmer, J. Phys. Chem. Sol. 26 (12), 1697 (1965).
102. Д. Кюри, Люминесценция кристаллов, М., ИЛ, 1961.
103. Г. Хенни, Электролюминесценция, М., ИЛ, 1964.
104. J. E. Geusic, S. K. Kurtz, T. Y. Nelson, S. H. Wemple, Appl. Phys. Letts 2, 185 (1963).
105. C. K. N. Patel, R. E. Slusher, P. A. Fleury, Phys. Rev. Letts 17 (19), 1011 (1966).
106. G. Menzer, Z. Kristallogr. 78, 136 (1931).
107. A. Durif, C. R. 245, 1151 (1957).
108. A. Durif, C. Varambon, Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. 82, 285 (1959).
109. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 143.
110. И. С. Рез, Изв. АН СССР, сер. физ. 31 (11), 1905 (1967).
111. A. Zemann, J. Zemann, Acta Cristallogr. 10, 409 (1957).
112. G. Gattow, A. Zemann, Z. Anorg. Allg. Chem. 293, 233 (1958).
113. W. C. Schumb, E. S. Rittner, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1055 (1943).
114. Е. И. Сперанская, И. С. Рез, Л. В. Козлова, В. М. Скориков, В. Н. Славов, Изв. АН СССР, Неорган. матем., 1 (2), 232 (1965).
115. E. G. Spencer, P. V. Lenzo, A. A. Ballman, Appl. Phys. Lett. 9 (8), 291 (1966).
116. И. С. Рез, Е. И. Сперанская, А. И. Сафонов, Г. М. Сафонов, Ю. А. Буслаев, Е. Я. Роде, Авт. свидет. СССР 173421 от 21.07.1965.
117. С. А. Федулов, З. И. Шапиро, П. Б. Ладыженский, Кристаллография 10 (2), 268 (1965).
118. Л. М. Гусева, В. П. Клюев, И. С. Рез, С. А. Федулов, З. И. Татаров Изв. АН СССР, сер. физ., 31 (7), 1161 (1967).
119. R. C. Miller, A. Savage, Proc. Intern. Meesing on Ferroelectricity, Prague, v. 1, p. 405 (1966).
120. M. V. Hobden, J. Warner, Phys. Letts 22 (3), 243 (1966).
121. G. A. Smolenskii, N. N. Krainik, N. P. Khuchua, V.V Zhdanova, I. E. Mylnikova, Phys. Stat. Sol. 13, 309 (1966).
122. J. E. Geusic, S. K. Kurtz, L. G. van Uitert, S. H. Wemple, Appl. Phys. Letts 4, 141 (1964).
123. О. Г. Влох, Изв. АН СССР, сер. физ., 31 (1967).
124. E. G. Spencer, P. V. Lenzo, K. Nassau, IEEE J. Quant. Electron. 2 (3), 69 (1966).
125. Z. I. Shapiro, S. A. Fedulov, L. G. Rigerman, Y. N. Venevtsev, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, v. 1, p. 277 (1966).
126. G. D. Boyd, R. C. Miller, K. Nassau, W. L. Bond, A. Savage, Appl. Phys. Letts 5, 234 (1964).
127. G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smitt, A. A. Ballman, I. I. Levinstein, K. Nassau, Appl. Phys. Letts 9 (1), 72 (1966).

128. Л. М. Гусева, И. С. Рез, А. П. Любимов, Доклады межвузовской конференции по применению диэлектриков в электронной технике, Киев (1967).
129. S. Kemmler, Z. Allgem. Anorg. Chemie 338 (1), 2 (9) (1965).
130. A. W. Dixon, A. N. Chester, Appl. Phys. Letts 9 (5), 190 (1966).
131. И. С. Рез, М. Ф. Колдобская, Л. И. Кузнецова, В. П. Попова, С. Л. Бунин, Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов, вып. 2, стр. 68, М., изд. МДНТП, 1966.
132. И. С. Рез, Ю. С. Гордеев, Я. С. Голуб, М. Н. Вишневский, Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов, вып. 2, стр. 81, М., изд. МДНТП, 1966.
133. F. Zernicke, Jr., J. Opt. Soc. Amer. 54 (107), 1215 (1964).
134. M. Yamazaki, T. Ogawa, J. Opt. Soc. Amer. 56 (10), 1407 (1966).
135. В. Н. Вишневский, И. В. Стефанский, *Оптика и спектроскопия* 20 (2), 357 (1966).
136. И. С. Рез, В. И. Пахомов, Г. Б. Сильницкая, П. М. Федоров, Изв. АН СССР, сер. физ., 31 (7), 1082 (1967).
137. L. Helmholtz, J. Amer. Chem. Soc. 64, 354 (1942).
138. A. Ferrari, M. Nardelli, M. Cinge, Gazz, Chim. Ital. 86, 1174 (1956).
139. Физическая акустика, т. 1А, М., «Мир», 1966, стр. 219.
140. А. С. Сонин, А. С. Василевская, Б. А. Струков, ФТТ 8 (11), 3436 (1966).
141. R. Kern, J. Phys. Chem. Sol. 23, 249 (1962).
142. А. А. Греков, В. А. Ляховицкая, А. И. Родин, В. М. Фридкин, ДАН СССР 169 (4), 810 (1966).
143. А. А. Греков, В. А. Ляховицкая, А. И. Родин, В. М. Фридкин, ФТТ 8 (10), 3092 (1966).
143а. В. М. Фридкин, Е. И. Герзанич, И. И. Грошик, В. А. Ляховицкая, Письма ЖЭТФ 4 (6), 201 (1966).
144. D. Berlincourt, H. Jaffe, W. Merz, R. Nitsche, Appl. Phys. Letts 4 (3), 61 (1964).
145. K. Namano, T. Nakamura, I. Ishibashi, J. Phys. Soc. Japan 20 (10), 1886 (1965).
146. L. D. Kislovsky, L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov, E. K. Galanov, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, v. 1, p. 205 (1966).
147. Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, Кристаллография 11 (4), 614 (1966).
148. Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, Кристаллография 11 (5), 760 (1966).
149. А. А. Филимонов, Л. Г. Ломова, В. С. Суворов, В. И. Пахомов, А. С. Сонин, Кристаллография 10 (2), 255 (1965).
150. Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, Тезисы докладов Днепропетровской конференции по сегнетоэлектричеству, стр. 62, Днепропетровск, 1966.
151. F. S. Chen, J. E. Geusic, S. K. Kurtz, J. G. Skinner, S. H. Wemple, J. Appl. Phys. 37 (1), 388 (1966).
152. C. J. Johnson, Appl. Phys. Letts 7, 221 (1966).
153. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, ФТТ 8 (1), 107 (1966).
154. R. A. Soref, D. H. Mahon, Electronics 38 (24), 56 (1965).
155. S. K. Kurtz, Bell System Tech. J. 45 (8), 1209 (1966).
156. L. E. Cross, D. Chakravarty, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, 1, p. 394 (1966).
157. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Кристаллография 10 (3), 427 (1965).
158. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Л. Г. Ломова, Кристаллография 10 (5), 701 (1965).
159. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31 (7), 1136 (1967).
160. Л. Н. Овандер, УФН 86 (1), 1 (1965).
161. J. F. Ward, Rev. Mod. Phys. 37 (1), 1 (1965.)
162. Л. М. Генкин, В. М. Файн, Э. Г. Ящин, ФТТ 8 (11), 3310 (1966).
163. C. G. B. Barret, F. N. Robinson, IEEE J. Quant. Electron. 2 (8), 328 (1966).
164. А. С. Сонин, Кристаллография 12 (1967).
165. A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, Phys. Rev. Letts 11, 14 (1963).
166. R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, Phys. Rev. Letts 11 (146) (1963).
167. J. P. Van der Ziel, N. Blombergen, Phys. Rev. 135, A1662 (1964).
168. R. C. Miller, Phys. Rev. 131, 95 (1963); 134 A1313 (1964).
169. R. A. Soref, H. W. Moos, J Appl. Phys. 35, 2152 (1964).
170. N. Pershan, Progress in Optics, v. 5, p. 134 (1966).
171. И. С. Рез, А. С. Сонин, А. С. Василевская, В. С. Суворов, Л. Г. Ломова, Методы получения и исследования сегнето- и пьезоматериалов, вып. 2, стр. 73, М., изд. МДНТП, 1966.

172. В. С. Суворов, А. С. Сонин, И. С. Рез, ЖЭТФ 53 (7), 49 (1967).
173. R. C. Miller, A. Savage, Appl. Phys. Letts 9 (4), 169 (1966).
174. M. V. Hobden, D. S. Roberston, P. H. Davies, K. F. Hulme, I. Warner, J. Midwinter, Phys. Letts 22 (1), 65 (1966).
175. Р. Ю. Орлов, Кристаллография 11 (3), 463 (1966).
176. В. С. Суворов, А. А. Филимонов, ФТТ 9 (7), 2131 (1967).
177. N. I. Adams III, J. J. Barret, IEEE J. Quant. Electron. 2 (9), 430 (1966).
178. В. Д. Волосов, Е. В. Нилов, Оптика и спектроскопия 21 (6), 715 (1966).
179. Е. В. Нилов, И. Л. Ячнев, Оптико-механ. пром. (1967).
180. М. П. Ванюков, В. Д. Волосов, Труды II Всес. симпоз. по нелинейной оптике, СО АН СССР, Новосибирск, 1967.
181. В. И. Беспалов, Изв. вузов, Радиофизика 9 (6), 1116 (1966).
182. A. Ashkin, G. D. Bond, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, K. K. Nassau, Appl. Phys. Letts 9 (1), 72 (1966).
183. R. C. Miller, G. D. Boyd, A. Savage, Appl. Phys. Letts 6 (4), 77 (1965).
184. A. Savage, R. C. Miller, Appl. Opt. 1, 661 (1962).
185. K. E. Rieckhoff, W. L. Peticolas, Science 147, 610 (1965).
186. А. А. Филимонов, В. С. Суворов, ФТТ 10 (1967).
187. H. P. Weber, E. Mathieu, K. P. Meyer, J. Appl. Phys. 37, 3584 (1966).
188. P. D. Maker, R. W. Terhune, M. Nisenoff, C. M. Savage, Phys. Rev. Letts 8 (21) (1962).
189. G. D. Boyd, C. K. N. Patel, Appl. Phys. Letts 8 (12), 313 (1966).
190. C. K. N. Patel, Phys. Rev. Letts 16 (14), 613 (1966).
191. C. K. N. Patel, Phys. Rev. Letts 15, 1027 (1965).
192. C. K. N. Patel, Appl. Phys. Letts 9 (9), 332 (1966).
193. M. D. Martin, E. J. Thomas, IEEE, J. Quant. Electron. 2 (8), 196 (1966).
194. F. Zernicke, Jr., IEEE, J. Quant. Electron. 2 (4), 15 (1965).
195. С. А. Ахманов, В. Г. Дмитриев, В. П. Моденов, Радиотехника и электроника 10 (4), 649 (1965).
196. Ю. А. Гольдин, В. Г. Дмитриев, В. К. Тарасов, Н. В. Шкунов, Письма ЖЭТФ 4 (11), 441 (1966).
197. S. E. Harris, Appl. Phys. Letts 9 (3), 114 (1966).
198. С. А. Ахманов, А. И. Ковригин, В. А. Колосов, В. С. Пискарская, В. В. Фадеев, Р. В. Хохлов, Письма ЖЭТФ 3 (9), 372 (1966).
199. J. A. Giordmaine, R. C. Miller, Appl. Phys. Letts 9 (8), 298 (1966).
200. C. K. N. Patel, R. E. Slusher, P. A. Fleury, Phys. Rev. Letts 17 (19), 1011 (1966).
201. J. Ducuing, C. S. Naiman, I. Schwartz, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. II, 11 (2) (1966).
202. J. F. Dillon, H. Kaminer, J. P. Remeika, J. Appl. Phys. 34, 1240 (1963).
203. J. T. Hanlock, J. F. Dillon, J. Appl. Phys. 36, 1269 (1965).
204. J. H. Greiner, G. I. Fan, Appl. Phys. Letts 9 (1), 27 (1966).
205. М. В. Четкин, В. С. Соломатин, ФТТ 8 (11), 3388 (1966).
206. L. K. Anderson, J. Appl. Phys. 34, 1230 (1963).
207. Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, П. П. Сырников, А. В. Шерман, ФТТ 8 (10), 2965 (1966).
208. R. C. Linares, J. Appl. Phys. 37 (5), 2195 (1966).
209. Р. В. Пискарев, И. Г. Синий, Г. А. Смоленский, Письма ЖЭТФ 5 (3), 96 (1967).
210. А. Л. Микаэлян, М. М. Коблова, И. М. Меликова, Е. В. Овчинникова, К. Я. Туркина, Радиотехника и электроника 11 (12), 2240 (1966).
211. J. C. Suits, B. E. Argyle, M. I. Preiser, J. Appl. Phys. 37 (3), 1391 (1966).
212. S. E. Harris, Appl. Phys. Letts 2 (3), 47 (1963).
213. S. E. Harris, Proc. IEEE 52 (7), 823 (1964).
214. I. P. Kaminov, Appl. Opt. 3 (4), 507 (1964).
215. J. L. Wentz, Proc. IEEE 54 (1), 97 (1966).
216. M. R. Wohlers, K. G. Leib, J. Appl. Phys. 35 (8), 2341 (1964).
217. J. Evans, J. Opt. Soc. Amer. 48, 142 (1958).
218. W. H. Steel, Austral. J. Phys. 14, 201 (1961).
219. I. Šolc, J. Opt. Soc. Amer. 55 (6), 621 (1965).
220. I. Šolc, Cs. Časop. Fys. 16 (2A), 128 (1965).
221. W. Kulcke, A. Kosanke, T. Harris, E. Max, IBM J. Res. Dev. 8 (1), 64 (1964).
222. W. Kulcke, K. Kosanke, E. Max, H. Fleischer, Appl. Phys. Letts 8 (107), 66 (1966).

223. W. Kulcke, K. Kosanke, E. Max, M. Habegger, T. Harris, H. Fleischer, Appl. Opt. 5 (10), 1657 (1966).
224. R. A. Soref, D. A. McMahon, Appl. Opt. 5 (4), 425 (1966).
225. K. Lee, F. Moskowitz, Appl. Opt. 3 (11), 1305 (1964).
226. M. Habegger, T. Harris, J. Lipp, Appl. Opt. 5 (9), 1403 (1966).
227. V. J. Fowler, J. Schlafer, Appl. Opt. 5 (10), 1675 (1966).
228. C. F. Buhrer, Proc. IEEE. 51 (8), 1151 (1963).
229а. S. E. Harris, E. O. Ammann, J. C. Chang, J. Opt. Soc. Amer. 54 (10), 1267 (1964).
229б. E. O. Ammann, J. Opt. Soc. Amer. 56 (7), 943 (1966).
229в. E. O. Ammann, J. Opt. Soc. Amer. 56 (7), 943 (1966).
230. Hj. Gülzow, Experiment. Techn. Phys. 13 (5), 319 (1965).
231. И. С. Рез, Тезисы докладов 4-го Всесоюзного совещания по сегнетоэлектричеству, стр. 70, изд. РГУ, Ростов н/Дону (1964).
232. И. С. Рез, Методы получения и исследования пьезо- и сегнетоматериалов, вып. 2, стр. 3, М., Изд. МДНТП (1966).
233. А. С. Сонин, Кристаллография 12 (1967).
234. M. C. Teich, T. Kaplan, IEEE J. Quant. Electron. 2 (10), 702 (1966).
235. I. E. Midwinter, J. Warner, Bull. Amer. Phys. Soc., ser. 11, 12 (1), EJ13 (1967).
236. H. Rabin, P. Bey, Bull. Amer. Phys. Soc., ser. 11, 12 (1) EJ15 (1967); Phys. Rev. 156 (3), 1010 (1967).
237. I. Freund, P. Rentzepis, Bull. Amer. Phys. Soc., ser. 11, 12 (1), EJ5 (1967).
238. М. Г. Чистяков, Жидкие кристаллы, М., «Наука», 1966.
239. K. Kohn, R. Fukuda. J. Phys. Soc. Japan, 22 (1), 333 (1967).
240. W. A. Bonner, E. F. Dearborn, J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. G. Van Uitert, Appl. Phys. Letts 10 (5), 163 (1967).
241. Г. А. Смоленский, Н. Н. Крайник, А. А. Бережной, И. Е. Мыльникова, ФТТ 9 (1967).
242. А. А. Бережной, В. Н. Бухман, А. Т. Кудинов, И. Е. Мыльникова, ФТТ 9 (1967).
243. Ю. В. Шалдин, Диссертация, М., МИСиС, 1967.
244. Б. Н. Литвин, Ю. В. Шалдин, И. Н. Питовранова, Кристаллография 12 (1967).
245. А. С. Василевская, А. С. Сонин, Кристаллография 12 (1967).
246. P. V. Lenzo, E. G. Spencer, A. A. Ballman, J. E. E. E. J. Quant. Electronics 3 (6), 259 (1967).
247. А. С. Сонин, А. С. Василевская, М. П. Калитина, ФТТ 9 (1967).
248. А. С. Василевская, Л. И. Кузнецова, И. С. Рез, А. С. Сонин, ФТТ 9 (1967).
249. F. N. H. Robinson, Bell Syst. Techn. J. 46 (5), 913 (1967).
250. K. F. Hulme, O. Jones, P. H. Davies, M. V. Hobden, Appl. Phys. Letts 10 (4), 133 (1967).
251. R. T. Denton, F. S. Chen, A. A. Ballman, J. Appl. Phys. 38 (4), 1611 (1967).
252. J. Laizerowicz, M. Vallade, C. R. 264 (26), B1819 (1967).
253. F. M. Johnson, J. A. Duardo, Laser Focus 3 (11), 31 (1967).
254. A. S. Wasilewskaja, J. G. Ganejew, J. S. Rez, A. S. Sonin, Krist. u. Techn. 2 (1967).
255. O. M. Stafsudd, F. A. Haak, K. Radisavlijevic, Appl. Opt. 6 (7), 1276 (1967).
256. А. С. Василевская, В. П. Попова, И. С. Рез, А. С. Сонин, Оптика и спектроскопия 23 (1967).
257. Л. М. Гусева, И. Г. Ганеев, А. В. Дронов, И. С. Рез, Оптика и спектроскопия 23 (1967).
258. Ю. В. Шалдин, Б. Н. Литвин, Аннотации докладов на III Всесоюзном симпозиуме по нелинейной оптике, Ереван, 1967, стр. 25.
259. К. Л. Леонтьев, А. Б. Злобинская, И. С. Рез, Доклады межвузовской конференции по применению диэлектриков в электронной технике, Киев, 1967.
260. В. С. Кузнецов, В. С. Вихман, К. Л. Леонтьев, Н. А. Жаров, И. С. Рез, Авт. свидет. СССР № 178146 от 29.10. 1965 г. с приоритетом от 6.06 1964 г.
261. К. Л. Леонтьев, В. С. Кузнецов, Н. А. Жаров, В. С. Вихман, И. С. Рез, Авт. свидет СССР № 185512 от 17.06 1966 г. с приоритетом от 13.03 1965 г.

262. И. С. Рез, М. Ф. Колдобская, Л. И. Кузнецова, В. И. Пахомов, С. Л. Бунин, Решение о выдаче авт. свидет. СССР по заявке № 1046625/26—25 от 27.12 1965 г.
263. В. М. Гришин, Я. С. Голуб, Ю. И. Войтищенко, Ю. С. Гордеев, О. В. Пастухов, М. Д. Тархов, И. С. Рез, М. Ф. Колдобская, Решение о выдаче авт. свидет. СССР по заявке № 1092929/22—1 от 1.08 1966 г.
264. Р. Ю. Орлов, Аннотации докладов на III Всесоюзном симпозиуме по нелинейной оптике, 1967, Ереван, стр. 79.
265. Н. Бломбер, И. Симон, Аннотации докладов на III Всесоюзном симпозиуме по нелинейной оптике, Ереван, 1967, стр. 35.
266. Ж. Жерфано, М. Бернар, Аннотации докладов на III Всесоюзном симпозиуме по нелинейной оптике, Ереван, 1967, стр. 77.
267. Дж. Уорнер, Аннотации докладов на III Всесоюзном симпозиуме по нелинейной оптике, Ереван, 1967, стр. 81.
268. C. Lee, G. Durand, Bull. Amer. Phys. Soc., II, 12 (5), 662—CD2 (1967).
269. И. С. Рез, А. С. Наконечный, Б. К. Казуров, Доклады межвузовской конференции по применению диэлектриков в электронной технике, Киев, 1967.