

Досліджено індикатриси розсіяння в чистих кристалах KDP та в KDP з інкорпорованими наночастинками діоксиду титану. Показано, що оптична якість кристалів знижується несуттєво для досліджуваних концентрацій наночастинок. Розроблено та обговорено математичну модель експериментальної установки для вимірювання розсіяння світла у слаборозсіюючих середовищах. Апаратна функція проходження експериментальної установки подана в аналітичній формі. Відповідність моделі перевірено з використанням експериментальних даних з розсіяння.

# 1. Вступ

Дана робота присвячена оптичній характеризації нового нелінійно-оптичного матеріалу – монокристалічних матриць дигідрофосфату калію (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, KDP) з інкорпорованими наночастинками діоксиду титану (модифікація анатазу) [1]. Цей функціональний матеріал був розроблений для керування ефективністю процесу генерації другої оптичної гармоніки та умовами фазового синхронізму за рахунок резонансного збудження поверхневих станів наночастинок [2]. Для вивчення впливу наночастинок ТіO<sub>2</sub> на оптичні властивості зразка проводились дослідження спектрів оптичного пропускання та аномальної двовісності. Особливу увагу приділяли дослідженню кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла (індикатриси розсіяння), а також дослідженню втрат на екстинкцію для прозорого слаборозсіюючого нелінійно-оптичного матеріалу.

Експериментальні дані розсіяння для слаборозсіюючих зразків знаходяться в межах широкого динамічного діапазону (близько 6-7 порядків величини сигналу). Відповідно, для забезпечення вимірювання слабких сигналів розсіяного світла на апертурі реєструючого пристрою розташовувалась збиральна лінза. Це дозволило суттєво збільшити співвідношення "сигнал-шум" на великих кутах розсіяння, але зумовило усереднення отриманих даних. Знання апаратної функції вимірювального приладу дало можливість підвищити роздільну здатність за допомогою математичної обробки експериментальних даних.

Розроблена в [3] математична модель показала, що зареєстрований сигнал спотворюється на малих кутах розсіяння. Ця модель може бути застосована до сильнорозсіюючих середовищ (наприклад, як у [4]), але для слаборозсіюючих об'єктів їй бракує точності. Тому в даній роботі побудовано точнішу математичну модель вимірювальної установки. Її достовірність перевірена експериментально з використанням серії кристалів KDP з різною концентрацією наночастинок TiO<sub>2</sub> [1].

## 2. Експериментальна установка

В ізотропних середовищах розсіяння є аксіальносиметричним. Тому, для отримання індикатриси

зразка, достатньо виміряти кутовий розподіл світлової потужності/інтенсивності у будь-якій площині розсіяння (рис. 1).

Вимірювальний тракт експериментальної лазерної установки для оптичної діагностики слаборозсіюючих зразків побудований на основі гоніометра Г-5 з різними джерелами лазерного випромінювання на його нерухомому плечі: DPSS діодним лазером ( $\lambda = 532$  нм, потужність випромінювання P =50 мВт) або He-Ne лазером ( $\lambda = 633$  нм, P = 10 мВт). Досліджуваний зразок розміщувався на предметному столику, схему реєстрації було розташовано на рухомому плечі гоніометра на відстані L = 200 мм від зразка. Система реєстрації складалась з ПЗЗ-лінійки AMKO LTI MuLTIray (1024 пікселі 25 мкм  $\times$  200 мкм, 12 біт цифрова роздільна здатність) та прикріпленої до неї лінзи (діаметром d = 9, 6 мм). Решта приймаючої площі ПЗЗ-лінійки була повністю затемнена, тому її чутливої поверхні досягає лише світло, що пройшло крізь лінзу.

Дана експериментальна установка призначена для дослідження полярної кутової залежності інтенсивності розсіяного зразком світла (по відношенню до початкового напрямку поширення лазерного променя). Значення потужності випромінювання у напрямку  $\theta$  отримують підсумовуванням даних з усіх пікселів детектора. Завдяки фокусуючій лінзі при кожному вимірюванні сигнал на ПЗЗлінійці реєструвався на невеликій кількості пікселів (~ 30). Це значно збільшує співвідношення "сигналшум".

Завдяки широкій апертурі лінзи в цій установці усі дані з розсіяння усереднювалися. Тому отримана індикатриса відрізняється від реальної. Описана в даній роботі математична модель може бути вико-

Т а б л и ц я 1. Спектральні властивості досліджуваних зразків (за даними спектрофотометра). "Pr" позначає призматичний {100} сектор росту, "P" – пірамідальний {101}. Концентрації ТіО<sub>2</sub> подані для ростових розчинів. *h* – товщини зразків

Конц. ТіО <sub>2</sub> ,	Марк.	h,	Пропускання, %		
мас. %	зразків	MM	@ 532 нм	@ 633 нм	
0	Р	0,81	$91,3\pm1,0$	$91,9\pm0,9$	
	$\Pr$	$0,\!83$	$92,4\pm0,6$	$93,0\pm0,7$	
$10^{-5}$	P-5	0,75	$89,8\pm0,9$	$90, 2 \pm 1, 1$	
	Pr-5	$0,\!78$	$90,3\pm0,9$	$91,0\pm1,0$	
$10^{-4}$	P-4	0,76	$89, 8 \pm 1, 2$	$90, 8 \pm 1, 0$	
	Pr-4	$0,\!75$	$91,4\pm1,1$	$92,0\pm1,0$	
$10^{-3}$	Pr-3	$0,\!81$	$89,1\pm0,5$	$89,7\pm0,5$	

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8



Рис. 1. Схема експериментальної установки для вимірювання кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла. Лінза, що змонтована перед ПЗЗ-лінійкою, задає тілесний кут збору розсіяного випромінювання,  $\theta$  – кут між лазерним променем та поточним положенням центра лінзи

ристана для створення обчислювального методу для розв'язання задачі відновлення істинного кутового розподілу розсіяного випромінювання за виміряними даними.

Для підтвердження достовірності моделі необхідні дані розсіяння, отримані з високою точністю. Підвищити роздільну здатність приладу можна шляхом зменшення тілесного кута збору випромінювання. Для цього ПЗЗ-лінійку із широкоапертурною лінзою замінили на оптоволоконний ПЗЗ спектрофотометр з вхідною апертурою волокна d = 410 мкм. Проте збільшення кутової роздільної здатності приводить до значного зниження рівня сигналу та кутового діапазону отриманих даних ( $\theta \sim \pm 2^{\circ}$ ).

Дослідження здійснювали із використанням зразків KDP у формі пластинок  $10 \times 10 \times 0.8$  мм<sup>3</sup>, які були вирізані перпендикулярно до оптичної осі (Z-зріз) KDP матриці. Набір зразків для досліджень складався із чистих пластинок кристала KDP та кристалів KDP з інкорпорованими наночастинками  $TiO_2$  у різних концентраціях ( $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$  та  $10^{-3}$  мас.% TiO<sub>2</sub>) у ростовому розчині. Дві серії зразків KDP(Pr) і KDP(P) вирізано з призматичного {100} і пірамідального {101} секторів росту відповідно. Чисті кристали KDP позначено просто Р або Pr, а решту зразків - згідно з номенклатурою в табл. 1. Також там зазначено товщину *h* кожного зразка. В окремих випадках значення концентрації TiO<sub>2</sub> у ростовому розчині подано явно у скороченій формі (наприклад, 10<sup>-3</sup> мас.%).

Завдяки тому, що в процесі росту різні грані кристала мають протилежні знаки заряду, сектор росту {101} (P) включає більше нанокристалів TiO<sub>2</sub>, ніж сектор {100} (Pr). Попереднє дослідження показало, що середня концентрація нанокристалів, інкорпорованих у KDP матрицю, в два рази менша, порівняно із концентрацією у ростовому розчині.



Рис. 2. Спектри пропускання кристалів KDP з інкорпорованими наночастинками TiO<sub>2</sub>, вирізаними із призматичного сектора росту (Pr): 1 – чистий зразок KDP (Pr), 2 – KDP:TiO<sub>2</sub> з  $10^{-5}$  мас.% (Pr-5),  $3 - 10^{-4}$  мас.% (Pr-4),  $4 - 10^{-3}$  мас.% (Pr-3)

# 3. Математична модель, результати експерименту та їх обговорення

### 3.1. Дослідження оптичної якості кристалів

#### 3.1.1. Спектри пропускання

Оптичні спектри пропускання досліджуваних зразків вимірювали за допомогою спектрометра Perkin Elmer Lambda 35 в діапазоні 200–1100 нм (еталоном є повітря). Спектри досліджували для зразків із товщиною ~ 0,8 мм, поліровані (001) грані яких не мали антивідбиваючого покриття.

Результати спектральних вимірювань наведено на рис. 2. Величини пропускання у видимому і ближньому ІЧ-діапазонах зумовлені відбиттям від поверхонь кристал-повітря.

Відомо, що рівні пропускання чистих КDP кристалів в УФ-діапазоні відрізняються для призматичного (Pr) та пірамідального (P) секторів росту [1]. Зразки типу P є прозорішими, оскільки не так ефективно адсорбують домішки із ростового розчину. На рис. 2 можна побачити, що типове зниження пропускання ~75% при  $\lambda = 270$  нм (крива 1). Оптичне пропускання зразків Pr-5 і Pr-3 (криві 2 і 4) близьке до чистого KDP в діапазоні 260–350 нм, тоді як Pr-4 (крива 3) демонструє значно вище пропускання порівняно з іншими. Воно досягає ~ 88% при 300 нм. Ця величина сумірна із пропусканням чистого кристала серії Р і перевищує приблизно на 8% пропускання чистого кристала серії Pr.

Дану особливість можна пояснити проявом ефекту компенсації поглинання дефектними станами за рахунок введення наночастинок  $\text{TiO}_2$ . У призматичному секторі росту концентрація  $10^{-4}$  мас.%  $\text{TiO}_2$  є недостатньо високою для ефективного поглинання УФ світла наночастинками анатазу, внаслідок прямих переходів з валентної зони до зони провідності. Проте концентрація інкорпорованих наночастинок є достатньою для взаємодії з атомами домішок, особливо з атомами полівалентних металів, на стадії вирощування кристалів.

З використанням оптоволоконного спектрофотометра типу Ocean Optics було проведено тестування однорідності оптичного пропускання кристалів у поперечній площині в діапазоні 450–900 нм. Зразки опромінювали широкополосним колімованим світловим пучком, а зчитування величини пропускання здійснювали за допомогою мікрооб'єктива, прикріпленого до світловолокна. Для того щоб зібрати практично усі фотони, що пройшли через зразок (разом – балістичні і дифузні), об'єктив було розміщено на відстані 2 мм від поверхні кристала. Було здійснено 6–10 вимірювань у різних точках кожного зразка. Середні коефіцієнти пропускання для довжин хвиль 532 і 633 нм наведено в табл. 1.

Вказані довжини хвиль були вибрані для вивчення оптичної однорідності і для характеризації властивостей розсіяння з таких причин. Доступні джерела лазерного випромінювання на цих довжинах відповідають різним режимам збудження чистих і гібридних матеріалів.  $\lambda = 633$  нм відповідає нерезонансному збудженню KDP матриці і наночастинок TiO<sub>2</sub>.  $\lambda = 532$  нм відповідає резонансному збудженню власних дефектів матриці [5] і збудженню електронів з валентної зони до глибоких дефектних рівнів, пов'язаних з вакансіями кисню у наночастинках анатазу [2].

Аналіз даних, наведених у табл. 1, показав, що оптичне пропускання є дещо вищим у резонансному випадку, ніж у нерезонансному. Дисперсія оптичної неоднорідності є очевидною для режиму резонансного збудження ( $\lambda = 532$  нм) при концентрації TiO<sub>2</sub>  $10^{-4}$  мас.%. Це можна пояснити високою чутливістю ефекту компенсації до локальної концентрації наночастинок анатазу у матриці.

Порівняння даних табл. 1 з кривими пропускання на рис. 1 свідчить про високе оптичне пропускання у видимих та IЧ-діапазонах і однорідність як чистого KDP, так і нових гібридних KDP TiO<sub>2</sub> кристалів. Рі-



Рис. 3. Індикатриси розсіяння у напівлогарифмічному масштабі для серії кристалів KDP(P) при опроміненні лазером з довжиною хвилі 532 нм (a), та 633 нм (b). Квадрати – лазерний промінь, що поширюється у повітрі; о – промінь, що пройшов крізь чистий Р кристал; о – KDP:TiO<sub>2</sub> зразок P-5; \* – KDP:TiO<sub>2</sub> зразок P-4

зниця у коефіцієнті пропускання для усіх досліджуваних зразків становила не більш ніж 1%. Оскільки в стандартному режимі спектрофотометра Perkin Elmer (без інтегруючої сфери детектування) зразок розміщувався на відстані 200 мм від щілини монохроматора ( $1 \times 10 \text{ мм}^2$ ), то ця різниця в значеннях пропускання зумовлена втратами на розсіяння в кристалі. Це було підтверджено експериментально при дослідженні властивостей розсіяння нового гібридного матеріалу.

# 3.1.2. Індикатриси розсіювання

Кутовий розподіл розсіяного світла вивчено в двох режимах збудження: а) резонансному – при 532 нм і б) нерезонансному – при 633 нм. Вимірювання проводили в передній напівсфері, тобто в кутовому діапазоні  $0 \le \theta \le 90^{\circ}$ . Лазерний промінь поширювався вздовж оптичної осі ( $\theta = 0$ ) для кристалів Z-зрізу. При осьовому повороті кристалічних пластинок кутовий розподіл розсіяного світла не змінюється (ізо-тропний характер ефекту).

Індикатриси розсіяння для серії кристалів KDP(P) зображено на рис. 3. Рисунки відповідають кутовому розподілу розсіяного випромінювання на довжинах хвиль 532 нм (a) і 633 нм (b). Дані подано у напівлогарифмічному масштабі для того, щоб підкреслити великий динамічний діапазон даного процесу – величина сигналу змінюється приблизно на 6-7 порядків під час переходу від напрямку поширення лазерного променя до великих кутів розсіяння. Усі дані нормовані на повну потужність пропускання  $P_0$  в пере

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8



Рис. 4. Індикатриси розсіяння серії монокристалів KDP(P) в подвійному логарифмічному масштабі на довжині хвилі 633 нм. 0 – чистий P кристал, 0 – KDP:TiO<sub>2</sub> зразок P-5, \* – зразок P-4

дній напівсфері. Вона отримана за даними потужності джерела випромінювання та загальними даними пропускання з табл. 1.

Внаслідок ефекту усереднення, що створюється лінзою, прикріпленою до ПЗЗ-лінійки, усі криві виглядають дуже подібно: чітка дзвоноподібна частина і "крила". Для того щоб зрозуміти фізичне походження кожної частини, доцільно зобразити дані для серії KDP(P) у подвійному логарифмічному масштабі (рис. 4). В такому представленні чітко видно, як присутність лінзи спотворює форму зареєстрованої індикатриси. Також кожну криву можна поділити на три типових діапазони, в яких досліджувані залежності спотворюються різним чином.

Перший діапазон (плато при  $\theta \leq 1^{\circ}$ ) характеризується найбільшим спотворенням вхідних даних, оскільки лінза збирає майже все випромінювання лазерного променя, що пройшло через зразок (геометрія реєстрації балістичних фотонів). Внаслідок цього отримані дані не залежать від кутового положення лінзи.

У другому діапазоні 1°  $\leq \theta \leq 2^{\circ}$  спостерігається різке зниження зареєстрованого сигналу – коли лінза виходить із зони прямого поширення променя і переходить в область геометричної тіні. Він характеризується значними експериментальними похибками (до 20%) внаслідок неточності кутового позиціонування  $\Delta \theta$  реєструючого пристрою.

У третьому діапазоні  $\theta \ge 2^{\circ}$ лінза збирає лише розсіяне зразком випромінювання. В середовищі без періодичних просторових структур кутовий розподіл розсіяного світла є гладким у логарифмічному масштабі. Невелике зменшення кутової роздільної здатності компенсується значним підвищенням рівня зареєстрованого сигналу.

У даному діапазоні (рис. 4) спостерігається майже лінійне спадання інтенсивності розсіяного сигналу (в подвійному логарифмічному масштабі). Воно відповідає ділянкам "крил" цих самих залежностей, зображених у логарифмічному масштабі на рис. 3. Кутовий нахил  $-2,0 \pm 0,3$  ( $2^{\circ} \leq \theta \leq 45^{\circ}$ ) є однаковим для різних серій зразків і для різних довжин хвиль зчитування. Це означає, що розсіяна потужність випромінювання розподіляється вздовж напрямку  $\theta$  за оберненим квадратичним законом  $\Delta P(\theta) \sim \theta^{-2}$ .

Дані кутового розподілу розсіяного випромінювання у третьому діапазоні спотворюються дуже слабо, тому зареєстрована індикатриса близька до реальної. Це дає можливість обчислити втрати на розсіяння в передній напівсфері  $p_{\rm scat}$  для всіх досліджуваних зразків. Метод обчислення ґрунтується на інтегруванні потужності розсіяного випромінювання  $\Delta P(\theta)$ в тілесному куті  $\Delta \Omega$  по частині передньої напівсфери, що відповідає третій ділянці на рис. 4:

$$p_{\rm scat} = \frac{2\pi}{P_0} \int_{\theta_{\rm min}}^{\pi/2} \frac{\Delta P(\theta)}{\Delta \Omega} \sin \theta d\theta, \qquad (1)$$

де тілесний кут лінзи  $\Delta\Omega = 4\pi \sin^2 \theta_{\rm lens}/2 = 1,8 \times 10^{-3}$  ср.,  $\theta_{\rm min} \sim 1,8^\circ$  є більшим, ніж її кутова апертура  $\theta_{\rm lens} = \arctan\left(d/2L\right) \sim 1,4^\circ$ , оскільки діаметр ла-

зерного променя відмінний від нуля. Усі дані були нормовані на загальну потужність в передній напівсфері  $P_0$ .

Результати оцінки втрат на розсіяння  $p_{\text{scat}}$  за формулою (1) наведено у табл. 2. Чисті монокристали серій Р і Рг розсіюють близько 1% лазерного випромінювання на обох довжинах хвиль. Десятивідсоткове збільшення втрат у кристалі серії Рг, порівняно із Р, можна пояснити більшою концентрацією домішок [1]. Інкорпорація наночастинок TiO<sub>2</sub> лише несуттєво знижує оптичну якість кристалів. Навіть для концентрації  $10^{-3}$  TiO<sub>2</sub> мас.% втрати розсіяння не перевищують 3%. Це дозволяє використовувати гібридні кристали у різноманітних оптичних пристроях.

Для пояснення втрат на розсіяння слід звернути увагу на структуру гібридних зразків. Аналіз дифракції за допомогою рентгенівських променів високої роздільної здатності показав, що інкорпорація наночастинок практично не впливає на якість структури композитних матеріалів [1]. У процесі росту матриця КDP може захоплювати наночастинки між шарами росту, формуючи одновимірну шарувату макроскопічну структуру … KDP:TiO<sub>2</sub>:KDP... з просторовим періодом 20– 30 мкм. Це дає можливість інкорпорувати нанокристали TiO<sub>2</sub>, нелінійно-оптичний відгук яких можна контролювати резонансним збудженням поверхневих станів [2].

Таким чином, нанокристали анатазу розподілено на межі шарів росту з певним просторовим періодом. Орієнтація цих площин по відношенню до оптичної осі різна для серій Р і Рг. У кристалах Рг (Z-зріз) оптична вісь паралельна до меж шарів росту із включенням наночастинок TiO<sub>2</sub>. Проте у кристалах серії Р вона знаходиться під кутом близько 44°.

У випадку нерезонансного зчитування (633 нм), втрати на розсіяння в обох серіях кристалів KDP(P) і KDP(Pr) практично не залежать від концентрації TiO<sub>2</sub>. Зниження втрат розсіяння на  $\sim 30\%$  у кристалах серії Р можна пояснити іншою орієнтацією пло-

Т а б л и ц я 2. Втрати на розсіяння в передню напівсферу для серії кристалів KDP:TiO<sub>2</sub>, нормовані по загальній потужності, %

	Чистий	Конц. ТіО <sub>2</sub> , мас. %			
	KDP	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	
Р @633 нм	1,0	1,7	1,8	_	
Pr @633 нм	$^{1,1}$	$^{2,6}$	$^{2,6}$	$^{2,6}$	
Р @532 нм	1,0	1,7	$^{2,5}$	-	
Pr @532 нм	1,1	1,7	$^{1,3}$	$^{2,8}$	

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

щин наночастинок TiO<sub>2</sub> по відношенню до напрямку поширення променя. Це веде до зменшення довжини взаємодії світла із частинками.

У випадку резонансного збудження на довжині хвилі 532 нм вплив концентрації  $\text{TiO}_2$  є очевидним. Для кристалів серії Р це можна чітко побачити на рис. 3 на ділянці "крил". Втрати на розсіяння при збудженні 532 нм (*a*) є вищими для кристалів із інкорпорованими наночастинками, проте у випадку опромінення 633 нм (*b*) вони є досить подібними. Рівень шуму вимірювального приладу відповідає діапазону "крил" на індикатрисі розсіяння лазерного променя без зразка.

Монотонне зростання втрат на розсіяння при збільпенні концентрації наночастинок для серії Р пояснюється таким чином. Як встановлено попередніми дослідженнями, у монокристалах KDP:TiO<sub>2</sub> спостерігається ефект самофокусування при збудженні неперервним лазерним випромінюванням із довжиною хвилі 532 нм внаслідок резонансного збудження наночастинок анатазу. Цей ефект приводить до підвищення оптичного контрасту в околі наночастинки і до збільшення поперечного розміру розсіяння.

Такий самий ефект, в поєднанні із специфічним розподілом наночастинок в області поширення лазерного променя, створює більш складний відгук у кристалах серії Pr. Зростання показника заломлення в шарах росту KDP, граничних по відношенню до наночастинок TiO<sub>2</sub>, призводить до ефекту хвилеводного поширення світла всередині шарів KDP. Порівняно з нерезонансним збудженням фотоіндукований ефект хвилеводу зменшує розсіяння світла для Pr-5 принаймні на 30% і вдвічі для Pr-4 (див. табл. 2).

У порівнянні з іншими досліджуваними кристалами KDP з інкорпорованими наночастинками TiO<sub>2</sub> зразки Pr-4 мають деякі унікальні оптичні властивості: підвищене пропускання в УФ і видимому діапазонах та малі втрати розсіяння при резонансному збудженні лазерним випромінюванням (532 нм).

Таблиця 3. Результати коноскопічного інтерференційного аналізу для серії КDP(P)

Конц. $TiO_2$ ,	Внутрішні напруження							
мас.%		$2V_{\rm av.}$						
	0-5'	5–10′	10–15′	15-20'				
0	60	40	-	-	6			
$10^{-5}$	-	-	80	20	12			
$10^{-4}$	-	-	40	60	17			





Рис. 5. Коноскопічні зображення для пластинок Z-зрізу чистого KDP(P) (a), KDP:TiO<sub>2</sub>(P-4) (b)

#### 3.1.3. Коноскопічний інтерференційний аналіз

Чисті кристали KDP належать до типу одновісних анізотропних кристалів. Введення наночастинок  $TiO_2$  спричиняє додаткове напруження у кристалічній ґратці та може привести до появи в ній аномальної двовісності. Коноскопічний аналіз дозволяє дослідити двовісність у пластинках Z-зрізу кристалів. Метод полягає в наступному: зразок розміщують між перехрещеними поляризаторами і освітлюють випромінюванням, що сходиться.

Коноскопічні зображення для пластинок Z-зрізу чистого KDP(P) (a) і зразків P-4 (b) наведено на рис. 5. У випадку ізотропних середовищ, таких як чистий KDP(P), вздовж оптичної осі, дві ізогири частково перекривають одна одну і формують темний хрест (a). Інкорпорація наночастинок індукує ефект аномальної двовісності і побічну оптичну анізотропію. Остання проявляє себе у розходженні ізогир (b). Ступінь ефекту аномальної двовісності визначається величиною цього розходження (кут 2V).

Відстань між двома ізогирами не залежить від кута повороту зразка і визначається кутовим значенням 2V матеріалу. При великих значеннях 2V (близько  $40 - 50^{\circ}$ ) обидві ізогири рідко можна побачити на одному зображенні. Проте для матеріалів з аномальною двовісністю величина 2V мала, тому вона може бути безпосередньо виміряна на основі одного коноскопічного знімка.

Значення 2V було виміряно для серії кристалів KDP(P) у різних точках зразків. Результати наведено у табл. 3. Вони показують, що напруження в чистому кристалі KDP дуже малі. Прояв ефекту аномальної двовісності збільшується при підвищенні концентрації наночастинок TiO<sub>2</sub> в матриці. Однак навіть при вмісті TiO<sub>2</sub> 10<sup>-4</sup> мас.% значення 2V менше за 20', що свідчить про хорошу оптичну якість досліджуваних зразків.



Рис. 6. Лінії рівня інтенсивності випромінювання на лінзі, коли центр пучка знаходиться всередині (*a*), та ззовні (*b*) апертури лінзи

## 3.2. Математична модель

Як було показано вище, зареєстровані індикатриси розсіяння спотворені внаслідок присутності лінзи, особливо на ділянках 1 та 2 на рис. 4. Якщо позначити через  $\theta_0$  поточне положення центра лінзи, то можна підсумувати, що зареєстровані залежності  $P(\theta_0)$ досить точні при  $\theta_0 > 2^\circ$ , проте на малих кутах вони вимагають додаткової обробки. Якщо "крила" індикатрис порівнювали за логарифмічною шкалою, то центральну частину  $|\theta_0| \leq 2^\circ$  для зручності варто приводити в лінійному масштабі.

Існує два шляхи отримання істинного вигляду індикатриси при  $|\theta_0| \leq 2^\circ$ : перший – експериментальний (з використанням оптоволоконного спектрофотометра замість ПЗЗ з лінзою), а другий – шлях математичної обробки. Перший варіант досить складний та вимагає значних часових затрат. Тому доцільно розробити обчислювальний метод розв'язання такої задачі, й поточна математична модель — це перший крок у цьому напрямку. Перевірку моделі проводили з використанням 532 нм неперервного лазера та серії кристалів KDP(P).

Для ізотропних зразків розподіл інтенсивності розсіяного випромінювання є аксіально-симетричним, тобто лінії рівня інтенсивності є колами радіусів  $\rho = L \sin \theta$  (рис. 6), де  $\theta$  – азимут, а L – відстань від зразка до лінзи (рис. 1). Оскільки реєструючий пристрій рухається по колу, доцільно використати сферичну систему координат. Проте для обробки даних, зареєстрованих при кутах повороту рухомого плеча гоніометра  $|\theta_0| \leq 2^\circ$ , можливе також використання циліндричної системи координат. Центр відліку O – точка, в якій вісь лазерного променя потрапляє в центр лінзи при  $\theta_0 = 0$ . Тоді при  $\theta_0 \neq 0$  координата центра лінзи  $x = L \sin \theta_0 \approx L \theta_0$  (рис. 6),  $\alpha$  – полярний кут, r – відстань від даної точки апертури лінзи до центра лінзи. Вісь лазерного пучка на рис. 6 перпендикулярна до площини рисунка.

Для зручності у математичній частині роботи u(x) позначатиме зареєстровану інтенсивність розсіяного випромінювання  $\Delta P(\theta_0)$ , а  $\nu(\rho)$  – реальну інтенсивність  $I_{\rm scat}(\theta)$ . Тоді нескінченно мале значення потужності зареєстрованого випромінювання задається виразом

$$\Delta u = \nu(\rho)G(x,\rho,\alpha)\Delta S,\tag{2}$$

де G – функція проходження у конкретній точці лінзи, а  $\Delta S$  – елемент площі її апертури (рис. 6).

Інтегрування (2) по апертурі лінзи дає значення зареєстрованої потужності випромінювання при певному положенні  $\theta_0$  ПЗЗ-лінійки з лінзою. Якщо припустити, що функція проходження залежить лише від полярного радіуса точки на лінзі  $G = \hat{G}(r)$ , то можна записати

$$u(x) = \int_{\rho_1(x)}^{\rho_2(x)} \rho\nu(\rho) \int_{\alpha_1(x,\rho)}^{\alpha_2(x,\rho)} G(x,\rho,\alpha)d\rho d\alpha, \quad x \in [-a,a].$$
(3)

Тут  $G(x, \rho, \alpha) = \hat{G}(r)$  відповідно до

$$r^{2} = \rho^{2} + x^{2} - 2\rho x \cos \alpha.$$
(4)

Виходячи з геометрії експерименту (L = 200 мм,  $a \leq 7$  мм), рівняння (3), (4) записані з похибкою, меншою 0,08 %.

Залежність  $\hat{G}(r)$  можна безпосередньо виміряти, якщо нескінченно тонким лазерним пучком просканувати лінзу вздовж діаметра. Тоді в точці  $r = R_0$ (тут  $R_0 = d/2$  – радіус лінзи) відбудеться різке падіння сигналу від скінченного значення до нуля. Але з міркувань математичної зручності  $\hat{G}(r)$  має бути неперервною у кожній точці  $r \in [0, +\infty)$ , тому цей різкий спад варто усунути.

Оскільки діаметр лазерного пучка  $\delta \approx 0,9$  мм значно менший, ніж розмір лінзи, то у ролі функції проходження використовують експериментальні дані для лазерного пучка, що поширюється у повітрі. Вони можуть бути апроксимовані неперервною функцією, форма якої близька до реальної функції проходження, оскільки  $\delta \ll d$ . Результати вимірювань наведено на рис. 7. Для апроксимації експериментальних значень  $\hat{G}(r)$  використовують функцію

$$\hat{G}(r) = \chi (R_1^2 - r^2) (A \exp((r/r_A)^2) - (r/r_B)^2 - C \exp(-\frac{(r/r_C)^2}{1 - (r/r_H)^2}) \chi (r_H^2 - r^2)),$$
(5)

де  $R_1 = 5,509$  мм,

 $\begin{array}{ll} A=2,223, & r_A=5,808 \ {\rm mm}, \ C=1,277, \\ r_B=2,357 \ {\rm mm}, \ r_C=3,574 \ {\rm mm}, \ r_H=4,711 \ {\rm mm}, \end{array}$ 

а  $\chi(s)$  – це функція Хевісайда, рівна одиниці при  $s \ge 0$  та рівна нулю при s < 0.

У (5)  $\hat{G}(r) \equiv 0$  для  $r > R_1$ . Тут  $R_1 > R_0$ , оскільки радіус пучка ненульовий. Відносна середньоквадратична похибка апроксимації (5) становить 3,6 % при похибці експерименту  $\approx 5$  %.

З симетрії на рис. 6 видно, що в рівнянні (3)  $\alpha_1(x,\rho) = -\alpha_2(x,\rho)$ . Тоді з (4) можна записати

$$\alpha_2(x,\rho) = \begin{cases} \arccos\left(\frac{\rho^2 + x^2 - R_1^2}{2\rho x}\right), & \rho + x > R_1, \\ \pi, & \rho + x \leqslant R_1. \end{cases}$$
(6)

Знаючи (6) та функцію  $G(x, \rho, \alpha)$ , знаходимо внутрішній інтеграл у (3). Оскільки функція  $G(x, \rho, \alpha)$ симетрична, то

$$K(x,\rho) = \frac{1}{2} \int_{\alpha_1(x,\rho)}^{\alpha_2(x,\rho)} G(x,\rho,\alpha) d\alpha = \int_{0}^{\alpha_2(x,\rho)} G(x,\rho,\alpha) d\alpha.$$
(7)

Формула (7) дозволяє записати інтегральне співвідношення (3) так:

$$u(x) = 2 \int_{\rho_1(x)}^{\rho_2(x)} \rho \nu(\rho) K(x,\rho) d\rho, \qquad x \in [-a,a].$$
(8)

При визначенні меж інтегрування  $\rho_1(x)$  та  $\rho_2(x)$  можливі два варіанти розміщення лінзи відносно центра лазерного променя. У першому випадку центр пучка лежить всередині кола радіусом  $R_1$  при  $x \leq R_1$ 

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8



Рис. 7. Функція проходження експериментальної установки (неперервна крива) та експериментальні дані для пучка, що поширюється у повітрі (точки)

(рис. 6,a), а в другому – центр пучка лежить поза межами цього кола при  $x > R_1$  (рис. 6,b). Тепер розглянемо обидва випадки окремо.

1)  $x \leq R_1$ .

Згідно із (6) у цьому випадку лінії рівня інтенсивності випромінювання всередині кола  $R_1$  можуть бути двох типів:

а) повні кола радіусі<br/>в $0\leqslant\rho\leqslant(R_1\!-\!x).$ Тоді $\alpha_2(x,\rho)=\pi$ та

$$K_{0}(x,\rho) = \int_{0}^{\pi} G(x,\rho,\alpha) d\alpha,$$
  
$$u(x) = 2 \int_{0}^{R_{1}-x} \rho \nu(\rho) K_{0}(x,\rho) d\rho;$$
 (9)

б) дуги кі<br/>л $(R_1-x) < \rho < (R_1+x).$  Тоді $\alpha_2(x,\rho) < \pi$ згідно з (6) та

$$K_1(x,\rho) = \int_0^{\alpha_2(x,\rho)} G(x,\rho,\alpha) d\alpha,$$

$$u(x) = 2 \int_{R_1-x}^{R_1+x} \rho \nu(\rho) K_1(x,\rho) d\rho.$$
 (10)

Графіки функцій  $K_0(x, \rho)$  та  $K_1(x, \rho)$  зображено на рис. 8. Вони можуть бути об'єднані у неперервну двовимірну функцію  $K(x, \rho)$ . 2)  $x > R_1$ .

883



Рис. 8. Вигляд підінтегральної функції  $K(x, \rho)$ 

У цьому випадку лінії рівня інтенсивності також будуть дугами кіл, але із радіусами  $(x - R_1) < \rho < (x + R_1)$ . Тоді u(x) обчислюють подібно до (10), але із іншими межами інтегрування. Повне інтегральне співвідношення (8) може бути записане з використанням (9), (10) та (5) таким чином:

$$u(x) = 2 \int_{0}^{2R_1} \rho \nu(\rho) K(x, \rho) d\rho, \quad x \in [-a, a],$$
(11)

де  $K(x,\rho)$  – об'єднані функції  $K_0(x,\rho)$  та  $K_1(x,\rho)$  (рис. 8).

Є два способи інтерпретації виразу (11). Якщо відомий реальний розподіл інтенсивності розсіяного світла  $\nu(\rho)$ , то (11) являє собою інтегральну формулу, яку можна використати для математичного отримання даних експерименту з фіксованими параметрами лазерної установки. Таким чином, вирішується пряма задача, і при її розв'язку обчислювальних складнощів не виникає.

Інша ситуація виникає при вирішенні оберненої задачі. В цьому випадку відомо u(x), і завдання полягає у відновленні реального розподілу інтенсивності  $\nu(\rho)$ розсіяного зразком випромінювання. Тоді (11) виступає в ролі інтегрального рівняння Фредгольма першого роду, і його розв'язок є розв'язком некоректно поставленої задачі. При цьому необхідне залучення спеціальних методів регуляризації [6, 7].

На етапі перевірки достовірності математичної моделі лазерної установки для оптичної діагностики розсіюючих зразків доцільно мати експериментальні дані для обох функцій  $\nu(\rho)$  та u(x). Для цього було досліджено:



Рис. 9. Порівняння експериментальних даних та результатів моделювання: *а* – точки – експериментальні дані для зразка P-4, суцільна лінія — моделювання, пунктир – точні вимірювання (нормовані для зручності); *b* – результати розрахунку: *1* – лазерний пучок, що поширюється у повітрі, *2* – лазерний пучок, що пройшов крізь чистий KDP(P), *3* — лазерний пучок, що пройшов крізь зразок P-4

 розсіяння лазерного пучка із довжиною хвилі 532 нм, що поширювався у повітрі;

 – лазерний пучок, що пройшов через чистий кристал KDP(P);

– лазерний пучок, що пройшов через кристал KDP з інкорпорованими наночастинками TiO<sub>2</sub> (зразок P-4).

Для експериментального отримання даних реального розподілу інтенсивності  $\nu(\rho)$  використовували установку з оптоволоконним (діаметр волокна d =410 мкм) спектрофотометром замість ПЗЗ-лінійки з лінзою. Результати експерименту показують, що в усіх трьох досліджуваних випадках лазерні пучки мають гаусовий розподіл інтенсивності:

$$\nu(\rho) = \exp(-(\rho/\rho_0)^2).$$
(12)

Дослідження показали, що розмір пучка зменшується за наявності зразка ( $\rho_0 = 0,447$  мм для пучка, що поширюється у повітрі), й у випадку KDP з TiO<sub>2</sub> (0,421 мм) він менший, ніж для чистого KDP (0,432 мм). Це може бути пояснено ефектом фотоіндукованого самофокусування в цих зразках при збудженні неперервним 532 нм лазерним випромінюванням (детально буде опубліковано пізніше). Цей результат доводить, що знання реальної індикатриси розсіяння може бути істотним для оптичної характеризації зразків.

На рис. 9, a представлено експериментальні дані (точки) та розрахована u(x) (суцільна лінія) для зразка P-4. Також показані точні дані розсіяння для цього

зразка (пунктир, для зручності нормовано до значення ~  $5 \cdot 10^{-3}$ ). На рис. 9, *b* видно різницю між розрахованими індикатрисами для лазерного пучка, що пройшов крізь чистий кристал KDP(P), зразок P-4 або поширювався у повітрі. Представлені результати добре узгоджуються зі спектральними даними (табл. 1). Залежності u(x) для всіх зразків отримані з використанням (11) та функцій (12). Похибка апроксимації результатів не перевищує 5%.

На основі результатів роботи можна зробити висновок про достовірність математичної моделі експериментальної лазерної установки для оптичної діагностики слаборозсіюючих зразків. Вона може стати основою для розробки методики розв'язку оберненої задачі, тобто для отримання істинних даних розсіяння  $I_{\rm scat}(\theta)$  за зареєстрованими  $\Delta P(\theta_0)$  шляхом математичних розрахунків.

#### 4. Висновки

У роботі проведено оптичну характеризацію серії кристалів KDP з інкорпорованими наночастинками TiO<sub>2</sub> (модифікація анатазу) у різних концентраціях. Характеризація включала вимірювання індикатрис розсіяння, вивчення спектрів оптичного пропускання та аномальної двовісності.

Проведені дослідження показали, що введення наночастинок TiO<sub>2</sub> несуттєво впливає на оптичну якість кристалів KDP. Усі результати характеризації вказують на високу оптичну якість досліджуваних зразків: пропускання видимого світла  $\sim 90\%$ , втрати на розсіяння < 3%, аномальна двовісність 2V < 20'.

Розроблено математичну модель експериментальної установки для забезпечення можливості підвищення кутової роздільної здатності в індикатрисах розсіяння на кутах  $\theta \leq 2^{\circ}$ , де зареєстровані дані "розмиваються" внаслідок присутності лінзи у вимірювальному тракті. Перевірка моделі у прямий спосіб показала її достовірність з похибкою менше 5%.

Дану роботу підтримано грантом УНТЦ-НАНУ №4956.

- I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky *et al.*, Func. Mat. **15** (3), 420 (2008).
- V. Gayvoronsky, A. Galas, E. Shepelyavyy *et al.*, Appl. Phys. B **80** (1), 97 (2005).
- A.O. Borshch, M.S. Brodyn, V.Ya. Gayvoronsky *et al.*, Ukr. J. Phys. **49** (2), 196 (2004).
- V.Ya. Gayvoronsky, M.A. Kopylovsky, E.A. Vishnyakov *et al.*, Func. Mat. **16** (2), 136 (2009).

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2010. Т. 55, №8

- I.N. Ogorodnikov, V.Yu. Yakovlev, B.V. Shul'gin and M.K. Satybaldieva, Phys. Solid State 44 (5), 880 (2002).
- A.N. Tikhonov and V.Ya. Arsenin, Methods of Solution of Ill-Posed Problems (Nauka, Moscow, 1979) [in Russian].
- V.N. Starkov, Constructive Methods of Computational Physics in Interpretation Problems (Naukova Dumka, Kyiv, 2002) [in Russian].

Одержано 01.06.10

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОПТИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА КРИСТАЛЛОВ КDP С ИНКОРПОРИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ТіО<sub>2</sub> И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО РАССЕЯНИЮ

В.Я. Гайворонский, В.Н. Старков, М.А. Копыловский, М.С. Бродин, Е.А. Вишняков, А.Ю. Боярчук, И.М. Притула

Резюме

Исследованы индикатрисы рассеивания в чистых кристаллах KDP и KDP с инкорпорированными наночастицами диоксида титана. Показано, что оптическое качество кристаллов понижается несущественно для исследуемых концентраций наночастиц. Разработана и обсуждена математическая модель экспериментальной установки по измерению рассеяния света в слаборассеивающих средах. Функция прохождения экспериментальной установки дана в аналитической форме. Соответствие модели проверено с использованием экспериментальных данных по рассеянию.

OPTICAL QUALITY CHARACTERIZATION OF KDP CRYSTALS WITH INCORPORATED TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES AND LASER SCATTERING EXPERIMENT SIMULATION

V.Ya. Gayvoronsky<sup>1</sup>, V.N. Starkov<sup>1</sup>, M.A. Kopylovsky<sup>1</sup>, M.S. Brodyn<sup>1</sup>, E.A. Vishnyakov<sup>1</sup>, A.Yu. Boyarchuk<sup>1</sup>,

I.M. Pritula<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Prosp., Kyiv 03680, Ukraine;
e-mail: vlad@iop.kiev.ua),
<sup>2</sup>STC "Institute for Single Crystals", Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(60, Lenin Ave., Kharkiv 61001, Ukraine)

#### Summary

We study the elastic scattering of light in pure KDP crystals and KDP crystals with incorporated titanium dioxide nanoparticles. It is shown that the optical quality of the crystals decreases insufficiently for the used concentrations of nanoparticles. A mathematical model of the experimental setup for light scattering measurements in low-dispersion media is developed and discussed. The propagation function of the experimental setup is given in analytical form. The relevance of the model is verified with the use of experimental scattering data.