

УДК 621.378.325

Д.-Ш. ФЕНГ*, **, С.-М. ЛИ**, Ю.М. АНДРЕЕВ***, ****, Т.И. ИЗААК****, К.А. КОХ*****, Г.В. ЛАНСКИЙ****, ****,
В.Ф. ЛОСЕВ*****, Д.М. ЛУБЕНКО*****, В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ****, А.Н. СОЛДАТОВ*****,
А.В. ШАЙДУКО***, ****

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ GaSe:InS¹

Вертикальным методом Бриджмена из расплавов GaSe и InS(1, 5, 20 мол. %) выращены монокристаллы, идентифицированные как ϵ -политип четырехкомпонентных кристаллов твердых растворов $Ga_{1-y}In_ySe_{1-x}S_x$. Исследованы их состав, кристаллическая структура и оптические свойства, показавшие применимость в качестве параметрических преобразователей частоты, впервые подтвержденную экспериментально. Достоинством кристаллов является меньший уровень нелинейных потерь по отношению к кристаллам твердых растворов $GaSe_{1-x}S_x$ и большая лучевая стойкость по отношению к кристаллам твердых растворов $Ga_{1-x}In_xSe$.

Ключевые слова: нелинейная оптика, кристалл твердых растворов, GaSe:InS, оптические свойства.

Введение

Нелинейные слоистые кристаллы ϵ -GaSe (для простоты далее GaSe) точечной группы симметрии $\bar{6}m2$ широко используются в лабораторных установках в качестве преобразователей частоты лазеров ближнего, среднего и дальнего ИК (терагерцового – ТГц) диапазонов [1, 2]. Низкие механические свойства (близкая к нулю твердость по шкале Мооса и легкость расслоения) и обусловленные ими относительно невысокие оптические свойства (коэффициент поглощения $\alpha \leq 0,1-0,3 \text{ см}^{-1}$) и большой разброс эффективного коэффициента нелинейной восприимчивости второго порядка ($d_{22} \leq 37-75 \text{ пм/В}$) сдерживают использование сантиметровых образцов этих кристаллов в устройствах прикладной спектроскопии. С другой стороны, кристаллы GaSe хорошо воспринимают легирование изовалентными химическими элементами (Al, S, In, Te и Er) с существенной модификацией механических, а также других физических свойств из числа ответственных за эффективность преобразования частоты [3–8]. Отметим, что высокая концентрация легирующей добавки приводит к изменению параметров кристаллической решетки, а выращенные кристаллы называются кристаллами твердых растворов. В частности, при глубоком легировании серой вырастают кристаллы твердых растворов $GaSe_{1-x}S_x$, где x – отношение смещения условных родительских кристаллов GaSe и GaS. Кристаллы $GaSe_{1-x}S_x$ могут быть и реально выращены из расплава родительских кристаллов. Известно, что оптимальный уровень легирования увеличивает эффективность преобразования частоты на величину до сотен процентов по отношению к чистым кристаллам при фиксированной интенсивности накачки [7, 9] и лучевую стойкость до 4–5-кратного значения [10]. Это позволяет в совокупности увеличить эффективность преобразования более чем на порядок по отношению к чистым кристаллам GaSe. Модифицированные легированием кристаллы допускают применение в составе мобильных прикладных устройств, в том числе работающих в полевых условиях [11], и возможность подстройки аппаратуры в процессе работы путем использования опорных пучков видимого диапазона спектра в отличие от широко используемого кристалла $ZnGeP_2$.

Установлено, что выращивание кристаллов из расплава GaSe с кристаллами иной ($\bar{4}2m$) группы симметрии: $AgGaSe_2$ [12] и $AgGaS_2$ [3] – является соответственно отличной от известной [13] технологией легирования изовалентным серебром и технологией двойного легирования серой и серебром. В последнем случае сохраняется возможность управления условиями фазового синхронизма подбором содержания серы, а ограниченное физическими причинами инкорпорирование серебра дополнительно улучшает механические свойства выращенных кристаллов $GaSe_{1-x}S_x:Ag$, не приводя к существенной потере оптического качества.

¹ Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Проектом VIII.80.2.4 и технологическим проектом СО РАН «Создание сверхмощного фемтосекундного лазерного комплекса и разработка новых технологий на его базе», грантами РФФИ № 12-08-00482-а, 12-02-33174 и 13-02-00667.

Очевидно, что двойное легирование изовалентными примесями в высоких концентрациях или получение четырехкомпонентных кристаллов твердых растворов открывает новые возможности в инженерии физических свойств модифицированных легированием кристаллов GaSe [14]. Можно ожидать, что позитивные результаты легирования одной химической компонентой могут быть усилены путем легирования второй компонентой, а негативные результаты, по крайней мере частично, – компенсированы. В данной работе из расплава кристаллов GaSe с добавкой InS (1, 5 и 20 мол. %) выращены и исследованы оптические свойства четырехкомпонентных кристаллов твердых растворов $Ga_{1-y}In_ySe_{1-x}S_x$, где x и y – отношения смешения, рассмотрены перспективы их использования.

Технология выращивания

Ростовые кварцевые ампулы выдерживались в растворе кислот $HNO_3:Hf = 1:1$ в течение 30 мин, а затем многократно промывались в бидистиллированной воде и тщательно высушивались при температуре свыше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов. Получение кристаллов GaSe и InSe включало в себя два принципиальных шага. Сначала проводился синтез 120–150 г поликристаллического соединения чистого GaSe и InS в однозонной горизонтальной печи с использованием Ga (99,9999), Se (99,999) и In (99,999). Навеска состава велась с подобранным избытком летучих компонентов с точностью $\pm 0,1$ мг. Исходные материалы дополнительно очищались переплавкой в постоянно откачиваемой до давления 10^{-4} Торр ампуле. Модифицированный метод синтеза осуществлялся в соответствии с технологией, представленной в [15]. Через несколько часов гомогенизации температура в зоне расплава уменьшалась на 40 К ниже уровня расплава синтезированного соединения со скоростью ~ 10 К/ч и печь выключалась.

На втором шаге процесса, для выращивания монокристаллов твердых растворов, синтезированный материал загружался в двухстенную кварцевую ампулу в составе GaSe с InS (1, 5 и 20 мол. %). Для исключения путаницы, далее состав по ростовой загрузке используется для общего обозначения кристаллов из каждой булы, за исключением случаев количественного уточнения состава. Внутренняя ампула с коническим концом нужного диаметра покрывалась пиролитическим углеродом для исключения взаимодействия стенок с ростовым расплавом. Выращивание проводилось без затравок вертикальным методом Бриджмена с использованием вращающегося теплового поля для улучшения смешивания расплава. Отпаянная ростовая ампула загружалась в печь с температурным градиентом ~ 15 К/см в области фронта кристаллизации. Температура выращивания регулировалась в пределах $850\text{--}935\text{ }^\circ\text{C}$. После гомогенизации при температуре на 30 К



Рис. 1. Внешний вид (сверху вниз) кристаллов твердых растворов GaSe:InS (1, 5 и 20 мас. %)

выше температуры расплава ампула опускалась со скоростью 10 мм/день. Вертикальный градиент температуры составлял 10 град/см. Полный цикл выращивания занимал 10 дней. Внешний вид выращенных кристаллов приведен на рис. 1.

Все выращенные булы имели ориентацию слоев, близкую к ортогональной по отношению к направлению роста. Образцы кристаллов для исследования изготавливались методом отслоения (имели ориентацию вдоль оптической оси) и дополнительной обработке не подвергались.

Оптические свойства

Химический состав выращенных кристаллов определен методом электронно-зондового микроанализа с помощью микроанализатора JXA-8100 (Jeol, Japan). Содержание серы и индия в буле GaSe:InS (1 мол. %), в другом обозначении GaSe:S (0,21 мас. %):In (0,77 мас. %), распределено по длине равномерно и хорошо соответствует составу ростовой загрузки. В оптически качественных частях булы GaSe:InS (20 мол. %), в другом обозначении GaSe:S (3,60 мас. %):In (12,90 мас. %), содержание серы распределено также однородно (разброс не превышает $\pm 3\%$) и хорошо соответствует составу ростовой загрузки. В носовой части этой булы отмечается увеличение содержания индия на значительно более низком уровне (1,5 мас. %) по отношению к содержанию в ростовой загрузке. Кроме того, появляются преципитаты индия и к кон-

цу последней трети буля формируется интенсивная эвтектика. Буля GaSe:InS (5 мол. %), в другом обозначении GaSe:S (0,77 мас. %):In (3,68 мас. %), характеризуется особенностями распределения серы и индия, близкими к аналогичным распределениям в буле GaSe:InS (1 мол. %).

Структура выращенных кристаллов определена нелинейно-оптическим методом по угловым зависимостям эффективности генерации второй гармоники CO₂-лазера [16]. Для образцов приемлемого для нелинейно-оптических применений качества она идентична структуре ϵ -политипа чистых кристаллов GaSe. Генерация второй гармоники является первым типом преобразования частоты, реализованном в четырехкомпонентных кристаллах твердых растворов GaSe. Отметим, твердость выращенных кристаллов, определенная нанотвердомером Nano Hardness Tester NHT-S-AX-000X, слабо отличается от твердости кристаллов твердых растворов GaSe_{1-x}S_x с близким содержанием серы [5], что способствует их широкому, в том числе внелабораторному, применению.

Измерения с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan (Varian, Inc., Австралия), характеризующиеся рабочим диапазоном длин волн 190–900 нм и точностью установки длины волны ± 1 нм, показали, что в отличие от ранее наблюдаемого тренда к длинноволновому сдвигу спектра пропускания кристаллов GaSe, легированных индием [8], у образцов кристаллов, выращенных из расплава GaSe:InS с малым содержанием InS (одновременно слабо легированных серой и индием), длинноволновый сдвиг нивелируется (рис. 2, а).

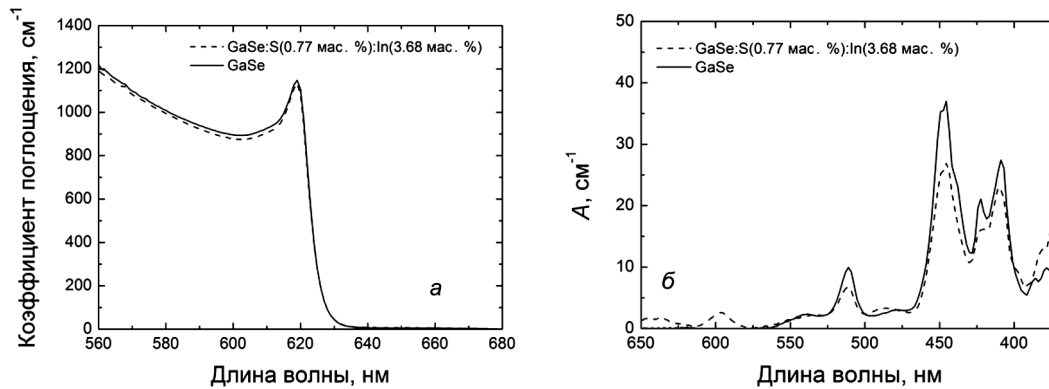


Рис. 2. Спектральные зависимости коротковолновой (а) и длинноволновой (б) части оптической толщи кристаллов GaSe и GaSe:S (0,77 мас. %) : In (3,68 мас. %) одинаковой толщины

Это отличие от кристаллов твердых растворов, выращенных из расплава кристаллов GaSe и кристаллов другой группы симметрии [12], важно с практической точки зрения. Нивелирование длинноволнового сдвига означает сохранение условий фазового синхронизма для реализации параметрических преобразователей частоты, причем при установленном сохранении уровня линейных оптических потерь. Отметим, что сам факт наличия инкорпорированного индия в кристалл GaSe не вызывает сомнения. На рис. 2, б видна трансформация спектрального хода фоновых спектров поглощения. Эти спектры сняты с помощью ИК-фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Electron Corp.): рабочий диапазон 11000–375 см⁻¹, спектральное разрешение 0,09 см⁻¹. Измерения показали также, что для кристаллов GaSe:S (0,77 мас. %) : In (3,68 мас. %) уменьшается (примерно на 15 %) и уровень двухфотонных потерь по отношению к кристаллам, легированным только индием в той же концентрации. При этой оценке использована стандартная процедура измерений. В совокупности, указанные особенности физических свойств кристаллов твердых растворов, выращенных из расплава GaSe:InS, позволяют сохранить потенциальную эффективность преобразования частоты, в частности излучения лазера на парах золота (длина волны излучения 0,63 мкм) в длинноволновую область спектра, вплоть до терагерцового диапазона с учетом неординарного диапазона прозрачности исходных кристаллов GaSe [7]. Кроме того, проверка предположения о том, что более тяжелый по отношению к галлию индий приводит к увеличению теплопроводности, а значит, и лучевой стойкости, подтверждена ее прямыми измерениями на длинах волн фс Ti:Sapphire-лазера. Преимущества в лучевой стойкости не были ниже 20 %-го уровня для всех исследуемых образцов кристаллов твердых растворов Ga_{1-y}In_ySe_{1-x}S_x.

С одной стороны, при высоком содержании InS в ростовой загрузке компенсация сдвига спектра пропускания и модификация иных физических свойств в кристаллах Ga_{1-y}In_ySe_{1-x}S_x уменьшается из-за насыщения содержания In. С другой стороны, сопровождающий насыщение сдвиг спек-

тра пропускания в коротковолновую сторону из-за роста относительного содержания серы позволяет создать преобразователи частоты еще более коротковолновых лазеров на парах металлов, в частности лазеров на парах меди, работающих на длине волны 0,58 мкм. Эти обстоятельства делают целесообразным продолжение исследований одновременного легирования серой и индием. Особый интерес представляет выращивание кристаллов $Ga_{1-y}In_ySe_{1-x}S_x$ путем независимого легирования исходными элементами кристаллов.

Заключение

Вертикальным методом Бриджмена из расплавов GaSe и InS(1, 5, 20 мол. %) выращены кристаллы четырехкомпонентных твердых растворов $\varepsilon-Ga_{1-y}In_ySe_{1-x}S_x$ пригодные для нелинейно-оптических применений, что впервые подтверждено экспериментально на примере генерации второй гармоники CO₂-лазера. Достоинством кристаллов является меньший уровень нелинейных потерь по отношению к кристаллам твердых растворов $GaSe_{1-x}S_x$ и большая лучевая стойкость по отношению к кристаллам твердых растворов $Ga_{1-x}In_xSe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Yun-Shik. Principle of Terahertz Science and Technology. – N. Y.: Springer, 2008. – 340 p.
2. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., and Nikogosyan D.N. Handbook for Nonlinear Optical Crystals. – Berlin: Springer, 1999. – V. 64. – 413 p.
3. Zhang Y.-F., Wang R., Kang Z.-H., et al. // Opt. Commun. – 2011. – V. 284. – P.1677–1681.
4. Жанг Л.-М., Гуо Д., Ли Д.-Д. и др. // Журн. прикл. спектр. – 2010. – Т. 77(6). – С. 916–922.
5. Feng Z.-S., Guo J., Kang Z.-H., et al. // Appl. Phys. B: Lasers and Optics. – 2012. – V. 108. – No. 3. – P. 545–552.
6. Андреев Ю.М., Вайтулевич Е.А., Зуев В.В. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – Т. 54. – № 9/2. – С. 1–8.
7. Ku S.-A., Chu W.-C., Luo C.-W., et al. // Opt. Express. – 2012. – V. 20. – No. 5. – P. 5029–5037.
8. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., et al. // Opt. Express. – 2008. – V. 16. – No. 13. – P. 9978–9985.
9. Сие Д.-Д., Гуо Д., Жанг Л.-М. и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 4. – С. 486–494.
10. Guo Jin, Xie Jijiang, Zhang Laiming, et al. // Proc. SPIE. – 2013. – V. 8796. – P. 87962D-1.
11. Чу И., Кан Ж.-Х., Ванг Т.-Дж. и др. // Оптика атмосферы и океана. – 2008. – Т. 21. – № 2. – С. 170–175.
12. Xie J.-J., Guo J., Zhang L.-M., et al. // Opt. Commun. – 2013. – V. 287. – P. 145–149.
13. Singh N.B., Suhre D.R., Rosch W., et al. // J. Crystal Growth. – 1999. – V. 198. – P. 588–592.
14. Atuchin V.V., Beisel N.F., Kokh K.A., et al. // Cryst. Eng. Commun. – 2013. – V. 15. – P. 1365–1369.
15. Andreev Yu.M., Kokh K.A., Lanski G.V., and Morozov A.N. // J. Cryst. Growth. – 2011. – V. 318. – No. 1. – P. 1164–1166.

*Физический колледж Джилинского университета, г. Чанчунь, КНР

Поступила в редакцию 09.10.13.

**Авиационный университет военно-воздушных сил, г. Чанчунь, КНР

***Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,
г. Томск, Россия

****Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Национального исследовательского Томского государственного университета,
г. Томск, Россия

*****Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия

*****Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

*****Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

*****Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

г. Томск, Россия

E-mail: yuandreev@imces.ru

Фенг Жи-Шу; аспирант;

Ли Сяо-Минг, преподаватель;

Андреев Юрий Михайлович, д.ф.-м.н., гл. науч. сотр.;

Изаак Татьяна Ивановна, к.х.н., доцент, ст. науч. сотр.;

Кох Константин Александрович, к.г.-м.н., мл. науч. сотр.;

Ланский Григорий Владимирович, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;

Лосев Валерий Федорович, д.ф.-м.н., профессор;

Лубенко Дмитрий Михайлович, мл. науч. сотр.;

Светличный Валерий Анатольевич, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр.;

Солдатов Анатолий Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, декан факультета инновационных технологий;

Шайдуко Анна Валерьевна, к.ф.-м.н., науч. сотр.