

Исследование оптических и теплофизических свойств нелинейных кристаллов тиогаллата ртути

**В.В.Бадиков, Н.В.Кузьмин, В.Б.Лаптев, А.Л.Малиновский,
К.В.Митин, Г.С.Назаров, Е.А.Рябов, А.М.Серёгин, Н.И.Щебетова**

Усовершенствована технология и получены высококачественные объемные образцы кристаллов тиогаллата ртути ($HgGa_2S_4$). Проведены исследования основных оптических и теплофизических свойств этих кристаллов. Получены спектры пропускания тиогаллата ртути, определены такие нелинейные характеристики, как квадратичная восприимчивость, перестроечные кривые, а также лучевая прочность. Измерены удельная теплоемкость и теплопроводность $HgGa_2S_4$. Сделан вывод о том, что по совокупности свойств кристаллы $HgGa_2S_4$ могут занять лидирующее положение среди материалов, используемых в нелинейно-оптических устройствах преобразования частоты среднего ИК диапазона.

Ключевые слова: нелинейно-оптические кристаллы, квадратичная нелинейная восприимчивость, перестроечные кривые, лучевая прочность, удельная теплоемкость, теплопроводность.

1. Введение

Создание эффективных и технологичных источников когерентного излучения, перестраиваемых в средней ИК области спектра, является важной задачей квантовой электроники и лазерной техники. Один из способов решения этой проблемы – разработка и создание параметрических генераторов света (ПГС). Перспективным материалом для ПГС среднего ИК диапазона является тиогаллат ртути ($HgGa_2S_4$) [1–7].

Сейчас известно значительное число нелинейных кристаллов, пригодных для создания различных нелинейно-оптических преобразователей частоты. Однако реально используются лишь некоторые из них. Причина в том, что большинство известных кристаллов не удовлетворяет полному набору требований, предъявляемых к оптическим характеристикам, а именно требованиям малости коэффициента поглощения на частотах взаимодействующих волн (менее 0.01 см^{-1}), высокой эффективной нелинейной восприимчивости, оптимального двулучепреломления, высокой лучевой прочности, прочности при механической обработке и т. д.

Реально в ИК диапазоне в устройствах суммарного и разностного смещения частот, а также в ПГС используются тиогаллат серебра ($AgGaSe_2$) [8, 9], селеногаллат

серебра ($AgGaSe_2$) [10, 11], селенид галлия ($GaSe$) [12], германиевый фосфид цинка ($ZnGeP_2$) [13, 14]. По ряду причин эти кристаллы и нелинейно-оптические устройства на их основе находят применение в основном в исследовательской практике.

В настоящее время наблюдается рост интереса к кристаллам $AgGaSe_2$ и $ZnGeP_2$, поскольку достижения в технологии выращивания и изготовления элементов, обладающих высоким оптическим качеством, позволили создать образцы ПГС с рекордными выходными параметрами [11, 14]. Однако для накачки таких ПГС требуются источники излучения с длиной волны $\sim 2\text{ мкм}$, которые в отличие от $Nd:YAG$ -лазеров менее распространены.

Для создания мощных перестраиваемых источников световых импульсов среднего ИК диапазона на основе ПГС с накачкой излучением $Nd:YAG$ -лазеров оптимальными по ряду параметров являются халькогенидные кристаллы тиогаллата серебра, тиогаллата ртути и тиогаллата кадмия-ртути. Если ПГС на основе кристаллов $AgGaSe_2$ весьма активно разрабатываются и исследуются, то недостаточная изученность свойств кристаллов $HgGa_2S_4$ и $Hg_{1-x}Cd_xGa_2S_4$ сдерживает создание нелинейно-оптических устройств, в том числе и ПГС, в которых они используются. Таким образом, исследования оптических и теплофизических характеристик кристаллов тиогаллата ртути – необходимый этап при создании и оптимизации ПГС на их основе.

Сложность процесса выращивания кристаллов тиогаллата ртути хорошего качества не позволяла до сих пор широко использовать их как нелинейный элемент в ПГС. В настоящее время в Кубанском государственном университете удалось усовершенствовать технологию синтеза монокристаллов и организовать выпуск элементов высокого качества из $HgGa_2S_4$ объемом более 1 см^3 , что инициировало работы по исследованию свойств тиогаллата ртути и созданию на его основе эффективных и технологичных ПГС среднего ИК диапазона.

В.В.Бадиков. Кубанский государственный университет, Лаборатория новейших технологий, Россия, 350058 Краснодар, ул. Ставропольская, 149; тел.: (8612) 758 549, факс: (8612) 758 549, e-mail: ntlab@mail.kubsu.ru

Н.В.Кузьмин, В.Б.Лаптев, А.Л.Малиновский, Е.А.Рябов. Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк, Московская обл.; тел.: 334 02 31, факс: 334 08 86, e-mail: ryabov@isan.troitsk.ru

К.В.Митин, Г.С.Назаров, А.М.Серёгин, Н.И.Щебетова. ГУП «НПО Астрофизика», Россия, 125424 Москва, Волоколамское ш., 95; тел.: 490 91 79, факс: 491 21 21, e-mail: aphysica@aha.ru

Поступила в редакцию 25 марта 2003 г., после доработки – 16 декабря 2003 г.

2. Спектры пропускания в видимой и ИК областях

Для исследования оптических и нелинейных характеристик использовались образцы кристаллов тиогаллата ртути, выращенные по методу Бриджмена–Стокбарге-ра; их параметры представлены в табл.1.

Табл.1.

Номер образца	Размер образца (длина × ширина × высота) (мм)	Угол среза θ (°)	Азимутальный угол φ (°)	Фаза
144	8.36 × 9.13 × 8.63	57.0	45	Оранжевая
118	840 × 9.55 × 6.83	50.0	45	Оранжевая
Без номера	3.25 × 10.9 × 14.7	71.8	45	Желтая + оранжевая

Выращенные монокристаллы тиогаллата ртути могут иметь различную окраску (оранжевую или желтую). Цвет определяется отклонением содержания HgS от стехиометрического состава в системе HgS–Ga₂S₃. Возрастание содержания HgS приводит к образованию кристаллов желтой фазы. Исследуемые образцы № 144 и 118 состояли целиком из оранжевой фазы, а образец без номера содержал одновременно области с оранжевой и желтой фазами.

Спектры пропускания для неполяризованного излучения в видимом и ИК диапазонах измерялись с помощью спектрометров Specord-M400 (0.4–0.9 мкм), Specord-M82 (2.5–25 мкм) и FTIR Bomem (0.5–2.5 мкм).

Характерная зависимость пропускания от длины волны излучения для образца № 144 представлена на рис.1. Область прозрачности всех испытанных кристаллов перекрывает диапазон 525 нм–13 мкм. Для образца № 144 длиной $L = 0.83$ см были найдены полосы поглощения в ИК области с центрами на $\lambda = 2.21, 4.32$ и 10.4 мкм, шириной $40, 100, 180$ см⁻¹ и коэффициентами поглощения в максимуме $0.25, 0.15, 0.7$ см⁻¹ соответственно. В области $2.5–15$ мкм кристалл № 118 также имеет полосы поглощения с центрами на $\lambda = 4.32$ и 10.4 мкм и коэффициентами поглощения в максимуме 0.15 и 0.44 см⁻¹ соответственно. Спектры пропускания образца кристалла HgGa₂S₄ без номера были измерены в диапазоне $2.5–25$ мкм отдельно для желтой и оранжевой фаз. Обе фазы кристалла HgGa₂S₄ имеют полосу поглощения с центром на $\lambda = 10.4$ мкм и коэффициентом поглощения в максимуме 0.3 см⁻¹. В то же время оранжевая фаза имеет полосу поглощения с центром на $\lambda = 4.34$ мкм, а для желтой фазы такая полоса отсутствует.

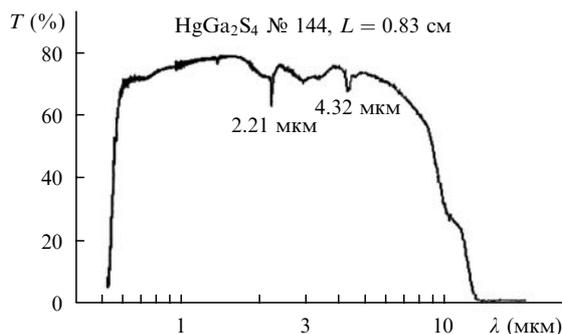


Рис.1. Спектр пропускания образца № 144.

Отметим, что полученные спектры пропускания качественно соответствуют спектрам из работ [7], однако в исследованных нами образцах наблюдается дополнительная полоса на $\lambda = 10.4$ мкм. Происхождение указанных полос поглощения нами не изучалось.

3. Квадратичная нелинейная восприимчивость

Измерение квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов проводилось абсолютным методом по генерации второй гармоники (ГВГ) излучения CO₂-лазера. Установка состояла из импульсного ТЕА CO₂-лазера, юстировочного диодного лазера ($\lambda = 635$ нм), оптической схемы, поворотного столика для кристаллов, приемников излучения (для измерения энергии, пространственных и временных параметров лазерного излучения на основной частоте и частоте второй гармоники).

В резонаторе ТЕА CO₂-лазера устанавливалась диафрагма диаметром 10 мм, что обеспечивало получение гауссова профиля распределения интенсивности по поперечному сечению пучка накачки. Энергия в импульсе достигала 140 мДж. Импульс излучения имел типичную для ТЕА CO₂-лазера форму: лидирующий пик длительностью 50–100 нс на полувысоте и последующий «хвост» длительностью ~ 1 мкс по основанию. В пике содержалось не менее 94 % всей энергии импульса. От импульсу флуктуации энергии не превышали 5 %. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 90 см, обеспечивающей получение каустики длиной ~ 5 см с практически постоянной плотностью энергии. В каустике линзы располагались испытываемые кристаллы. Угол поворота кристаллов измерялся с высокой точностью по отклонению луча юстировочного диодного лазера. Для измерения энергии импульсов излучения CO₂-лазера и его второй гармоники использовался пирозлектрический датчик Model 510 фирмы SensorPhysics, абсолютная калибровка которого была проведена с помощью первичного калориметра ТПИ-2-5. Пространственное распределение энергии в поперечном сечении лазерного пучка измерялось двумерным сканированием термопарного микрозонда. Форма лазерного импульса контролировалась приемниками на основе эффекта увлечения фотонов ФП-2 или ФПУ-50 с временным разрешением до 1 нс.

Угол синхронизма определялся из измерений угловой зависимости эффективности ГВГ. Полученные углы фазового синхронизма θ_s приведены на рис.2. При сравнении измеренных углов θ_s с рассчитанными по формулам Зельмейера из работы [2] было найдено значительное их расхождение ($8^\circ–9^\circ$) (кривая 1 на рис.2). Это расхождение вызвано, по нашему мнению, недостаточно точной аппроксимацией в [2] измеренных значений n_o и n_e уравнением Зельмейера вследствие трудоемкости счета на ЭВМ в те годы. Простая сплайн-интерполяция экспериментальных данных из [2] дает гораздо более точную аппроксимацию n_o и n_e (см. кривую 2). Нами был определен новый набор коэффициентов уравнений Зельмейера, который обеспечивает лучшую аппроксимацию значений n_o и n_e :

$$n_o = 6.8586038 + \frac{416.051728}{\lambda^2 - 454.771644} + \frac{0.222262797}{\lambda^2 - 0.106124701}, \quad (1)$$

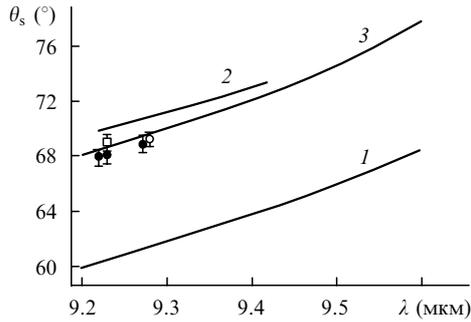


Рис.2. Зависимости углов фазового синхронизма от длины волны накачки при ГВГ для образцов кристалла HgGa_2S_4 № 144 (●), № 118 (□) и без номера (○) (взаимодействие ооо-типа). Точки – эксперимент; сплошные кривые – расчет по формулам Зельмейера из [2] (1), с использованием сплайн-интерполяции экспериментальных значений показателей преломления из [2] (2) и по формулам Зельмейера (1), (2) с уточненными коэффициентами (3).

$$n_e = 7.13837922 + \frac{879.145413}{\lambda^2 - 632.633011} + \frac{0.198355859}{\lambda^2 - 0.105229124}. \quad (2)$$

Кривая 3 на рис.2 – расчет углов фазового синхронизма θ_s по формулам Зельмейера (1), (2) с уточненными коэффициентами.

Технический коэффициент преобразования для кристалла № 118 (с поправкой на френелевские потери излучения CO_2 -лазера и потери излучения на частоте второй гармоники в фильтре из LiF) составил 2.4 % и 4.2 % при плотности потока падающего излучения 1.5 и 2.7 Дж/см² соответственно.

Вычисление компоненты тензора квадратичной нелинейной восприимчивости d_{36} для представленных образцов кристаллов HgGa_2S_4 проводилось на основе измерений эффективности ГВГ CO_2 -лазера на различных линиях генерации – от 9R(30) до 9R(18) (9.22–9.28 мкм). Математическое выражение для расчета d_{36} было получено при решении системы укороченных уравнений для связанных плоских волн в приближении заданного поля [15]. В уравнениях учитывалось линейное поглощение полей накачки и второй гармоники в кристалле. При выводе окончательной формулы для вычисления d_{36} были приняты во внимание следующие экспериментальные факторы: уменьшение энергии падающей под углом фазового синхронизма волны из-за френелевских потерь на поверхности кристалла; наличие поглощения излучения CO_2 -лазера в кристалле; увеличение сечения, длины пути и поглощения пучка CO_2 -лазера из-за неперпендикулярности его распространения; различие пространственного и временного распределений излучения второй гармоники и CO_2 -лазера; вклад низкоинтенсивного «хвоста» импульса CO_2 -лазера; потери излучения второй гармоники в полосе поглощения кристалла 4.6–4.64 мкм и LiF-фильтре, а также френелевские потери на выходной поверхности. Кроме того, найденное выражение для d_{36} учитывает реальную временную форму импульсов накачки и второй гармоники. Рассчитанная таким образом компонента тензора квадратичной нелинейной восприимчивости d_{36} для образцов кристалла HgGa_2S_4 № 144 и 118 составила $(76 \pm 12) \times 10^{-9}$ ед. СГСЭ или $(32 \pm 5) \times 10^{-12}$ м/В.

Полученный результат хорошо согласуется со значениями d_{36} , приведенными в работах [1, 3, 5], и составляю-

щими соответственно $(27 \pm 8) \times 10^{-12}$, $(35 \pm 5) \times 10^{-12}$ и $(37 \pm 4) \times 10^{-12}$ м/В. Для измерения d_{36} во всех работах использовался относительный метод. Кроме того, в [1, 3] параметр d_{36} был измерен в тонких (толщиной 1.5 мм) образцах. Исследованные в настоящей работе образцы HgGa_2S_4 имели длину ~ 1 см, поэтому рассчитанное по результатам прямых измерений значение d_{36} служит не только мерой их достаточно большой квадратичной нелинейности, но и характеристикой их высокого объемного оптического качества.

Значения d_{36} в пределах указанных авторами [1, 3, 5] погрешностей совпадают с d_{36} , измеренным в настоящей работе. Тем не менее имеет смысл сравнить средние экспериментальные значения d_{36} , полученные в настоящей работе и в [1, 3, 5]. Значение 27×10^{-12} м/В из работы [1] в 1.2 раза меньше измеренного нами. Этот факт можно объяснить низким оптическим качеством кристалла, на которое указывают авторы [1]. Величины d_{36} , полученные в [3, 5], превышают значение, полученное в настоящей работе. Этот факт можно объяснить как дисперсией $\chi^{(2)}$, поскольку в [3, 5] использовались другие длины волн накачки, так и, возможно, лучшим качеством образцов.

Если для оценки нелинейности кристалла использовать коэффициент качества d^2/n^3 , то его значение для тиогаллата ртути составит 99 пм²/В². Таким образом, по нелинейно-оптическим свойствам HgGa_2S_4 приближается к кристаллам AgGaSe_2 ($d_{36} = 43$ пм/В [16], $d^2/n^3 \approx 105$ пм²/В²) и оказывается существенно лучше кристалла AgGaS_2 ($d_{36} = 22$ пм/В [8], $d^2/n^3 \approx 40$ пм²/В²).

Затем было проведено экспериментальное сравнение нелинейно-оптических свойств желтой и оранжевой фаз кристалла тиогаллата ртути путем измерения эффективности ГВГ. Измерения проводились на образце без номера, содержащем одновременно области с разными фазами. В экспериментах использовалось излучение импульсного CO_2 -лазера со следующими параметрами: $\lambda = 9.28$ мкм, площадь пучка (по уровню 1/e) 0.77 мм², длительность лазерного импульса на полувысоте 50 ± 5 нс, энергия излучения 36 ± 2 мДж, плотность энергии 4.7 Дж/см². Угловая зависимость ГВГ измерялась в двух точках каждой фазы кристалла. Внешние углы синхронизма определялись в максимумах угловых зависимостей, ширины синхронизма – по уровню 0.5 от амплитуды сигнала.

В результате измерений было установлено, что эффективности преобразования энергии излучения CO_2 -лазера во вторую гармонику желтой и оранжевой фазами кристалла HgGa_2S_4 совпадают в пределах экспериментальной погрешности. Углы синхронизма для желтой и оранжевой фаз смещены относительно друг друга. Это смещение находится в пределах 1.9°–2.4°. Угловые ширины синхронизма для желтой и оранжевой фаз образца кристалла без номера толщиной 3.25 мм одинаковы в пределах экспериментальной погрешности и составляют $5.8^\circ \pm 0.2^\circ$.

4. Перестроечные характеристики кристаллов

Для определения перестроечных характеристик кристаллов использовался эффект параметрической люминесценции (ПЛ). Источником накачки служил пикосекундный Nd:YAG-лазер, работающий в режиме пассивной синхронизации мод. Одиночный пикосекундный импульс выбирался из пуга импульсов методом разгрузки резонатора. Длительность импульсов генерации соста-

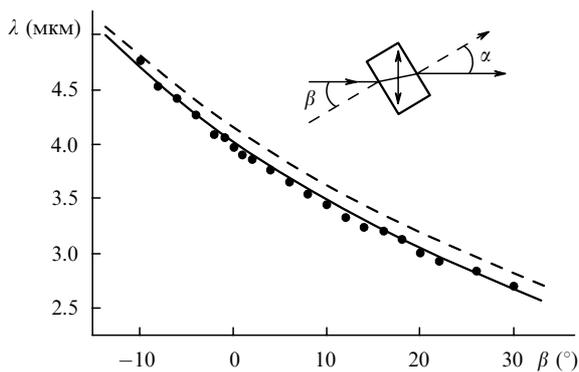


Рис.3. Зависимость длины волны (холостой) ПЛ от угла падения излучения накачки (кристалл HgGa_2S_4 № 144, взаимодействие ео-типа, $\alpha = 11.8^\circ$). Точки – эксперимент, штриховая кривая – расчет по формулам Зельмейера из [2], сплошная кривая – расчет по формулам Зельмейера (1), (2) с уточненными коэффициентами.

вляла 35–40 пс. Энергия моноимпульса, прошедшего через два усилителя, была равна 60–120 мДж. Излучение коллимировалось в параллельный пучок диаметром 4 мм.

Установка для определения перестроечных характеристик содержала ИК монохроматор ИКС-21 и пироэлектрический детектор МГ-32, что позволяло измерять длину волны люминесценции. В эксперименте детектировалось излучение, распространяющееся в главной плоскости кристалла под некоторым углом α к направлению лазерного луча. Излучение ПЛ коллимировалось на входную щель монохроматора посредством линзы из NaCl диаметром 40 мм с фокусным расстоянием 60 мм. Регистрировалось излучение ПЛ, распространяющееся в телесный угол с углом раствора 2° . Измерялась зависимость длины холостой волны от угла β между нормалью к плоскости кристалла и направлением возбуждающего излучения (угол поворота кристалла).

Для образцов №144 и 118 регистрировалось излучение ПЛ. Зависимости $\lambda(\beta)$ были измерены при нескольких углах α в диапазоне $5.0^\circ - 12.5^\circ$. Длина волны холостой компоненты ПЛ при этом изменялась в пределах 2.2–6.7 мкм. Результаты этих измерений для образца кристалла HgGa_2S_4 № 144 представлены на рис.3. Там же приведены данные теоретических расчетов зависимостей $\lambda(\beta)$, выполненных для двух наборов коэффициентов уравнений Селмейера (Sellmeier) – из [2] и настоящей работы. Видно, что более хорошее соответствие наблюдается между экспериментально измеренными значениями $\lambda(\beta)$ и рассчитанными по формулам Селмейера (1), (2) с уточненными коэффициентами (см. выше).

5. Лучевая прочность

Для измерения порога оптического повреждения поверхности кристаллов использовался одномодовый Nd:YAG-лазер с активной модуляцией добротности, энергией в импульсе излучения до 100 мДж и длительностью импульса 30 нс (по уровню 0.5). Длина волны излучения составляла 1.064 мкм. В исследованиях лучевой прочности использовался кристалл HgGa_2S_4 без просветляющих покрытий. Образец помещался в фокальную плоскость линзы с фокусным расстоянием 50 см. Сечение пучка определялось по ожогу на термочувствительной бумаге при помощи металлографического микроскопа. На передней поверхности кристалла диаметр пучка

(по уровню $1/e^2$) составил 0.4 мм (площадь сечения 0.13 мм^2). Изменение плотности энергии (мощности) излучения на поверхности кристалла проводилось калиброванными светофильтрами, установленными перед линзой. Для измерения энергии часть излучения отводилась оптическим клином, расположенным между линзой и светофильтрами. Энергия импульса излучения измерялась фотоприемником ФН-М. При достижении порога повреждения кристалла происходило видимое глазом разрушение поверхности. Момент разрушения кристалла определялся по резкому увеличению рассеяния излучения юстировочного He–Ne-лазера на поврежденной поверхности.

Измерение лучевой прочности кристалла HgGa_2S_4 проводилось для образца № 118. Кристалл был отполирован механическим способом. Обработка его поверхности выполнена по классу чистоты III–IV. Измеренная в соответствии с описанной методикой пороговая интенсивность повреждения поверхности при однократном воздействии составила 40 $\text{МВт}/\text{см}^2$ (плотность энергии 1.2 $\text{Дж}/\text{см}^2$). Это значение порога оптического повреждения для HgGa_2S_4 согласуется с экспериментальными данными, полученными при аналогичных условиях в работах [4] (60 $\text{МВт}/\text{см}^2$ при длительности импульса ~ 30 нс) и [5] (~ 40 $\text{МВт}/\text{см}^2$, длительность импульса не указана).

Таким образом, кристаллы HgGa_2S_4 демонстрируют высокую лучевую прочность, которая, в частности, оказалась заметно выше, чем у других халькогенидных кристаллов. Например, для таких известных кристаллов, как селеногаллат серебра [10] и тиогаллат серебра [8] порог лучевого повреждения составляет 25 и 10 $\text{МВт}/\text{см}^2$ соответственно.

6. Теплофизические характеристики

При проектировании работающих в импульсно-периодических режимах лазерных оптических систем, в которых используются нелинейные кристаллы, необходимо знать их теплофизические характеристики, такие как теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность, поскольку в основном они определяют максимальную среднюю мощность излучения, которую можно преобразовать в нелинейном кристалле. Количественные расчеты тепловых и температурных состояний элементов нелинейно-оптических устройств с применением кристаллов возможны лишь тогда, когда известны конкретные значения их теплофизических характеристик.

В общем случае теплофизические свойства тел зависят от температуры, давления и особенностей термодинамического процесса. Однако у твердых материалов эти свойства могут рассматриваться как однопараметрические функции температуры. В настоящее время не существует универсальных теоретических моделей, которые позволяли бы ab initio рассчитывать теплофизические характеристики реальных веществ и материалов. Основным источником информации о них являются температурные измерения. Измерения теплофизических характеристик кристаллов тиогаллата ртути были выполнены для образцов, параметры которых представлены в табл.2.

6.1. Теплоемкость

Разнообразие существующих методов измерения теплоемкости обусловлено различиями в способах подвода

Табл.2.

Номер образца	Фаза	Размер образца (мм)	Срез	Масса (г)
1	Желтая	9.5 × 9.5 × 2.8	X	1.214
2	Оранжевая	9.6 × 12.0 × 3.1	X	1.750
3	Желтая	11.9 × 12.7 × 3.1	Z	2.250
4	Оранжевая	6.2 × 11.8 × 3.0	Z	1.105

в образец и регистрации теплоты, применением разных способов регистрации температуры образца, а также различными вариантами тепловой защиты образца от нежелательных потерь тепла или их точного учета. Для экспериментального определения удельной теплоемкости c_p как твердых веществ, так и жидкостей наиболее часто используется метод непосредственного нагрева и метод смешения [17].

Следует отметить, что применительно к образцам кристаллов, имеющих низкие прочностные характеристики и малые размеры, использование непосредственного нагрева может вызвать концентрацию температурных напряжений из-за локального перегрева и дальнейшее разрушение. Исходя из этих соображений, для экспериментального измерения теплоемкости был выбран метод смешения.

Перед измерением эталонный и испытываемый образцы термостатировались при температуре T_0 (температура атмосферы в месте расположения установки). Затем нагревалась калориметрическая жидкость (в нашем случае использовалась дистиллированная вода). На основании измерений температуры в калориметре строилась кривая нагревания системы. Когда начинался процесс охлаждения системы за счет теплоотвода в окружающие калориметр элементы, в калориметрическую жидкость погружался один из образцов. После того как выравнивание температур твердого тела и жидкости заканчивалось и устанавливался стационарный процесс охлаждения, в жидкость опускался второй образец. После установления третьего этапа охлаждения калориметрической системы измерения прекращались. Весь процесс длился не более 5 мин.

Для измерения перепадов температуры ($\sim 2.5^\circ\text{C}$), вызванных перераспределением тепловой энергии между жидкостью и образцами в калориметре, использовался датчик температуры К1019ЕМ. На основании измерений этих перепадов температуры определялась теплоемкость образцов. При тестировании установки и отработке методики измерений применялись эталонные образцы из материалов с хорошо известными свойствами (титан, алюминий, органическое стекло, тяжелый флинт ТФ1).

В результате измерений получены следующие значения удельной теплоемкости образцов кристаллов для желтой и оранжевой фаз: 435 ± 57 и 395 ± 45 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ (179 ± 23 и 163 ± 19 Дж·моль⁻¹·К⁻¹) соответственно. Полученные значения близки к рассчитанным по закону Дюлонга–Пти для молярной теплоемкости твердого тела ($c_p \approx 25N$, где c_p измеряется в Дж·моль⁻¹·К⁻¹, N – число атомов в молекуле; см., напр., [18]), который обычно выполняется при комнатной температуре для рассматриваемого типа халькогенидных кристаллов. Так, для титогаллата серебра удельная и молярная теплоемкости составляют 410 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ и 91 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно [19].

6.2. Теплопроводность

Для измерения теплопроводности титогаллата ртути была сконструирована и изготовлена экспериментальная установка, в основу которой положен сравнительный стационарный метод измерения, т. к. он наиболее прост и обладает высокой точностью [17, 20]. Сравнительный метод не требует специальных измерений теплового потока и заключается в том, что количество теплоты, прошедшей через испытываемый образец, определяется из известных параметров эталонного образца, находящегося в идеальном контакте с испытываемым образцом.

Принципиальная схема проведения эксперимента по измерению теплопроводности стационарным сравнительным методом с двумя эталонными образцами представлена на рис.4. Источником тепла служила термоэлектрическая батарея, а охладителем – смесь воды и льда, в которой поглощалось тепло, поступающее через образцы от нагревателя. Чтобы избежать тепловых потерь с боковых поверхностей эталонных и испытываемого образцов, измерения проводились в вакууме. В качестве эталонных были взяты образцы из тяжелого флинта ТФ1 с хорошо известными теплофизическими характеристиками. Зазор между двумя прилегающими поверхностями (эталон – образец, эталон – нагреватель и т. д.) заполнялся теплопроводной пастой КПП-8 с теплопроводностью, близкой к теплопроводности ТФ1. Измерения температур проводились термометрами хромель-копель.

При выполнении экспериментов на этой установке при различных напряжениях, подаваемых на термоэлектрическую батарею, стационарный режим достигался за время ~ 30 – 40 мин. Для расчета коэффициента теплопроводности k_t использовалось выражение

$$k_t = \frac{k_{et}(T_2 - T_1) + k_{et}(T_4 - T_3) \frac{h_t}{h_{et}}}{2(T_3 - T_2)}, \quad (3)$$

где k_{et} – теплопроводность эталонного образца; h_t , h_{et} – толщины испытываемого и эталонного образцов; T_{1-4} – температуры в точках, указанных на рис.4. Установка была протестирована на материалах, теплофизические свойства которых хорошо известны (ПММА, ТФ1).

В результате измерений получены следующие значения коэффициентов теплопроводности: 2.36 ± 0.24 Вт×

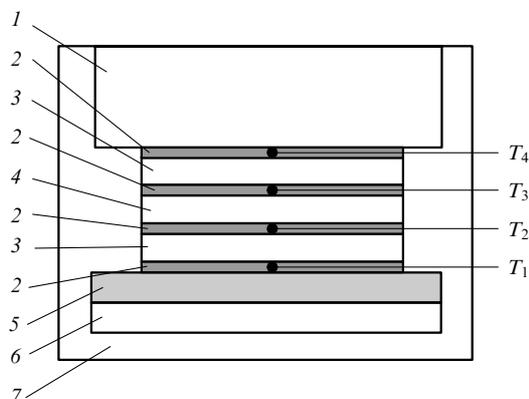


Рис.4. Схема установки для проведения измерений теплопроводности образцов:

1 – охладитель; 2 – теплопроводная паста; 3 – эталонный образец; 4 – испытываемый образец (HgGa_2S_4); 5 – медная пластина; 6 – нагреватель; 7 – вакуум.

$\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (образец № 1), $2.31 \pm 0.07 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (№ 2), $2.49 \pm 0.05 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (№ 3) и $2.85 \pm 0.10 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ (№ 4). Таким образом, теплопроводность кристаллов тиогаллата ртути оказывается почти в два раза выше, чем для AgGaSe_2 ($1.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ в направлении, перпендикулярном оси, $1.0 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ в направлении, параллельном оси) и AgGaS_2 ($1.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $1.4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$), и почти на порядок ниже, чем для ZnGeP_2 ($35 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $36 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) [21].

По своим теплофизическим параметрам HgGa_2S_4 близок к кристаллам КТР ($k_t = 2 - 3.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $c_p = 727 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, плотность $\rho = 3.03 \times 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$) [22]. Это обстоятельство позволяет предположить, что тиогаллат ртути может использоваться без применения специальных мер по снижению тепловой нагрузки в устройствах преобразования частоты излучения при мощности накачки до нескольких десятков ватт [23].

7. Заключение

Благодаря развитию технологии выращивания кристаллов тиогаллата ртути удалось синтезировать кристаллы высокого оптического качества, что открывает возможность использования их в ПГС с накачкой излучением широко распространенных Nd:YAG-лазеров. Проведенные исследования показали, что кристаллы тиогаллата ртути по совокупности их свойств могут занять лидирующее положение в ряду самых перспективных нелинейных материалов для преобразования частоты лазерного излучения, в том числе для создания эффективных ПГС.

Работа проводилась в рамках проекта МНТЦ № 1897 при финансовой поддержке Европейской комиссии и частичной поддержке РФФИ (грант № 02-02-16687).

1. Levine B.F., Bethea C.G., Kasper H.M., Thiel F.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **12**, 367 (1976).
2. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Паниютин В.Л., Пшеничников С.М.,

- Репяхова Т.М., Рычик О.В., Розенсон А.Э., Троценко Н.К., Устинов Н.Д. *Квантовая электроника*, **6**, 1807 (1979).
3. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М., Рычик О.В., Троценко Н.К., Устинов Н.Д., Щербаков С.И. *Квантовая электроника*, **7**, 2235 (1980).
4. Андреев С.А., Андреева Н.П., Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М. *Квантовая электроника*, **7**, 2003 (1980).
5. Такаока Е., Като К. *Tech. Dig. CLEO'98* (Glasgow, 1998, CWF39, p. 253).
6. Rotermund F., Petrov V. *Opt. Lett.*, **25**, 1 (2000).
7. Rotermund F., Petrov V., Noack F. *Opt. Commun.*, **185**, 177 (2000).
8. Fan Y.X., Eckardt R.C., Byer R.L., Rout R.K., Figelson R.S. *Appl. Phys. Lett.*, **45**, 313 (1984).
9. Бадиков В.В., Блинов П.С., Костерев А.А., Летохов В.С., Малиновский А.Л., Рябов Е.А. *Квантовая электроника*, **24**, 537 (1997).
10. Eckardt R.C., Fan Y.X., Byer R.L., Marquardt C.L., Storm M.E., Esterowitz L. *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 608 (1986).
11. Budni P.A., Knights M.G., Chicklis E.P., Shepler K.L. *Opt. Lett.*, **18**, 1068 (1993).
12. Vodopyanov K.L., Voevodin V.G. *Opt. Commun.*, **114**, 333 (1995).
13. Budni P.A., Ezzo K., Schunemann P.G., Minnigh S., McCarthy J.C., Pollak T.M. *OSA Proc. on Advanced Solid-State Lasers*, **10**, 335 (1992).
14. Budni P.A., Pomeranz L.A., Lemons M.L., Schunemann P.G., Pollak T.M., Chicklis E.P. *Tech. Dig. Conf. on Advanced Solid-State Lasers* (Washington, DC, Optical Society of America, 1998, p. 90).
15. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. *Прикладная нелинейная оптика* (М.: Радио и связь, 1982).
16. Eckardt R.C., Fan Y.X., Byer R.L., Rout R.K., Figelson R.S., Jan van der Laan. *Appl. Phys. Lett.*, **47**, 786 (1985).
17. *Теплотехнический справочник*. Под ред. В.Н.Юренева, П.Д.Лебедева (М.: Энергия, 1976, т. 2).
18. Блейкмор Д. *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1988).
19. Douillet A., Zondy J.J., Yelissev A., Lobanov S., Isaenko L. *J. Opt. Soc. Am. B*, **16**, 1481 (1999).
20. Шашков А.Г., Волохов Г.М., Абраменко Т.Н., Козлов В.П. *Методы определения теплопроводности и температуропроводности* (М.: Энергия, 1973).
21. Beasley J.D. *Appl. Opt.*, **33**, 1000 (1994).
22. Bierlein J.D. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **1104**, 2 (1989).
23. Lingvay L.S., Angert N., Roth M. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3928**, 52 (2000).