

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ CO₂ ЛАЗЕРА НА НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛАХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Ca_xIn_6Te_{10}$

Д.В. Бадиков, В.В. Бадиков, К.В. Митин, В.Л. Панютин, В. Петров,
В.И. Чижиков, Г.С. Шевырдяева

ООО «Малое инвестиционное предприятие «Кристалл-КубГУ»», г. Краснодар

Измерены углы фазового синхронизма при генерации второй гармоники CO₂ лазера по длине кристаллов $PbIn_6Te_{10}$, $Pb_{0.9}Ca_{0.1}In_6Te_{10}$, $Pb_{0.7}Ca_{0.3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0.6}Ca_{0.4}In_6Te_{10}$.

1. Введение

В настоящее время постоянно растёт потребность в доступных компактных широкополосных лазерных излучателях среднего инфракрасного (ИК) диапазона для преобразования с понижением частоты твёрдотельных или газовых лазеров и синхронно накачиваемых оптических параметрических осцилляторах на нелинейных преобразователях частоты, которые важны для многочисленных применений.

За последние годы учёные добились выдающихся результатов по определению различных составляющих биологических структурных объектов в организмах человека и животных. В результате многолетней трудоёмкой работы был расшифрован геном человека. Сейчас в том числе и российскими учёными ведутся работы по расшифровке всех белков нашего организма. Эта задача намного более сложная, чем расшифровка генома. Зная протеомный состав разных органов, врачи с высокой степенью точности могут определять заболеваемость организма, что в разы повышает эффективность лечения. Учёные исследовали 18-ю хромосому человека (их всего 23) и её назвали «русская хромосома» (статья президента РАН Владимира Фортова «Российская газета» – столичный выпуск № 6595 (24)).

Не менее сложная задача состоит в разработке экспресс анализа расшифрованных биологических структурных объектов. Одним из способов, которые учёные недавно начали использовать для идентификации является флуоресцентный метод. Для каждого органического комплекса подбирается частота лазерного излучения, при которой происходит его флуоресценция. По спектру флуоресценции можно быстро идентифицировать биологическую структуру и оценивать её изменение. Для этих целей используются оптические параметрические осцилляторы, созданные на нелинейных преобразователях частоты среднего ИК диапазона, которые в основном разработаны и производятся в Кубанском государственном университете.

Широко известны нелинейные преобразователи частоты как ультрафиолетового, видимого, так и ближнего, и среднего инфракрасного излучения. Область генерации преобразователей частоты не превышает 16 мкм. Поэтому расширение диапазона преобразования когерентного излучения в дальнюю инфракрасную область до 25-30 мкм представляет важную научно-техническую задачу. Решение этой задачи позволит изучить влияние этого нового диапазона излучения на биохимические процессы живых организмов

Наиболее перспективным представляется поиск нелинейных преобразователей частоты среднего и дальнего ИК диапазона из числа теллуридов, обладающих низкими энергиями фононов. Неметаллические твердые вещества, кристаллизующиеся в заполненный β -Mn тип структуры, представляют такой класс соединений.

Мотивы плотнейших упаковок соединений в структуре типа β -Mn представляют собой вытянутые колонки из октаэдров и двух сортов кубооктаэдров вдоль оси третьего порядка [1,2]. С учетом симметрии можно вывести соотношение между β -марганцевыми и структурами основных соединений, относящихся по сути к неметаллическим заполненным β -марганцевым фазам. Структуры их со-

стоят из подрешетки атомов Te, тесно связанной с топологией β -марганцевой структуры, в которой две из четырех искаженных кубооктаэдрических вакансий на каждую псевдокубическую элементарную ячейку занимает Ca, Sn или Pb. 12 из 100 искажённых октаэдрических вакансий занимают атомы Al, Ga и In. При переходе к неметаллическим заполненным β -марганцевым фазам кубическая структура переходит к структурам с ромбоэдрической симметрией R32 или образуется P3₁21/P3₂21.

К таким материалам по литературным данным [1,2] относятся соединения, имеющие подструктуры атомов неметаллов в заполненных фазах β -Mn: Al₇Te₁₀, Ga₇Te₁₀, In₇Te₁₀, CaAl₆Te₁₀, SnGa₆Te₁₀, CaGa₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀, Ag₂Ga₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀. Дополнительно проведены исследования твёрдых растворов переменного химического состава в бинарных системах: PbTe-In₂Te₃, PbTe-Ga₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-CaGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀-CaIn₆Te₁₀, Ag₂Te-Ga₂Te₃, Ag₂Te-In₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-PbIn₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀-MgGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀-MgIn₆Te₁₀. Цель работы заключалась в поиске полей устойчивости нелинейных соединений, определении температуры и характера их плавления, устойчивости этих соединений на воздухе, установлении наличия фаз переменного химического состава, возможности выращивания и получения оптически однородных составов, исследовании их оптических свойств для использования их как преобразователей частоты лазерного излучения [3-9].

2. Твёрдые растворы и измерение углов фазового синхронизма

Экспериментальные результаты показали, что соединения Al₇Te₁₀, Ga₇Te₁₀, In₇Te₁₀ и составы с магнием хотя и имеют гомогенный состав, но растут в виде дендритов, и исследовать их оптические свойства не представляло никакой возможности. CaAl₆Te₁₀, CaGa₆Te₁₀, PbAl₆Te₁₀, CaIn₆Te₁₀ не устойчивы на воздухе и выращенные кристаллы с течением времени разлагались. Наибольшая скорость разложения была у соединений, содержащих алюминий. Монокристаллы SnGa₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀, Ag₂Ga₆Te₁₀ имели двулучепреломление около 0,005 и на них не удалось получить фазовый синхронизм при воздействии лазерным излучением.

Таким образом, из всех соединений были отобраны PbIn₆Te₁₀ и твёрдые растворы переменного химического состава системы PbIn₆Te₁₀-CaIn₆Te₁₀ с концентрацией кальция около 40 мол. %.

В настоящее время нами исследована область устойчивости соединения PbIn₆Te₁₀ в бинарной системе PbTe-In₂Te₃, определена на основе этого соединения широкая область твёрдых растворов переменного химического состава. На полученных монокристаллах PbIn₆Te₁₀ измерены линейные и нелинейные свойства, по данным значений показателей преломления рассчитаны углы фазового синхронизма для различных типов синхронного взаимодействия. Кристалл является одноосным, положительным и относится к тригональной сингонии. Диапазон прозрачности простирается от ближней ИК области более чем 25 мкм и не имеет пиков поглощения (коэффициент поглощения не превышает 0,05 см⁻¹). Показатель преломления PbIn₆Te₁₀ в зависимости от длины волны принимает значения от 3 до 3,2, дисперсия находится в пределах 0,03-0,05. Коэффициент нелинейности составляет 51 пм/В [3-9].

Однако, несмотря на большую значимость получения этого нового материала следует отметить и его недостаток. Кристаллы растут в двухфазовой области с переменным химическим составом. Вследствие этого у них по высоте изменяются оптические свойства. Например, угол фазового синхронизма при генерации второй гармоники (ГВГ) CO₂ лазера изменяется от 32,7° (низ) до 42° (верх). Необходимо было разработать технологию, позволяющую выращивать монокристаллы с более однородным распределением значений углов фазового синхронизма вдоль направления роста. С этой целью были проведены исследования по оценке введения в PbIn₆Te₁₀ различных количеств кальция, который изоморфно замещает свинец. Монокристаллы состава Pb_{1-x}Ca_xIn₆Te₁₀, где x=0; 0,1; 0,3; 0,4 были получены методом Бриджмена-Стокбаргера в кварцевых ампулах при температуре 650° С со скоростью 6 мм/сутки и градиенте температуры в зоне кристаллизации 10-15° С. Кристаллы выращивали в направлении (330), длина их составляла 50 мм. Такая ориентировка позволяла осуществлять ГВГ CO₂ лазера по всей длине кристалла. Ориентировка оптических элементов для составов Pb_{1-x}Ca_xIn₆Te₁₀ была I типа, процесс e-e-o, $\phi=30^\circ$, $\theta=22-35^\circ$ (в зависимости от состава кристалла). Схема и фотографии установки для измерения ГВГ CO₂ лазера представлены на рисунках 1 и 2.

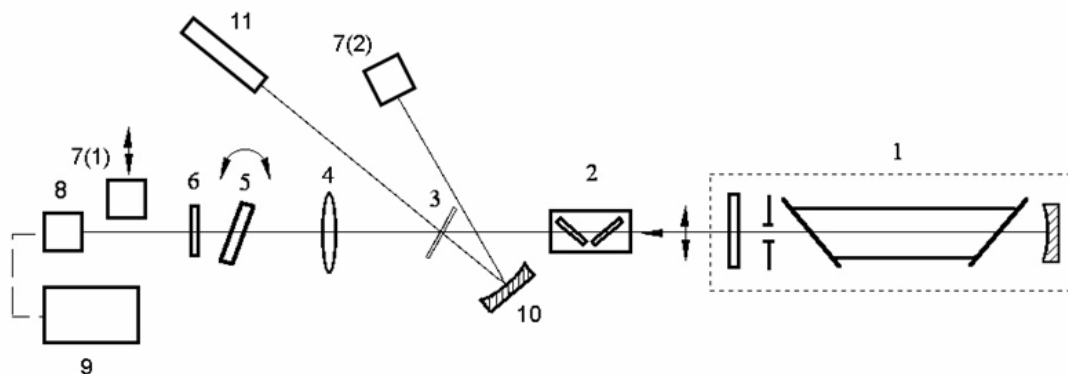
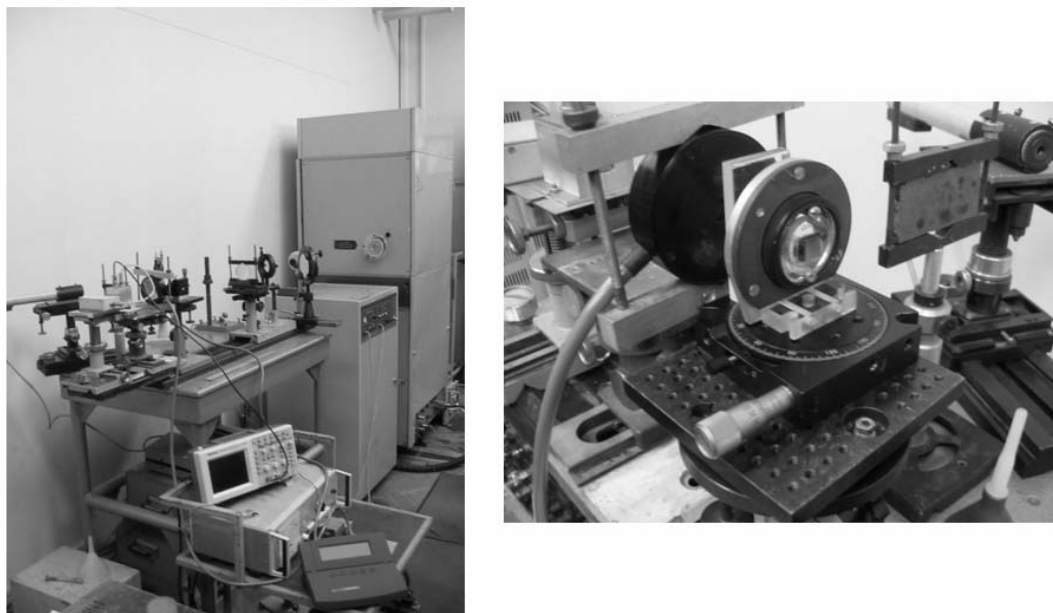


Рис. 1. Схема установки

1 – TE CO₂-лазер (CO₂:N₂ = 2:1, $p = 0,5$ атм, $U_0 = 30$ кВ, длина волны 10.6 мкм, энергия в импульсе 25 мДж, длительность импульса излучения 100 нс, TEM₀₀), 2 – поляризатор, 3 – делительная пластина, 4 - линза ($f = 500$ мм), 5 – нелинейно оптический кристалл, 6 – фильтр из фтористого лития, 7 – измеритель энергии лазерного излучения PE-10BV (Ophir), 8 – пьезоэлектрический приемник МГ-30 (БП-9), 9 – осциллограф TDS-1012, 10 – зеркало, 11 – юстировочный лазер

Излучение CO₂-лазера 1, проходя через поляризатор 2 (используется в качестве ослабителей), фокусировалось при помощи линзы 4 на поверхность исследуемого или тестового нелинейно оптического кристалла 5. Преобразованное излучение на частоте второй гармоники проходило через фильтр 6 и направлялось в измеритель энергии 7(1) или пьезоэлектрический приемник 8. Электрический сигнал, пропорциональный пиковой мощности излучения регистрировался при помощи осциллографа 9. Для контроля энергии излучения накачки использовался измеритель энергии 7(2).

После установки кристалла в держателе проводился поиск его положения, при котором наблюдается максимальный уровень сигнала второй гармоники. Кристалл поворачивался в двух плоскостях и относительно оптической оси схемы. Далее путем перемещения в плоскости приема перемещался приемник с целью получения максимального уровня сигнала.

Рис. 2. Установка для измерения ГВГ CO₂-лазера

Результаты измерений углов фазового синхронизма при ГВГ CO₂ лазера по длине кристаллов PbIn₆Te₁₀, Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀, Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀, Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀ представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение углов фазового синхронизма при ГВГ CO₂ лазера по длине кристаллов PbIn₆Te₁₀, Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀, Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀, Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀

Расстояние от нижней части кристалла, мм	PbIn ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.	Pb _{0,9} Ca _{0,1} In ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.	Pb _{0,7} Ca _{0,3} In ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.	Pb _{0,6} Ca _{0,4} In ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.
0	32,7	31,7	26,8	24,7
10	34,0	32,8	27,9	24,9
20	36,0	34,3	29,0	25,1
30	37,6	35,4	29,8	25,3
40	39,4	36,7	30,4	25,5
50	42,0	38	31,5	25,6

Из таблицы видно, что для состава PbIn₆Te₁₀ угол фазового синхронизма при ГВГ CO₂-лазера в нижней части кристалла составляет 32,7°, а в верхней 42°. Разница в значениях углов фазового синхронизма по высоте кристалла Δθ=9,3°. Для состава Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀ углы синхронизма 31,7° и 38°, а Δθ=6,3°; Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀ углы синхронизма 26,8° и 31,5° Δθ= 4,7°; Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀ углы синхронизма 24,7° и 25,6°, а Δθ=0,7°.

3. Заключение

Изоморфное замещение свинца на кальций приводит к увеличению двулучепреломления в кристаллах, уменьшению угла фазового синхронизма, увеличению эффективности преобразования излучения и уменьшению разброса значений углов фазового синхронизма по высоте кристаллов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и департаментом по науке и образованию Администрации Краснодарского края: грант 13-02-96500_р-юг.

Литература

1. Deiseroth H.J. and Muller H.D. Structural Relations in the Family of Nonmetallic Filled β-Manganese Phases: The New Members AGa₆Te₁₀ (A: Sn, Pb) and PbIn₆Te₁₀. // Z. anorg. Chem. – 1966. – Vol. 622. Pp. 405-410.
2. Kienle and Deiseroth H.J. SnAl₆Te₁₀, SnGa₆Te₁₀ and PbGa₆Te₁₀: superstructures, symmetry relations and structural chemistry of filled β-manganese phases. // Z. Kristallogr. – 1998. – Vol. 213. – Pp. 569-574.
3. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Панютин В.Л., Шевырдяева Г.С., Финтисова А.А., Шеина С.Г., Чижиков В.И., Петров В. Исследование фазовых равновесий в системах: PbTe-In₂Te₃, PbTe-Ga₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-PbIn₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀-CaGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀-CaIn₆Te₁₀ для поиска новых нелинейных кристаллов дальнего ИК диапазона. / Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XIX Всерос. конф. Краснодар, 2013. – С. 214-218.
4. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Панютин В.Л., Шевырдяева Г.С. Новые нелинейные кристаллы для трехчастотных взаимодействий в диапазоне от 2 до 25 мкм. / Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XIV Всерос. конф. Краснодар, 5-11 окт. 2008. – С. 74-78.
5. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Петров В., Панютин В.Л., Финтисова А.А., Шевырдяева Г.С. Оптические свойства теллуригаллата свинца. / Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVII Всерос. конф. Краснодар, 18-24 сент. 2011. – С. 251-254.
6. Badikov V., Badikov D., Shevyrdyaeva G., Tyazhev A., Marchev G., Panyutin V., Noack F., Petrov V., Kwasniewski A. New nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1,7 to 25 μm. / Optical Society of America. 2011. OSA Technical Digest, paper NMA2.

7. Avanesov S., Badikov V., Tyazhev A., Badikov D., Panyutin V., Marchev G., Shevyrdyaeva G., Mitin K., Noack F., Vinogradova P., Schebetova N., Petrov V., Kwasniewski A. PbIn₆Te₁₀: new nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1,7 to 25 μm. // Opt. Mater. Express 2011. – No 1. – P. 1286-1291. URL: <http://dx.doi.org/10.1364/OME.1.001286>.

8. Avanesov S.A., Badikov D.V., Badikov V.V., V.L. Panyutin V.L., Petrov V., Shevyrdyaeva G.S., Martynov A.A., Mitin K.V. Phase equilibrium studies in the PbTe–Ga₂Te₃ and PbTe–In₂Te₃ systems for growing new nonlinear optical crystals of PbGa₆Te₁₀ and PbIn₆Te₁₀ with transparency extending into the far-IR // Journal of Alloys and Compounds. 2014. No 612. P. 386–391.

9. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Панютин В.Л., Петров В., Шевырдяева Г.С., Финтисова А.А., Шеина С.Г., Чижиков В.И. Исследование фазовых равновесий в системах PbTe–Ga₂Te₃, PbTe–In₂Te₃, выращивание новых нелинейных кристаллов PbGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀ дальнего ИК диапазона и анализ их свойств. // Вестник АГУ. Серия: естественно-математические и технические науки. – 2013. – №. 4 (125). – С.154-162.

SECOND-HARMONIC GENERATION OF CO₂ LASER IN NONLINEAR CRYSTALS OF Pb_{1-x}Ca_xIn₆Te₁₀ SOLID SOLUTIONS

**D.V. Badikov, V.V. Badikov, K.S. Mitin, V.L. Panyutin, V. Petrov,
V.I. Chizhikov, G.S. Sevyrdyaeva**

The phase angles of the phase-matching condition for SHG of CO₂ laser along the length of the crystals PbIn₆Te₁₀, Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀, Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀, Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀ are measured.