

ВЛИЯНИЕ МИКРОВКЛЮЧЕНИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ В СРЕДНЕМ
ИК ДИАПАЗОНЕ

В. Г. Артюшенко, Е. М. Дианов

УДК 535.341

Измерены коэффициенты объемного и поверхностного поглощения излучения на длинах волн 1,06, 5 + 6 и 10,6 мкм, а также коэффициенты рассеяния на 10,6 мкм в образцах промышленных кристаллов NaCl, KCl, KBr и CsI. Измеренные величины сопоставлены с концентрацией микровключений в кристаллах, определенной ультрамикроскопическим методом.

Проблема получения высокопрозрачных материалов для мощных инфракрасных лазеров привлекает к себе в последнее время большое внимание. Одним из классов таких материалов, в частности, являются щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК). В ряде работ [1 - 4] было показано, что фундаментальное многофононное поглощение в этих кристаллах в среднем ИК диапазоне экспоненциально убывает с ростом частоты. В получаемых сейчас ЩГК экспериментально измеренные величины коэффициентов поглощения на длинах волн 1,06, 5,25 и 10,6 мкм [1,3 - 5], как правило, превышают уровень фундаментального поглощения, что обусловлено наличием в них поглощающих примесей. Концентрация примесей, приводящих к поглощению $\rho_v = 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ на длине волны $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$, может быть чрезвычайно низкой (например, для KCl достаточно $10^{-7}\% \text{ ClO}_3^- / 6/$). На оптические потери также может существенно влиять форма вхождения примеси в кристалл. Одной из таких форм являются микровключения, в которых примесь находится в собственной фазе. В 1962 году авторы работы [7] обнаружили с помощью ультрамикроскопии в кристаллах NaCl, KCl, KBr и LiF наличие отдельных микровключений размером от нескольких сотен до несколько тысяч ангстрем

с концентрацией от 10^5 до 10^7 см⁻³. По данным /7/, интенсивность рассеяния света в кристаллах в диапазоне 300 - 700 нм коррелировала с величиной концентрации микровключений в них.

В известной нам литературе не удалось обнаружить данных об измерениях зависимости коэффициентов поглощения и рассеяния в среднем ИК диапазоне от содержания микровключений в ШГК. Поэтому нами были измерены коэффициенты объемного и поверхностного поглощения на длинах волн 1,06, 5 + 6 и 10,6 мкм, а также коэффициент рассеяния на 10,6 мкм в кристаллах NaCl, KCl, KBr и CsI.

Была сделана оценка размеров и концентрации микровключений в этих кристаллах. Концентрация микровключений сопоставлена с коэффициентами рассеяния и объемного поглощения, а также с уровнем содержания примесей, определенным спектрофотометрическим методом.

Методика измерений. Спектры пропускания исследованных образцов ШГК были получены на спектрофотометре ИКС-29 с компенсацией поверхностного поглощения в опорном луче тонкой пластинкой исследуемого материала /4/. Так как чувствительность в определении коэффициента поглощения из спектров пропускания повышается с увеличением длины образца, измерения производились на кристаллах длиной $l \approx 10$ см. Коэффициенты объемного и поверхностного поглощения измерялись методом лазерной калориметрии /8/ с использованием лазера YAG:Na^{3+} ($\lambda = 1,06$ мкм), CO_2 -лазера ЛГ-22 ($\lambda = 10,6$ мкм) и отпаянного CO -лазера, работавшего при комнатной температуре и генерировавшего несколько десятков линий в диапазоне от 5 до 6 мкм. Для ультрамикроскопии мы использовали криптоновый лазер мощностью 200 мВт на длине волны 0,647 мкм в качестве источника освещения микровключений, которые наблюдались под прямым углом к лучу с помощью микроскопа с фотонасадкой. Измерения рассеяния производились на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм с использованием в качестве приемника излучения фотосопротивления HgCdTe , которое располагалось под прямым углом к лучу лазера. Для измерений использовались промышленные кристаллы NaCl, KBr, CsI и KCl.

Результаты. В спектрах пропускания всех исследованных кристаллов, кроме образца KCl №3, были обнаружены полосы примесного поглощения. Наиболее интенсивными были примесные полосы в CsI.

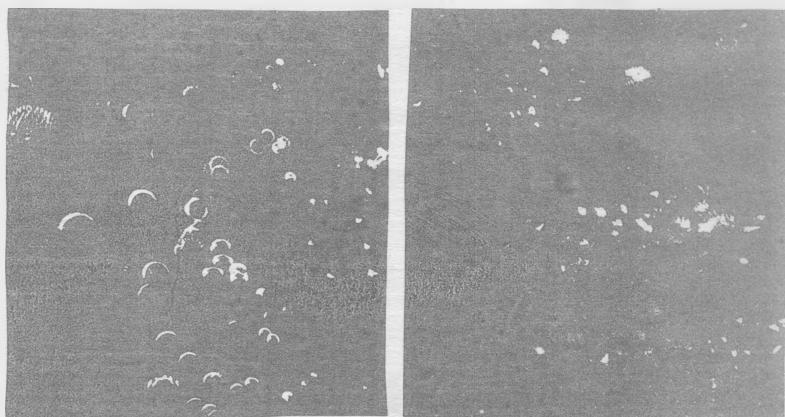
Таблица I

Коэффициенты объемного μ_v и поверхностного μ_n поглощения в образцах NaCl, KCl, KBr и CsI на длинах волн 1,06, 5+6 и 10,6 мкм, а также коэффициенты релеевского рассеяния χ на 10,6 мкм и концентрация микровключений. Величины минимальных измеренных μ_v взяты из работ [1,3,4,9,10].

| Длина волны, мкм | 1,06 | | | 5 + 6 | | | 10,6 | | | | | Концентрация микро- включений, см ⁻³ |
|---------------------|---------------------------------|-----------------|--------------|---------------------------------|-----------------|--------------|---------------------------------|-----------------|-------|-------------|-----------------------------------|---|
| | $10^4 \mu_v$, см ⁻¹ | | $10^4 \mu_n$ | $10^4 \mu_v$, см ⁻¹ | | $10^4 \mu_n$ | $10^4 \mu_v$, см ⁻¹ | | | $10^4 \chi$ | $10^7 \chi$, см ⁻¹ | |
| | эксп. | МИНИМ. ЭКСП. | | эксп. | МИНИМ. ЭКСП. | | эксп. | МИНИМ. ЭКСП. | теор. | | | |
| NaCl | 2,6 | 0,07 | 3,6 | 1,8 | 0,34 | 9 | 10 | 11 | 11 | 65 | 2 | - |
| KCl N1 | 13 | 0,07 | 13 | 1,9 | 0,02 | 2,7 | 12 | 0,7 | 0,7 | 6 | 4 | 10^5 |
| KCl N2 | 17 | 0,07 | 6 | 2,5 | 0,02 | 2 | 18 | 0,7 | 0,7 | 1 | 10 | $10^5 + 10^6$ |
| KCl N3 | 0,8 | 0,07 | 0,3 | 1,2 | 0,02 | 2 | 2,9 | 0,7 | 0,7 | 1,5 | 2 | 10^4 |
| KBr | 0,5 | 0,03 | 1,3 | 1,3 | - | 3,2 | 11 | 0,002 | 0,002 | 1,6 | 2 | $10^4 + 10^5$ |
| CsI | 27 | - | 53 | 6,2 | - | 1,4 | 140 | - | - | 55 | 40 | 10^6 |

Идентификация этих полос показала наличие примесей CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^- , IO_4^- в области 7 - 20 мкм и OH^- в области 2,5 - 3 мкм /6/. Менее интенсивными были полосы CO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и OH^- в образце КС1 №2. Остальные кристаллы имели слабые полосы примесного поглощения в области 7 - 12 мкм: в КС1 №1 - CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} ; в КВг - BrO_3^- , CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} ; в NaCl - HCO_3^- , SO_4^{2-} . Коэффициенты поглощения, определенные из пропускания на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм, совпадали по порядку величины с результатами, полученными методом лазерной калориметрии для объемного поглощения. Поглощение для всех длин волн 1,06, 5 + 6 и 10,6 мкм обусловлено в основном примесями, так как измеренные значения k существенно превышают фундаментальные пределы и величины, полученные на особо чистых кристаллах (см. табл. I), которые выращивались в атмосфере CSl_4 .

Ультрамикроскопическое исследование образцов показало наличие микровключений с размерами порядка $10^2 - 10^3$ Å при концентрациях $10^4 - 10^6$ см⁻³. Длина волны освещения $\lambda = 0,647$ мкм в несколько раз превышала размеры микровключений, поэтому они выглядели под микроскопом как светящиеся точки. Из-за дифракции на краю объектива точки были окружены концентрическими кольцами, диаметр которых увеличивался по мере смещения микровключения из фокальной плоскости (рис. I). В случае, когда два микровключе-



Р и с. I. Микровключения в кристаллах КС1. Увеличение в 150 раз

ния находились на расстоянии ~ 10 мкм, на дифракционные кольца накладывалась система интерференционных полос, перпендикулярных прямой, соединяющей микровключения (рис. 1). Мы нашли, что в образцах с высокой концентрацией микровключений (КС1 №2 и Св1) микровключения имели размеры порядка $\sim 10^3$ Å и были распределены по объему относительно равномерно, а в образцах с меньшей концентрацией (КС1 №1, КС1 №3, КВт) микровключения размером порядка $\sim 10^2$ Å в основном декорировали границы блоков и дислокаций.

Почти для всех исследованных нами образцов величины коэффициентов объемного поглощения и особенно, коэффициентов рассеяния коррелировали с концентрацией микровключений (табл. I). Исключением является образец NaCl, в котором не удалось обнаружить видимых микровключений. Это, по всей видимости, объясняется тем, что методом ультрамикроскопии на длине волны 0,647 мкм при экспозиции 1 мин можно обнаружить только достаточно крупные микровключения (более 100 Å). Более мелкие микровключения, конечно, участвуют в процессах поглощения и рассеяния излучения. То, что в виде крупных микровключений содержится только часть примеси, подтверждает тот факт, что изменение концентрации микровключений на порядок и более сопровождается изменением поглощения и рассеяния в образцах КС1 №2 и №3 всего в несколько раз. Хотя объемная доля крупных микровключений в исследованных нами кристаллах относительно невелика (при концентрации 10^6 см $^{-3}$ микровключений размером 10^3 Å их объемная доля составляет 10^{-9} и не является основной причиной примесного поглощения), она почти во всех образцах коррелирует с уровнем поглощения (табл. I), так как, по-видимому, является характеристикой, отражающей общий уровень содержания примесей в исследованных образцах ШГК.

Крупные микровключения более существенно влияют на уровень рассеяния, так как он является квадратичной функцией объема рассеивающих центров. Что касается поверхностного рассеяния на исследованных образцах, то наши измерения показали, что оно существенно превышает уровень объемного рассеяния в отличие от рассеяния в видимом диапазоне. Это объясняется различной зависимостью коэффициентов объемного и поверхностного поглощения от длины волны. Поверхностное поглощение (табл. I) обусловлено,

по-видимому, загрязнением поверхности в процессе обработки и адсорбцией воды. Поверхности скола (образцы КС1 №2 и №3) имели в основном более низкий уровень поверхностного поглощения, чем оптически полированные (остальные образцы).

Поступила в редакцию
27 мая 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. В. Bendow, J. Electr. Mater., 3, N 1, 101 (1974).
2. T. C. McGill, Opt. Prop. of Highly Transp. Sol., Plenum Press, N.-Y., 1975, p. 3.
3. M. Hass, В. Bendow, Appl. Opt., 16, 2882 (1977).
4. T. F. Deutsch, J. Phys. Chem. Sol., 34, 2091 (1973).
5. Е. С. Букова и др., ОМП, № 12, 29 (1977).
6. M. Flannery, M. Sparks, Proc. of Simp. "Laser Induced Damage in Opt. Mater.", NBS Boulder, Colorado, 1977.
7. K. G. Bansigir, E. E. Schneider, J. Appl. Phys., Suppl., 32, 383 (1962).
8. В. Г. Артюшенко, Е. М. Дианов, Е. П. Никитин, Квантовая электроника, 5, № 5, 1065 (1978).
9. S. D. Allen, J. E. Rudisill, Appl. Opt., 16, 2914 (1977).
10. S. D. Allen, J. A. Harrington, Appl. Opt., 17, 1679 (1978).
11. H. E. Bennet, Opt. Eng., 17, 480 (1978).