

- на основе эффекта Бормана. – Великий Новгород.: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2006. – 493 с.
20. Филиппов М.М., Бабушкин Ю.В., Грибенюков А.И., Гинсар В.Е. Оценка динамики температурного поля в рабочем объеме вертикальной установки Бриджмена при продольно-осевом перемещении ростового контейнера в процессе выращивания кристаллов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 2. – С. 104–109.
 21. Филиппов М.М., Гинсар В.Е., Бабушкин Ю.В. Моделирование нестационарного теплопереноса при выращивании кристаллов методом Бриджмена // Молодежь и современные информационные технологии: Сб. трудов IX Всерос. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Томск, 11–13 мая 2011. – Ч. 1. – Томск: СПб Графика, 2011. – С. 22–23.
 22. Верозубова Г.А., Грибенюков А.И. Рост кристаллов $ZnGeP_2$ из расплава // Кристаллография. – 2008. – Т. 53. – № 1. – С. 175–180.

Поступила 07.03.2012 г.

УДК 669.017.11

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЦ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ GaSe

Ю.М. Андреев***, Е.А. Вайтулевич****, В.А. Светличный*, В.В. Зуев**,
А.Н. Морозов**, К.А. Кох****, Г.В. Ланский**

*Томский государственный университет

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

***Томский политехнический университет

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

E-mail: xim@pisem.net

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии применен для анализа состава и структуры чистых полупроводниковых кристаллов селенида галлия, используемых в нелинейной оптике. По результатам исследования эффективности генерации второй гармоники CO_2 -лазеров и смешения спектральных компонент фемтосекундного Ti: Sapphire лазера установлено, что линейные оптические и эффективные нелинейные свойства кристаллов GaSe в существенной мере определяются относительным содержанием второй фазы – Ga_2Se_3 .

Ключевые слова:

Нелинейный оптический кристалл GaSe, дифференциальная сканирующая калориметрия, кристаллическая структура, нелинейные оптические свойства.

Key words:

Nonlinear optical crystal GaSe, differential scanning calorimetry, crystal structure, nonlinear optical properties.

Введение

Параметрическое преобразование частоты лазерного излучения в ИК-диапазон методами нелинейной кристаллооптики является эффективным способом создания источников когерентного излучения в неосвоенных спектральных диапазонах, что определяет актуальность задачи поиска новых нелинейных кристаллов и определение их физических свойств. Одними из самых перспективных для применения в качестве параметрических преобразователей частоты являются слоистые кристаллы ϵ -политипа GaSe. Внутри примитивного четырехатомного слоя этих кристаллов преобладает сильная ковалентная связь, а между собой слои соединены слабыми электростатическими взаимодействиями, что обуславливает сильную анизотропию и экстремальность многих других физических свойств.

С другой стороны, слабые межслоевые связи обуславливают наличие разновидностей их упаковки в виде трех различных политипов гексогональной структуры: β (точечная группа симметрии

$6/mmm$), ϵ ($\bar{6}2m$) и δ ($6mm$), а также в виде γ -политипа ($3m$) ромбоэдральной структуры. Образование того или иного политипа, или чаще, состава смеси политипов, существенно зависит от метода и состояния ростовой технологии. В дополнение, слоистая структура приводит к чрезвычайно низким механическим свойствам: почти нулевой твердости по шкале Мооса и легкости расслоения [1]. Эти обстоятельства определяют большой разброс известных данных о физических свойствах широко распространенных кристаллов GaSe выращиваемых вертикальным методом Бриджмена, и сдерживают их практическое использование.

Легирование и получение твердых растворов (глубокое легирование) существенно улучшает механические свойства кристаллов GaSe при сохранении структуры [2–5]. Наряду с механическими, существенно модифицируются другие физические свойства, ответственные за эффективность преобразования частоты. Однако, вопрос получения легированных кристаллов GaSe необходимой структуры (точечная группа симметрии $\bar{6}2m$, ϵ -политип)

и однофазного (гомогенного) химического состава обостряется отсутствием достоверных данных о допустимых уровнях легирования различными элементами и несовершенством существующих технологий.

Само количественное определение химического и политипного состава как чистых, так и легированных кристаллов является трудной и до конца нерешенной задачей [6, 7]. Так, при рентгеноструктурном анализе имеет место существенное перекрытие дифракционных рефлексов различных политипов [8], усложненное наложением спектров иных фаз кристаллов. Использование нелинейно-оптического метода [8] позволяет определить наличие и общее содержание ацентросимметричных политипов во всем объеме кристаллов GaSe, где возможно выполнение условий фазового синхронизма, но отсутствие данных о коэффициентах нелинейной восприимчивости кристаллов γ - и δ -политипов затрудняет анализ и не позволяет идентифицировать фазовый состав.

Такое положение дел затрудняет решение практических задач совершенствования технологии роста и разработки преобразователей частоты на основе чистых и легированных кристаллов GaSe. Целью настоящей работы было рассмотрение возможности использования дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для оценки состава и качества кристаллических структур GaSe для нелинейной оптики.

Эксперимент

Для исследования структуры были специально выращены вертикальным методом Бриджмена 2 образца (буля) кристалла GaSe. Образец № 1 выращивался в оптимальных условиях, а образец № 2 был получен при росте с отклонением теплового режима выращивания и состава от оптимальных условий [9].

Термический анализ состава образцов кристаллов проводили в стандартных тиглях из Al_2O_3 25/40 мкл с использованием прибора синхронного термического анализа STA 409 PC (Netzsch Gerätebau GmbH, Германия) в инертной среде (аргон) со скоростью нагревания $10^\circ C/мин$. Максимальная температура нагрева составляла $1050^\circ C$. Масса исследуемых образцов была в пределах 11...13 мг.

Термоанализатор STA 409PC позволяет одновременно регистрировать тепловые эффекты (методом дифференциально-сканирующей калориметрии – ДСК) и изменение массы (термогравиметрический (ТГ) анализ). Поскольку предварительный анализ ТГ-зависимостей всех исследуемых составов показал отсутствие изменения массы в процессе нагревания в пределах чувствительности прибора, все наблюдаемые эффекты на ДСК-зависимостях связаны с фазовыми переходами и на них не влияют процессы испарения. В дальнейшем предлагаемый подход рассматривает только ДСК-измерения.

Нелинейно-оптические свойства образцов определяли по эффективности генерации второй гармоники. Для этого использовалась установка, собранная по традиционной схеме [10]. Для накачки кристаллов использовалось два источника излучения:

- Перестраиваемый по линиям излучения в диапазоне 9,2...10,8 мкм CO_2 -лазер низкого давления, который генерировал импульсное излучение в ТЕМ₀₀ моде с частотой повторения импульсов 400...1000 Гц, пиковая мощность импульса излучения длительностью 150 нс на полумаксимуме амплитуды достигала 500 Вт, а длительность «хвоста» импульса излучения не превышала 1 мкс и содержала около 50 % полной энергии импульсов.
- Оптический параметрический усилитель Topas-C (Литва), с диаметром поперечного сечения пучка излучения $\varnothing 1,4$ мм, который генерировал импульсы сверхкороткой длительностью 60...90 фс с перестройкой в диапазонах 1,1...1,6 и 1,6...2,9 мкм. Средняя суммарная мощность излучения составляла $\sim 0,5$ Вт при нестабильности ≤ 1 %.

Для исследования выбраны образцы кристаллов GaSe с уровнем оптических потерь $\leq 0,05$ см⁻¹ (образец № 1) и ~ 1 см⁻¹ (образец № 2) в области максимальной прозрачности, выращенных с отклонением теплового режима выращивания и состава от оптимальных условий [9]. Исследуемый образец кристалла GaSe устанавливался на поворотный столик RSA100 (Zolix Instruments Co. Ltd, КНР) с компьютерным управлением. Точность углового позиционирования кристалла, таким образом, составляла $18''$. Кристалл располагался на расстоянии 1 м от выходного окна лазера. Пучок накачки фокусировался на поверхность кристалла линзой из BaF_2 с фокусным расстоянием 65 мм. При помощи второй идентичной линзы излучение второй гармоники фокусировалось на пироэлектрический детектор МГ-30 (Россия) с чувствительностью не хуже $7 \cdot 10^8$ см \cdot Гц^{1/2}/Вт в области 2...20 мкм.

Остаточное излучение лазера, прошедшее через кристалл GaSe, отсекалось двумя пластинками LiF толщиной 4 мм, расположенными, соответственно, со стороны выходной поверхности кристалла и перед входным окном детектора. Для контроля длины волны излучения CO_2 -лазера использовался УФ-ИК монохроматор SPB300 (Zolix, КНР). Сигнал второй гармоники регистрировался и усреднялся по 1000 импульсам с помощью осциллографа TDS 2022 (Tektronix).

При накачке кристалла импульсами сверхкороткой длительности для регистрации излучения второй гармоники применялся PbS-фоторезистор DPbS2900 (Zolix, КНР), с обнаружительной способностью не хуже $5 \cdot 10^8$ см \cdot Гц^{1/2}/Вт в диапазоне 0,8...2,9 мкм, постоянной времени ≤ 200 мкс и откликом $\geq 3 \cdot 10^4$ В/Вт.

Результаты исследования и обсуждение

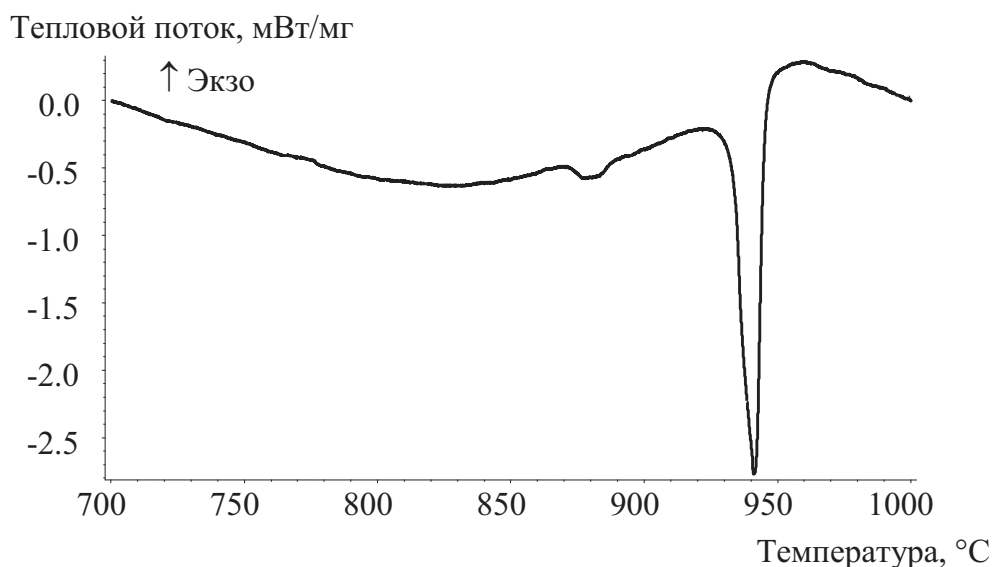
Анализ ДСК-зависимостей проведён на основе диаграммы состояния двойной системы Ga-Se [11], для которой характерно наличие двух видов селенидов галлия:

1. GaSe (темно-красный или красно-бурый, плотность 5,03 г/см³), кристаллизуется в α -, β -, γ - и ε -политипы [6];
2. Ga₂Se₃ (темно-серые кристаллы (порошок в объеме красного цвета), плотность 4,92 г/см³), кристаллизуется еще в трех модификациях: α (при температуре ≤ 600 °С), γ (до ≥ 800 °С имеет дефектную неупорядоченную структуру сфа-

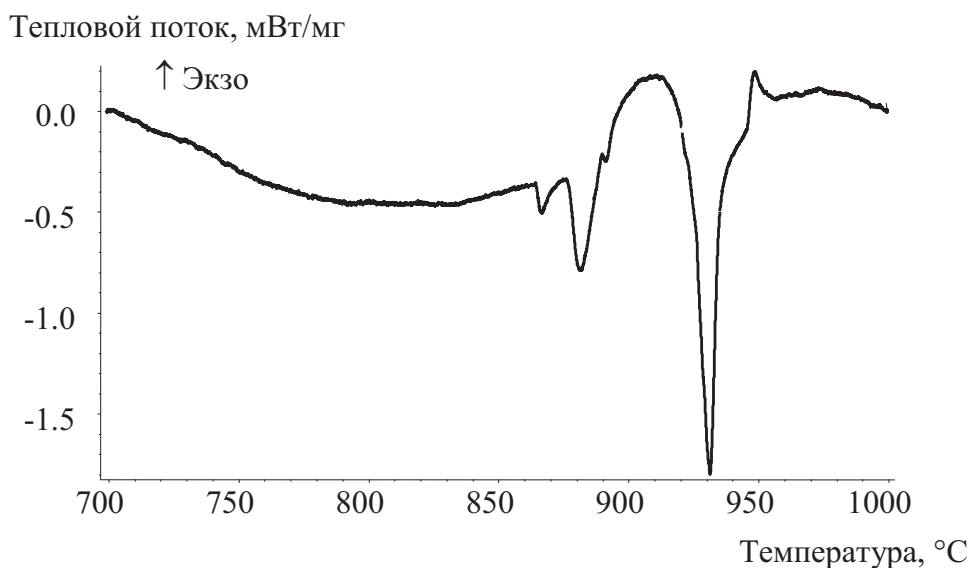
лерита) и промежуточную β (с упорядоченной структурой кристаллизуется в тетрагональной решетке) [6].

Согласно диаграмме состояний два чистых соединения GaSe и Ga₂Se₃ плавятся при температурах 938 и 1005 °С, соответственно. В системе Ga-Se существует область несмешиваемости в жидком состоянии при 915 °С с критической точкой вблизи 1000 °С при содержании селена около 22 %.

На экспериментально полученных ДСК-зависимостях образцов № 1 и 2 до 1000 °С наблюдался ряд эндотермических максимумов плавления. Примеры ДСК зависимостей приведены на рисунке.



a



б

Рисунок. ДСК-зависимости для кристаллов GaSe: образец № 1 (а) и № 2 (б)

На характерной для качественного образца № 1 ДСК-кривой (рис. 1, а) наблюдается интенсивный эндотермический максимум при 940 °С, характерный для плавления соединения ϵ -GaSe, с эндоэффектом – 140 Дж/г, и слабый неразрешенный эндоэффект при 873...887 °С с общим эндоэффектом – 7 Дж/г, который можно отнести к существованию в системе небольшой примеси эвтектики GaSe–Ga₂Se₃. Проведенный в идентичных условиях анализ навесок из различных частей были № 1 показал, что воспроизводимость и соотношение между величинами тепловых эффектов сохраняются одинаковыми для всего ее объема.

Иная картина наблюдается для образца № 2 невысокого оптического качества (рис. 2, б). Помимо эндотермического эффекта при 940 °С величиной – 150 Дж/г, характерного для соединения GaSe, в области температур ниже 900 °С присутствует набор достаточно интенсивных эндоэффектов при 866, 884 и 891 °С с общей величиной более – 25 Дж/г, соответствующих плавлению эвтектики соединений GaSe и Ga₂Se₃, предположительно, различных политипов.

Возможность наличия различных политипов GaSe подтверждается при анализе эффектов плавления этого соединения при 940 °С, максимум которых сдвинут в область низких температур относительно эндоэффекта образца № 1, а его форма усложнена по отношению к соответствующему эндоэффекту на рис. 1, а наличием нескольких структур с близкой температурой плавления. Политипные переходы относятся к фазовым превращениям второго рода, поэтому эти переходы не сопровождаются резкими изменениями структуры. При этом разница в температурах плавления различных политипов одного и того же соединения невелика (10...20 °С). Поэтому, рассматривая эндоэффект в области 924...950 °С, можно предположить, что в образце № 2 кроме политипов Ga₂Se₃, содержатся и различные политипы GaSe. При анализе можно выделить по крайней мере 3 политипа с температурами плавления ~922, 931, 941 °С, причем максимальное содержание (согласно соотношению между площадями эффектов) соответствует, вероятно политипу с температурой плавления 931 °С.

Данных по термическому анализу непосредственно кристаллов GaSe в литературе нет, соответственно отсутствуют данные о теплофизических свойствах различных политипов. Параллельно с термическим анализом, образцы № 1 и 2 были исследованы методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 6000 (Shimadzu). При анализе дифрактограмм не было получено полного соответствия с каким либо конкретно политипом, что подтверждает наличие в образцах одновременно различных политипов GaSe, однако наложение дифракционных максимумов близких по структуре β , ϵ и δ политипов не позволяют из дифрактограмм количественно определить политипный состав образцов.

Экспериментальное исследование генерации второй гармоники CO₂-лазера проведено в образцах кристаллов миллиметровых размеров, а смешение спектральных компонентов фемтосекундного лазера – в образцах толщиной 30...100 мкм со сканированием пучков накачки по входным поверхностям кристаллов в обоих случаях. При накачке широкоапертурными (≥ 5 мм в диаметре после коллимации) пучками установлена сильная корреляция (коэффициент корреляции $r \geq 0,9$) эффективности преобразования частоты и отношения площади эндоэффектов при 884 и 940 °С. Различие в эффективностях преобразования частот близко к квадратичному закону, что указывает на соответствие отношения площадей приведенным длинам кристалла GaSe ϵ -политипа и соединения Ga₂Se₃.

Генерация второй гармоники излучения фемтосекундного лазера с применением диафрагмированных малоапертурных ($\varnothing, 1...1,0$ мм) пучков показало существенную зависимость эффективности накачки от места ввода излучения. При уменьшении диаметра пучка вариации эффективности увеличивались и позволили определить локальные неоднородности субмиллиметровых (могут быть обусловлены обнаруженными точечными дефектами на поверхности и в объеме кристалла) и миллиметровых размеров, скорее всего обусловленных включением соединения Ga₂Se₃ и иных политипов GaSe.

Заключение

Показана принципиальная возможность применения метода дифференциальной сканирующей калориметрии (термического анализа) для эффективной характеристики химического состава и кристаллической структуры нелинейных полупроводниковых кристаллов GaSe во всем их объеме. Проведенные исследования позволили определить высокую корреляцию ($r \geq 0,9$) эффективности преобразования частот и отношения площади эндоэффекта при 884 °С к площади эндоэффекта при 940 °С (рис), что указывает на относительный вклад кристаллических фаз Ga₂Se₃ и ϵ -политипа GaSe в изменение нелинейных оптических свойств кристаллов. Обнаруженная трансформация эндоэффектов на термограммах и вариации параметров дополнительных эндоэффектов указывают на чувствительность метода ДСК к изменению политипного состава и возможность идентификации с его помощью химических структур и политипов кристаллов GaSe. Дальнейшие исследования будут направлены на установление соответствующих количественных соотношений между структурой и политипным составом кристаллов, их термоаналитическими кривыми и нелинейно-оптическими свойствами, а также анализ возможностей применения ДСК для анализа легированных кристаллов GaSe.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН «Нелинейные халькогенидные кристаллы для сверхширокополосных преобразователей лазерных частот».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Handbook for nonlinear optical crystals, 3rd ed. – Berlin: Springer, 1999. – V. 64. – 413 p.
2. Allakhverdiev K.R., Guliev R.I., Salayev E.Y., Smirnov V.V. Investigation of linear and nonlinear optical properties of GaS_{1-x}Se_x crystals // Sov. J. Quantum Electron. – 1982. – V. 12. – P. 947–949.
3. Suhre R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Optics Letters. – 1997. – V. 22. – № 11. – P. 775–777.
4. Zhang D.H.-Z., Kang Z.-H., Jiang Yu., Gao J.-Yu., Wu F.-G., Feng Z.-S., Andreev Yu.M., Lanskie G.V., Morozov A.N., Sachkova E.I., Sarkisov S.Yu. SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe_{1-x}S_x, x≤0.412, crystals at room temperature // Optics Express. – 2008. – V. 16. – № 13. – P. 9951–9957.
5. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., Gao J.-Yu., Jiang Yu., Zhang H.-Z., Andreev Yu.M., Lanskie G.V., Atuchin V.V., Gavrilova T.A. SHG in doped GaSe: In crystals // Optics Express. – 2008. – V. 16. – № 13. – P. 9978–9985.
6. Fernelius N.C. Properties of gallium selenide single crystal // Prog. Crystal growth and Charact. – 1994. – V. 28. – P. 275–353.
7. Байдуллаева А., Власенко З.К., Даулетмуратов Б.К., Кузан Л.Ф., Мозоль П.Е. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaSe, подвергнутых воздействию лазерного облучения // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39. – № 4. – С. 405–408.
8. Andreev Yu.M., Kokh K.A., Lanskie G.V., Morozov A.N. Structural characterization of pure and doped GaSe by non-linear optical method // J. Crystal Growth. – 2011. – V. 318. – P. 1164–1166.
9. Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Lanskie G.V., Morozov A.N., Pokrovsky L.D., Sarkisov S.Yu., Voevodina O.V. Growth, real structure and applications of GaSe_{1-x}S_x crystals // Mat. Sci. Eng. B. – 2006. – V. 128. – P. 205–210.
10. Andreev Yu.M., Butuzov V.V., Verozub G.A., Gribenyukov A.I., Davydov S.V., Zakharov V.P. Generation of the Second Harmonic of Pulsed CO₂-Laser Radiation in AgGaSe₂ and ZnGeP₂ Single Crystals // Laser Physics. – 1995. – V. 5. – No. 5. – 3. 1014–1019.
11. Химия и технология редких и рассеянных элементов / 2-е изд. под ред К.А. Большакова. Ч. 1. – М.: Высшая школа, 1976. – 368 с.

Поступила 01.11.2011 г.

УДК 661.832.321

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ
НА ПРОЦЕСС ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ГАЛУРГИЧЕСКОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ**

К.Г. Кузьминых, В.З. Пойлов, О.К. Косвинцев*

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

*Березниковский филиал ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

E-mail: kgkuz@mail.ru

Изучено влияние параметров ультразвуковой обработки (интенсивность воздействия, продолжительность, объем обрабатываемой суспензии) на гранулометрический состав галургического хлорида калия. Установлено, что при увеличении интенсивности ультразвукового воздействия и продолжительности обработки происходит уменьшение среднего размера кристаллов, а при увеличении объема обрабатываемой суспензии эффективность ультразвукового воздействия уменьшается.

Ключевые слова:

Хлорид калия, ультразвуковая обработка, интенсивность акустического воздействия, продолжительность, средний размер.

Key words:

Potassium chloride, ultrasonic machining, intensity of acoustical affecting, duration, average size.

Технический хлорид калия, получаемый методом кристаллизации (галургическая технология), имеет широкий спектр применения. Основное применение хлорида калия – это сельское хозяйство, где его используют в качестве минерального удобрения. В промышленности он используется также как сырье при производстве химических продуктов (сульфата калия, гидроксида калия и многих других), заменителей кожи, синтетического каучука, хлебопекарных и кормовых дрожжей, лечебно-профилактической соли. Иногда применяется в качестве добавки к поваренной соли («соль с пониженным содержанием натрия») [1]. В зависимости от области применения КСl должен обладать определенным набором характеристик. Основными характеристиками кристалли-

ческого КСl являются содержание основного вещества и гранулометрический состав. Галургическая технология получения КСl обеспечивает необходимую чистоту продукта. При данном способе получения размер кристаллов зависит от режима работы вакуум-кристаллизационной установки (ВКУ), имеющей ограниченные возможности варьирования гранулометрического состава. В связи с этим становится актуальной проблема разработки способа получения галургического КСl с заданным гранулометрическим составом и возможностью оперативного перехода на производство продукта с различным размером кристаллов.

Получаемый на ОАО «Уралкалий» БКПРУ-4 в 7-ступенчатой ВКУ КСl имеет средний размер кристаллов 0,57 мм, что не соответствует требова-