

Пропускание кристаллов CsI, AgCl, КРС-5, КРС-6 в терагерцовой области спектра

© И.А. Каплунов¹, Г.И. Кропотов², В.Е. Рогалин³, А.А. Шахмин²

¹ Тверской государственный университет,
170100 Тверь, Россия

² ООО „Тидекс“,
194292 Санкт-Петербург, Россия

³ Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
191186 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: grigorykropotov@tydex.ru; kaplunov.ia@tversu.ru; v-rogalin@mail.ru

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

В окончательной редакции 03.02.2021 г.

Принята к публикации 10.02.2021 г.

Измерены спектральные зависимости коэффициента пропускания монокристаллов CsI, AgCl, КРС-5 и КРС-6 в инфракрасном (ИК) и терагерцовом (ТГц) диапазонах. Рассчитаны спектральные зависимости коэффициента поглощения (ослабления) этих кристаллов в области спектра 200–3000 μm . Обнаружено, что данные кристаллы обладают в миллиметровой области прозрачностью, что позволяет использовать материалы при работе с излучением ТГц диапазона. Следует отметить, что в отличие от ИК области спектра оптическое качество поверхности образцов кристаллов практически не влияет на пропускание в миллиметровом диапазоне.

Ключевые слова: терагерцовый диапазон, CsI, AgCl, КРС-5, КРС-6, пропускание, поглощение, показатель преломления, спектрофотометр, монокристалл.

DOI: 10.21883/OS.2021.06.50992.1831-21

Введение

В XXI веке заметно активизировались работы по освоению терагерцового (ТГц) диапазона электромагнитного излучения [1–3]. Эта область (30–3000 μm , 0.1–10 THz) занимает промежуточное положение между инфракрасным (ИК) излучением и радиодиапазоном. Она оказалась гораздо менее изученной, нежели соседние диапазоны. Причины просты — большие потери на пропускание в атмосфере, отсутствие хороших источников излучения и чувствительных приемников. В процессе исследований были найдены, хотя и узкие, но вполне приемлемые полосы пропускания в атмосфере и созданы достаточно эффективные приёмники излучения. Появились различные источники излучения, в том числе и лазеры [4–8], причем довольно мощные.

Выяснились многие весьма важные возможные применения ТГц излучения в системах безопасности, астрономии, спектроскопии диэлектрических и полупроводниковых материалов, а также медицине. Одежда прозрачна в этом диапазоне, а энергия кванта излучения чрезвычайно мала. Это позволило применять ТГц излучение при осмотре пассажиров и багажа в аэропортах и на вокзалах вместо вредного рентгена [1–3]. Реликтовое излучение имеет значительную составляющую в ТГц области, а вывод астрономических приборов в космос позволяет избавиться от потерь в атмосфере. Ведутся интенсивные исследования по использованию ТГц

излучения в медицинской диагностике и для лечения онкологических заболеваний [9,10].

Однако возникла ещё одна проблема — дефицит оптических материалов для этой области спектра [11–13]. Оказалось, что в ТГц диапазоне прозрачны лишь некоторые кристаллы и пластики. Если для маломощных излучателей вполне применимы прозрачные элементы (пластины, линзы, клинья и др.) из органических пластических материалов, таких как полиметилпентен, полиэтилен, фторопласт и др., то для использования в силовой оптике требуются материалы с высокой оптической стойкостью.

Поиски таких материалов активно ведутся. Это прежде всего кристаллические полупроводники и диэлектрики — кремний, сапфир и кварц [11]. Очень перспективен оказался сравнительно новый оптический материал — поликристаллический алмаз, который уже выпускается промышленностью [14–17]. Однако для широкого применения в ТГц приборах, которые удовлетворяли бы всем требованиям по эксплуатационным и оптическим характеристикам, перечисленных материалов явно недостаточно.

В настоящей работе, являющейся продолжением цикла исследований прозрачных кристаллических материалов для ТГц области спектра [11,18,19], рассмотрены оптические свойства группы пластичных ионных монокристаллов: йодида цезия (CsI), хлорида серебра (AgCl), а также твёрдых растворов галогенидов таллия КРС-

5 (бромид–йодид, PbBr-I) и КРС-6 (бромид–хлорид, PbBr-Cl).

Материалы и методика эксперимента

Характерной чертой рассматриваемых в данной работе ионных монокристаллов является их склонность к пластической деформации и крайне низкая твердость: йодид цезия имеет твердость по Моосу 1–2, а остальные кристаллы 2.2–2.5.

Два из исследуемых кристаллов, КРС-5 и CsI , прозрачны до $50\ \mu\text{m}$, что попадает в формально обозначенный и общепринятый диапазон ТГц области ($30\text{--}3000\ \mu\text{m}$). AgCl прозрачен до $25\ \mu\text{m}$, а КРС-6 — до $30\ \mu\text{m}$. Это практически примыкает к ТГц диапазону. Свойства этих кристаллов в области до $50\ \mu\text{m}$ подробно исследованы, что свидетельствует об активном их применении в этой области.

Йодид цезия является широко применяемым в ИК технике кристаллом [20,21]. Он удобен для юстировки оптических систем, собранных на его основе, так как прозрачен в видимой области спектра; не ядовит, но очень мягкий и боится атмосферной влаги. Поскольку йодид цезия — один из немногих материалов, прозрачных до $50\ \mu\text{m}$, он используется в приборах, работающих в дальней ИК области, в частности, в спектрофотометрах.

Хлористое серебро прозрачно в ИК области до $25\ \mu\text{m}$. Достоинство этого материала состоит в том, что оптические элементы из AgCl способны работать даже в контакте с морской водой, а недостатком, помимо пластичности, является высокая чувствительность к ультрафиолетовому свету (для частичной компенсации этого эффекта кристалл легируется примесью ртути [22]). Кристаллы галогенидов серебра применяются для изготовления световодов для среднего ИК диапазона [23]. Кристаллы хлористого серебра по своим механическим свойствам подобны в десять раз ослабленной меди и легко поддаются механической обработке. Поскольку они обладают значительным пьезооптическим эффектом, то часто используются при моделировании различных задач прикладной механики методом фотоупругости [24].

Монокристаллы твердых растворов галоидов таллия КРС-5 и КРС-6 были созданы во время Второй мировой войны для применения в приборах ночного видения, бурно развивавшихся в то время. Они прозрачны в ИК области; КРС-6 до $30\ \mu\text{m}$, а КРС-5 до $50\ \mu\text{m}$ [25,26]. Более востребованы кристаллы КРС-5, которые, помимо хорошей прозрачности, обладают пьезооптическими свойствами, вследствие чего применяются в ИК акустооптике. В настоящее время на основе КРС-5 изготавливают световоды, способные работать в диапазоне $1\text{--}45\ \mu\text{m}$. В целом применение галоидов таллия во многом ограничено вредным влиянием таллия на организм человека, что необходимо учитывать при обработке материала.

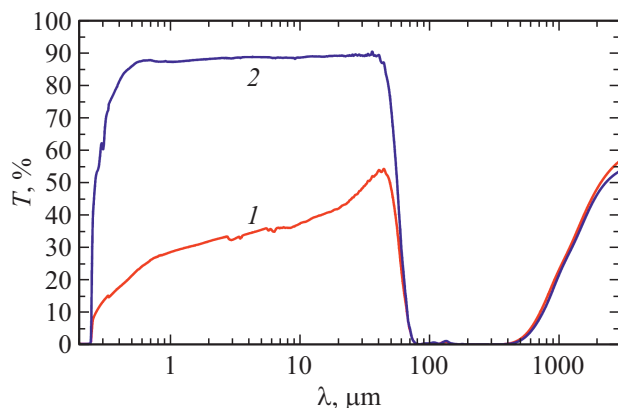


Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания монокристалла CsI : 1 — образец имеет дефекты поверхности (толщина $4.0\ \text{mm}$), 2 — свежеполированный образец (толщина $4.2\ \text{mm}$).

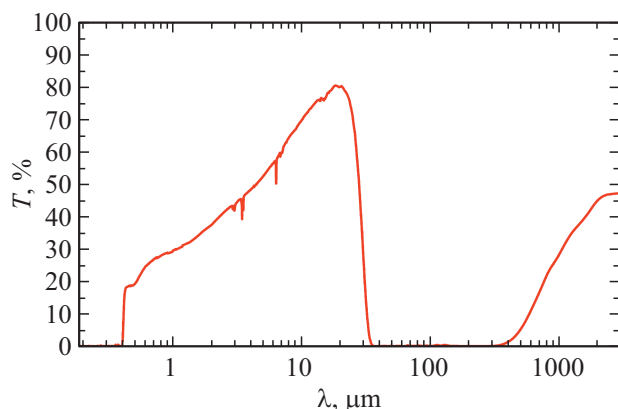


Рис. 2. Спектральная зависимость пропускания монокристалла AgCl (толщина $1.16\ \text{mm}$, образец с плохо полированными поверхностями).

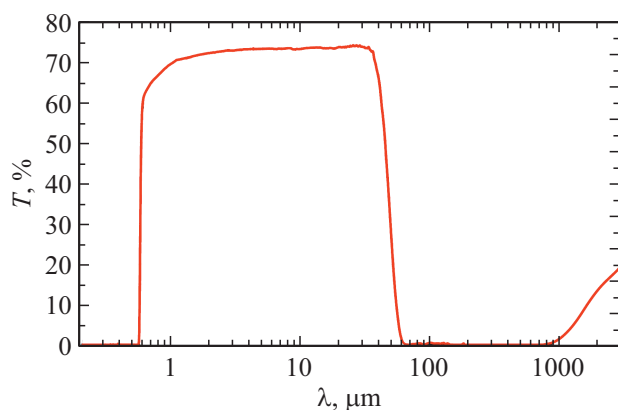


Рис. 3. Спектральная зависимость пропускания монокристалла КРС-5 (толщина $2\ \text{mm}$).

Таким образом, два из исследуемых кристаллов, КРС-5 и CsI , прозрачны до $50\ \mu\text{m}$, что попадает в формально обозначенный и общепринятый диапазон ТГц области ($30\text{--}3000\ \mu\text{m}$). AgCl прозрачен до $25\ \mu\text{m}$, а КРС-6 —

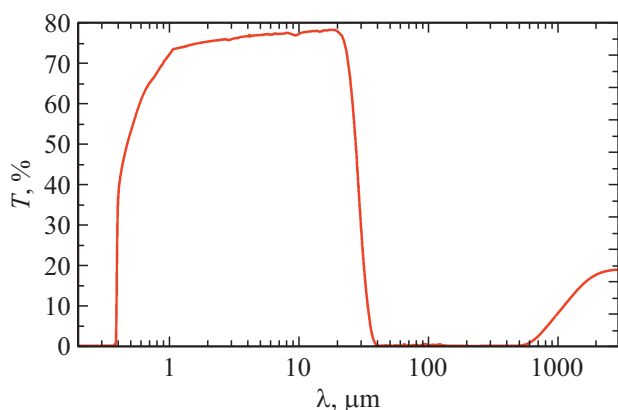


Рис. 4. Спектральная зависимость пропускания монокристалла KPC-6 (толщина 2 mm).

Основные физико-химические свойства кристаллов

Свойства	CsI	AgCl	KPC-5	KPC-6
Молекулярный вес	259.83	143.34	312.9	257.0
Плотность, g/cm ³	4.51	5.56	7.371	7.192
Твердость, по Моосу	1–2	2.5	2.4	2.2
Температура плавления, °C	621	457.7	414.5	423.5
Растворимость, g/100 g воды	44	0.000089	0.05	0.32
Удельная теплоемкость, J · kg ⁻¹ · K ⁻¹	200.9	354.5	150.7	201.8
Тепловое расширение, K ⁻¹ · 10 ⁻⁶	48.6	35	61	55
Теплопроводность, W · m ⁻¹ · K ⁻¹	1.13	1.15	0.54	0.72

Примечание. Данные для KPC-5 приведены для состава 42% ПВг, 58% ПЛ; данные для KPC-6 приведены для состава 40% ПВг, 60% ПЛ.

до 30 μm, что практически примыкает к ТГц диапазону. Основные физико-химические свойства исследуемых кристаллов по литературным данным [26–32] приведены в таблице.

Приборная база спектральных измерений включала спектрофотометр Photon RT (диапазон 185–1700 nm, абсолютная погрешность шкалы длин волн составляла 1 nm), фурье-спектрометр Bruker Vertex 70 (диапазон 1.3–670 μm, погрешность определения волнового числа составляла 0.3–0.5 cm⁻¹), TeraK8 MenloSystems (измерения в диапазоне 150–3000 μm). Погрешность в измерении коэффициента пропускания на всех приборах составляла ~ 0.5%. Методики измерений, расчет показателей поглощения (ослабления), определение абсолютной погрешности расчетов изложены в работах [18,19,33,34].

Значения коэффициентов отражения для исследуемых кристаллов получены нами, также использовались результаты измерений [21,35,36].

Результаты эксперимента и обсуждение

Полученные результаты показывают, что исследованные в работе пластичные ионные кристаллы (CsI, AgCl,

KPC-5, KPC-6) в миллиметровом диапазоне спектра прозрачны. На рис. 1–4 приведены измеренные спектры пропускания для монокристаллов CsI, AgCl, KPC-5 и KPC-6 от ближнего ИК диапазона до 3000 μm. Комплексное измерение пропускания в таком широком диапазоне, включая подробно изученную ИК область [18–20,23], необходимо для сопоставления оптических свойств этих материалов в ИК и ТГц областях.

На рис. 5 приведены спектры коэффициента поглощения (ослабления) в миллиметровой области спектра, рассчитанные для исследованных монокристаллов по полученным данным. Расчет коэффициентов ослабления α выполнялся с учетом многократных отражений по методике работ [19,34]. Для расчета коэффициента ослабления нами использовались данные о зависимостях френелевского отражения от длины волны (частоты), полученные для спектрального диапазона 150–3000 μm с помощью спектрометра TeraK 8 MenloSystems. Измерения были проведены с учетом однократного отражения на специально приготовленных образцах.

На рис. 1 показана спектральная зависимость пропускания двух монокристаллов CsI. На кривой 1 — спектр кристалла, бывшего в эксплуатации и имеющего мутные области на поверхности в рабочей зоне (использовался в оптической схеме спектрофотометра). На спектральной зависимости пропускания заметно, что прозрачность образца в ИК области уменьшилась в несколько раз по сравнению со свежеполированным образцом. С ростом длины волны пропускание мутного образца в ИК области монотонно увеличивалось, достигая на длине волны 40 μm значения 55%, что тем не менее значительно ниже, чем у свежеполированного образца (около 90%). Однако в миллиметровой области спектра различие в пропускании обоих образцов практически отсутствовало.

Схожие результаты наблюдались нами и при исследовании прозрачности кристаллов хлорида серебра. На

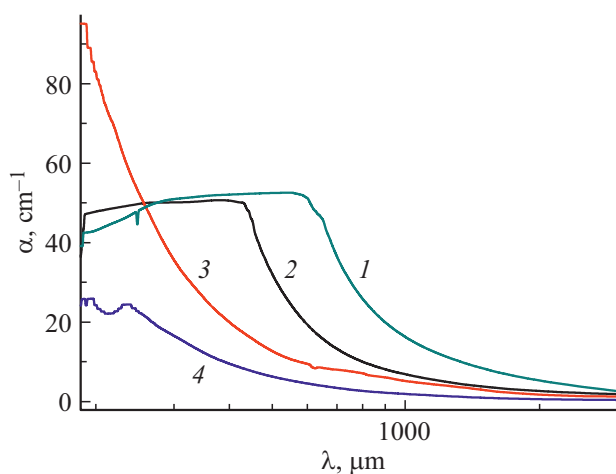


Рис. 5. Спектры коэффициентов ослабления в диапазоне 200–3000 μm для монокристаллов: 1 — KPC-5; 2 — KPC-6; 3 — AgCl; 4 — CsI.

рис. 2 приведена спектральная зависимость пропускания одного из исследованных образцов.

На рис. 3,4 приведены спектральные зависимости пропускания монокристаллов КРС-5 и КРС-6. У этих кристаллов также наблюдалась зона прозрачности в миллиметровой области, однако следует отметить, что пропускание этих материалов невысокое. Так, в области 3 мм пропускание не превышало 20%, что, конечно, недостаточно для использования материала в оптических схемах этого диапазона спектра.

Однако ввиду практического отсутствия акустооптических кристаллов, прозрачных в миллиметровой области спектра, возможно ограниченное использование для этой цели кристаллов КРС-5, широко используемых в этом качестве в ИК области.

На рис. 5 приведены спектры коэффициента поглощения (ослабления) исследованных кристаллов в миллиметровой области спектра.

Заключение

В работе измерены спектральные зависимости коэффициента пропускания монокристаллов CsI, AgCl, КРС-5 и КРС-6 и рассчитаны спектральные зависимости коэффициента поглощения (ослабления) в области спектра 200–3000 мкм. Обнаружено, что в этой области спектра указанные кристаллы обладают прозрачностью, однако пропускание кристаллов невысокое, и они вряд ли могут быть полноценно использованы в качестве оптических материалов этого диапазона. Также следует отметить, что в отличие от ИК области спектра оптическое качество поверхности образцов из этих кристаллов практически не влияет на пропускание в миллиметровом диапазоне. Кристаллы КРС-5, несмотря на невысокое пропускание, могут быть ограниченно использованы в акустооптических приборах миллиметрового диапазона.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием ресурсов предприятия Тидекс и Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности (№ 0057-2019-0005, № 0817-2020-0007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Xi-Cheng Zhang, Jingzhou Xu. Introduction to THz Wave Photonics. Springer, 2010. doi 10.1007/978-1-4419-0978-7. Перевод: Си-Чен Чжан, Джингдзю Сю. Терагерцовая фотоника. М.-Ижевск: ИКИ, 2016. 334 с.
- [2] Brundermann E., Hübers H.W., Kimmit M.F. Terahertz Techniques. Heidelberg: Springer, 2012. 383 p.
- [3] Lee Y.S. Principles of Terahertz Science and Technology. NY: Springer, 2009. 337 p.
- [4] Веденов А.А., Мьяльников Г.Д., Соболенко Д.Н. // УФН. 1982. Т. 138. № 3. С. 477. doi 10.3367/UFN.0138.198211d.0477; Vedenov A.A., Myl'nikov G.D., Sobolenko D.N. // Sov. Phys. Usp. 1982. V. 25. P. 833–853. doi 10.1070/PU1982v025n11ABEH004662
- [5] Tochitsky S.Ya., Chieh Sung, Trubnick S.E., Chan Joshi, Vodopyanov K.L. // J. Opt. Soc. Am. B. 2007. V. 24. N 9. P. 2509. doi 10.1364/JOSAB.24.002509
- [6] Tochitsky S.Ya., Ralph J.E., Sung C., Joshi C. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 26101. doi 10.1063/1.1957123
- [7] Haberberger D., Tochitsky S., Joshi C. // Opt. Express. 2010. V. 18. N 17. P. 17865. doi 10.1364/OE.18.017865
- [8] Винокуров Н.А., Шевченко О.А. // УФН. 2018. Т. 188. № 5. С. 493. doi 10.3367/UFN.2018.02.038311; Vinokurov N.A., Shevchenko O.A. // Sov. Phys. Usp. 2018. V. 61. N 5. P. 435. doi 10.3367/UFN.2018.02.038311
- [9] Zaytsev K.I., Dolganova I.N., Chernomyrdin N.V., Katyba G.M., Gavdush A.A., Cherkasova O.P., Komandin G.A., Shchedrina M.A., Khodan A.N., Ponomarev D.S., Reshetov I.V., Karasik V.E., Skorobogatiy M., Kurlov V.N., Tuchin V.V. // J. Opt. 2020. V. 22. N 1. Art. number 013001. doi 10.1088/2040-8986/ab4dc3
- [10] Dolganova I.N., Aleksandrova P.V., Chernomyrdin N.V., Beshplav S.-I.T., Kosyrkova A.V., Nikitin P.V., Gavdush A.A., Reshetov I.V., Tuchin V.V., Zaytsev K.I. // Proc. SPIE. 2019. V. 11073. Art. number 110730R. doi 10.1117/12.2526759
- [11] Роголин В.Е., Каплунов И.А., Кропотов Г.И. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 6. С. 851. doi 10.21883/OS.2018.12.46951.190-18; Rogalin V.E., Kaplunov I.A., Kropotov G.I. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 6. P. 1053. doi 10.1134/S0030400X18120172
- [12] Md Saiful Islam, Cristiano M.B., Cordeiro, Md J. Nine, Jakeya Sultana, Alice L.S. Cruz, Alex Dinovitser, Brian Wai-Him Ng, Heike Ebnorff-Heidepriem, Dusan Losic, Derek Abbott // IEEE Access. 2020. V. 8. P. 97204. doi 10.1109/ACCESS.2020.2996278
- [13] Ako R.T., Upadhyay A., Withayachumnankul W., Bhaskaran M., Sriram S. // Adv. Opt. Mater. 2020. V. 8. N 3. Art. number 1900750. doi 10.1002/adom.201900750
- [14] Ральченко В.Г., Большаков А.П. CVD-алмаз: синтез и свойства // Углеродная фотоника / Под ред. Конова В.И. М.: Наука, 2017. 327 с.
- [15] Роголин В.Е., Крымский М.И., Крымский К.М. // Радиотехника и электроника. 2018. Т. 63. № 11. С. 1188. doi 10.1134/S0033849418110098; Rogalin V.E., Krymskii M.I., Krymskii K.M. // J. of Commun. Technology and Electronics. 2018. V. 63. N 11. P. 1326. doi 10.1134/S1064226918110098
- [16] Роголин В.Е., Аранчий С.М. // Интеграл. 2012. № 5 (67). С. 7.
- [17] The element six CVD diamond handbook [электронный ресурс]. Режим доступа: https://e6cvd.com/media/wysiwyg/pdf/E6_CVD_Diamond_Handbook.pdf
- [18] Каплунов И.А., Колесников А.И., Кропотов Г.И., Роголин В.Е. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. № 3. С. 271. doi 10.21883/OS.2019.03.47365.194-18; Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Kropotov G.I., Rogalin V.E. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. P. 191. doi 10.1134/S0030400X19030093

- [19] Каплунов И.А., Кропотов Г.И., Рогалин В.Е., Шахмин А.А. // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1473. doi 10.21883/OS.2020.10.50017.128-20; Kaplunov I.A., Kropotov G.I., Rogalin V.E., Shakhmin A.A. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 1583. doi 10.1134/S0030400X20100136
- [20] Window Crystal [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://bjpcrystal.ru/>
- [21] Handbook of Optical Constants of Solids. V. III. 1997. P. 857 (Academic Press). doi 10.1016/B978-012544415-6.50136-9
- [22] Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 386 с.
- [23] Бутвина Л.Н., Середина О.В., Бутвина А.Л., Дианов Е.М., Личкова Н.В., Загороднев В.Н. // Квант. электрон. 2009. Т. 39. № 3. С. 283–286; Butvina L.N., Sereda O.V., Butvina A.L., Dianov E.M., Lichkova N.V., Zagorodnev V.N. // Quantum Electron. 2009. V. 39. N 3. P. 283–286. doi 10.1070/QE2009v039n03ABEH013982
- [24] Рогалин В.Е., Шалимова А.В., Шаскольская М.П. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1976. Т. 41. № 7. С. 1537–1541.
- [25] Лисицкий И.С., Полякова Г.В., Голованов В.Ф., Кузнецов М.С. // Цветные металлы. 2016. № 6 (882). С. 74–79. doi 10.17580/tsm.2016.06.10; Lisitskiy I.S., Polyakova G.V., Golovanov V.F., Kuznetsov M.S. // Tsvetnye Metally. 2016. V. 2016. Is. 6. P. 74–79.
- [26] АО „Гиредмет“. <http://www.giredmet.ru/en/production-and-service/haloidit/>
- [27] Блистанов А.А., Бондаренко В.С., Переломова Н.В., Стрижевская Ф.Н., Чкалова В.В., Шаскольская М.П. Акустические кристаллы. Справочник. М.: Наука, 1982. 632 с.
- [28] Салимгареев Д.Д. Оптические свойства и применение кристаллов системы AgBr–PbV_{0.46}I_{0.54}. Дисс. канд. тех. наук. Екатеринбург: УФУ, 2018. 155 с.
- [29] Жукова Л.В., Корсаков А.С., Салимгареев Д.Д. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика. Екатеринбург: УМЦ УПИ, 2015. 215 с. <http://hdl.handle.net/10995/36046>
- [30] Ворошилов Ю.В., Павлишин В.И. Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов. Киев: КНТ, 2011. 568 с.
- [31] Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой М.А. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- [32] Воронкова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 335 с.
- [33] Курик М.В. // Журн. прикл. спектр. 1966. Т. 4. № 3. С. 275; Kurik M.V. // J. of Appl. Spectrosc. 1966. V. 4. N 3. P. 199. doi 10.1007/BF00612152
- [34] Каплунов И.А., Колесников А.И., Талызин И.В., Седова Л.В., Шайович С.Л. // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 76; Kaplunov I.A., Kolesnikov A.I., Talyzin I.V., Sedova L.V., Shaïovich S.L. // J. of Optical Technology. 2005. T. 72. N 7. P. 564. doi 10.1364/JOT.72.000564
- [35] Handbook of Optical Constants of Solids. V. III. 1997. P. 857 (Academic Press). doi 10.1016/B978-012544415-6.50136-9
- [36] Refractive Index. INFO [электронный ресурс]. Режим доступа: <https://refractiveindex.info/about>