

К. т. н. В. В. ДАНИЛОВ

Украина, г. Донецк, НИИ комплексной автоматизации

Дата поступления в редакцию

06.07 1999 г.

Оппонент к. ф.-м. н. В. Г. ПИЦЮГА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АКУСТООПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИПА Cs_2HgC_4

Представлены результаты исследования химической устойчивости, общих физических (в т. ч. и акустооптических) свойств монокристаллов Cs_2HgC_4 , где C — Cl, Br, J.

The investigation results of chemical stability, common physical (including acoustooptic) properties of Cs_2HgC_4 single crystals, where C — Cl, Br, J, are presented.

Создание лазерных технологий систем обработки информации, измерительной техники, связи, медицины и т. д. предполагает наличие устройств управления лазерным пучком. Физические эффекты, используемые для реализации таких устройств, изложены в [1]. Одним из них является акустооптический (упругооптический) эффект. Среди акустооптических устройств (АОУ) различают акустооптические затворы и дефлекторы, нашедшие применение в системах оптической памяти, модуляторы и линии задержки, используемые в системах спектрального и корреляционного анализа радиосигналов, фильтры, применяемые в системах спектрального анализа оптических сигналов, и др. Базовыми элементами любого АОУ является акустооптическая ячейка, в общем случае содержащая электроакустический преобразователь (ЭАП), предназначенный для преобразования энергии управляющего радиосигнала в энергию акустической волны, и светозвукопровод (СЗП), в объеме которого в результате взаимодействия акустических волн, генерируемых ЭАП, и лазерным пучком, направленным на СЗП, осуществляется модуляция последнего.

Выбор материала светозвукопровода является важнейшим этапом разработки любого АОУ. Оценка потенциальных возможностей материала СЗП является многокритериальной задачей и поэтому требует множества различных исходных данных по физико-химическим, в том числе оптическим и акустооптическим, характеристикам. Этого требуют:

- необходимость создания технологии химико-механической обработки материалов СЗП, в качестве которых могут быть монокристаллы или стекла;
- необходимость подбора материалов, контактирующих со светозвукопроводом в составе АОУ,

химически не активных по отношению друг к другу и имеющих примерно равные температурные коэффициенты расширения, теплопроводность и др;

- необходимость обеспечения устойчивости важнейших технических характеристик АОУ к дестабилизирующим факторам — температуре, влажности, вибрациям и др.

При заданных параметрах сигнала необходимо дополнительно учитывать:

- диапазон оптической прозрачности;
- акустооптическую эффективность АОУ (прямо пропорциональную связанную с акустооптической добротностью материала СЗП) в линейном режиме акустооптического взаимодействия (АОВ);
- уровень искажений дифрагировавшего лазерного пучка, обусловленных оптическими неоднородностями материала, затуханием акустических волн при распространении по СЗП;
- конструктивные особенности СЗП (например габаритные размеры), обеспечивающие в составе АОУ обработку требуемых по длительности сигналов, число каналов, длину АОВ, и многое др.

Для всех физико-химических (в т. ч. оптических и акустооптических) исследований из монокристаллов Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 методами химико-механической обработки изготавливались образцы СЗП размерами $10 \times 10 \times 25$ мм, вырезанные соответственно вдоль главных кристаллографических направлений (см. **рис. 1**). Образцы СЗП на основе монокристалла Cs_2HgJ_4 имели размеры $5 \times 5 \times 8$ мм.

Исследования по химической устойчивости монокристаллов Cs_2HgC_4 под действием окружающих жидких и газовых сред (скорость растворения) показали, что они не растворимы в толуоле, абсолют-

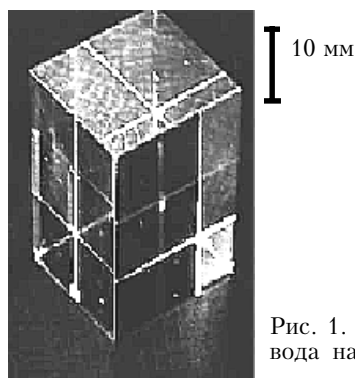


Рис. 1. Образец светозвукопровода на основе монокристалла Cs_2HgBr_4

зированном этиловом спирте, глицерине, четыреххлористом углероде, бензине, бальзамине, в эпоксидных смолах, вакуумном масле ВМ-1. Устойчивы монокристаллы на воздухе (влажность до 98%). Прямой контакт с водой или водными растворами кислот и щелочей нежелателен, т. к. ведет к гидролизу соединения и разрушению СЗП. С ростом температуры растворителей интенсивность разрушения возрастает. Аналогичная картина наблюдается с ростом концентрации кислоты или щелочи.

В процессе проведенных исследований было установлено, что полирующим эффектом для монокристалла Cs_2HgCl_4 обладает безводный диэтиленгликоль, а для Cs_2HgBr_4 — безводный этиленгликоль.

Исследование устойчивости монокристаллов Cs_2HgC_4 под действием лазерного излучения проводилось при нормальном атмосферном давлении и комнатной температуре на длинах волн (λ) 0,63 и 1,16 мкм мощностью до 10 мВт и на $\lambda=0,44$ мкм мощностью 40 мВт. Диаметр пятна лазерного пучка на поверхности СЗП во всех случаях соответствовал 0,8 мм. Контроль состояния монокристаллов осуществлялся по спектрам пропускания, контроль поверхности СЗП — под микроскопом. После 8-часового облучения образцы своих свойств не изменили.

Влияние импульсного лазерного излучения на соединения Cs_2HgC_4 исследовалось с помощью неодимового лазера ($\lambda=1,06$ мкм, время импульса $\tau=4$ мс, диаметр пучка 1 мм) и рубинового ($\lambda=0,694$ мкм, $\tau=4$ мс, диаметр пучка 1 мм). Установлено, что при $\lambda=1,06$ мкм пороговая плотность мощности (при которой образуется расплавленный кратер на поверхности заготовки СЗП) составляет $P_{пор} = (4...7)10^4$ Вт/см². На длине волны $\lambda=0,694$ мкм для Cs_2HgCl_4 $P_{пор}$ составляет $(1,3...2)10^5$ Вт/см², для Cs_2HgBr_4 — $(1,3...1,6)10^5$ Вт/см².

Влияние света на изменение окраски монокристаллов типа Cs_2HgC_4 исследовалось по их фотопробности. Основу установки составлял монохроматор ДМР-4, источник излучения — лампа высокого

давления ДКсШ-1000, дающая непрерывный спектр в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, оптический криостат (давление $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па), источник питания, электрометрический вольтметр ВК2-16. Исследования показали, что в диапазоне температур 223...323 К в области длин волн 0,2...0,6 мкм монокристаллы Cs_2HgC_4 абсолютно не фоточувствительны. При этом напряжение смещения, подаваемое на Cs_2HgBr_4 , и ток составляли 100 В и $8 \cdot 10^{-11}$ А, для Cs_2HgCl_4 , соответственно, 100 В и $4 \cdot 10^{-8}$ А, для Cs_2HgJ_4 — 100 В и $4 \cdot 10^{-11}$ А.

Данные рентгеноструктурных исследований по выяснению сингонии и параметров кристаллической решетки монокристаллов Cs_2HgBr_4 и Cs_2HgJ_4 сообщались в [3], для Cs_2HgCl_4 получены впервые (см. табл. 1).

Плотность, теплопроводность, теплоемкость, температурный коэффициент расширения, микротвердость, светопропускание измерялись широко известными в физике твердого тела методами. Коэффициент преломления монокристаллов Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 вдоль главных кристаллографических направлений измерялся на гониометре Г5 методом призмы на длине волны лазерного излучения 0,63 мкм.

Феноменологическое поведение веществ в электромагнитном поле описывается диэлектрической проницаемостью (ϵ), электропроводностью (σ) и магнитной проницаемостью (μ).

Влияние магнитного поля на светозвукопровод, реализованный на основе монокристаллов типа Cs_2HgC_4 , исследовалось по данным магнитной восприимчивости (χ_m) и представлено на рис. 2, где кривая 1 соответствует Cs_2HgCl_4 , кривая 2 — Cs_2HgBr_4 , кривая 3 — Cs_2HgJ_4 . Измерения проводились на автоматизированных весах Фарадея компенсационным методом [4], погрешность измерений не более 5%. Экспериментально было установлено резкое изменение восприимчивости в области температур (T) от 140 до 160 К, причем с заменой хлора на более тяжелые ионы брома и йода проис-

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства монокристаллов типа Cs_2HgC_4

Физико-химические параметры монокристаллов	Cs_2HgCl_4	Cs_2HgBr_4	Cs_2HgJ_4
Сингония	Ромбическая $P_{mnb}, Z=4$	Ромбическая $P_{ma}, Z=4$	Моноклиная $P_{21}, Z=2$
Параметры решетки	$a=7,585 \text{ \AA}$ $b=9,748 \text{ \AA}$ $c=13,384 \text{ \AA}$	$a=7,918 \text{ \AA}$ $b=10,237 \text{ \AA}$ $c=13,882 \text{ \AA}$	$a=11,30 \text{ \AA}$ $b=7,94 \text{ \AA}$ $c=8,46 \text{ \AA}$ $\gamma=110^\circ 27'$
Плотность, г/см ³	4,05	4,65	4,84
Теплопроводность, 10^2 Вт/(см·К), при 223...323 К	0,32...0,25, анизотропия	0,29...0,24, анизотропия	—
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	23,9	24,3	25,0
Температурный коэффициент расширения, 10^6 K^{-1}	54, анизотропия	58, анизотропия	59, анизотропия
Микротвердость, кгс/мм ²	56...60	30...35	25...30
Коэффициент преломления ($\lambda=0,63$ мкм)	$n_g=1,67$ $n_m=1,65$ $n_p=1,63$	$n_g=1,77$ $n_m=1,76$ $n_p=1,75$	—
Пропускание, % ($\lambda=0,63$ мкм)	85	85	78

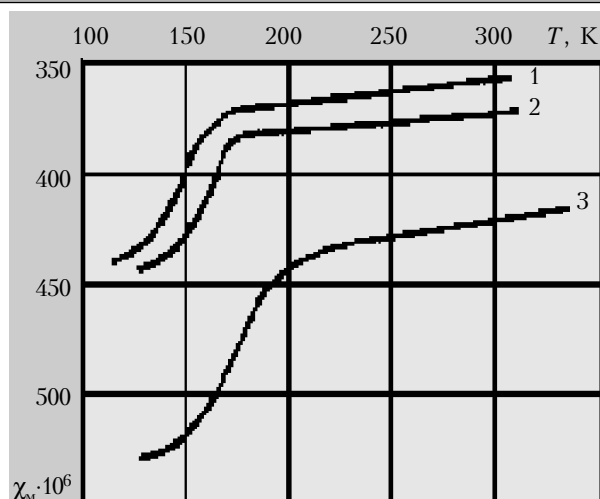


Рис. 2. Магнитная восприимчивость монокристаллов типа Cs_2HgC_4

ходит смещение температуры скачкообразного изменения восприимчивости в сторону более высоких температур. В области 253...323 К ход кривых характеризуется монотонным уменьшением восприимчивости. Значения и характер изменения χ_m свидетельствуют, что соединения типа Cs_2HgC_4 являются диамагнетиками [5].

Диэлектрическая проницаемость измерялась на установке, аналогичной [6]. Систематическая погрешность измерений не более 8%. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости Cs_2HgCl_4 приведена на рис. 3, для Cs_2HgBr_4 — на рис. 4, где кривая 1 — результат измерения ϵ на частоте 10^3 Гц, кривая 2 — на частоте 10^5 Гц, кривая 3 — на частоте 10^7 Гц, кривая 4 описывает зависимость диэлектрических потерь $tg\delta=f(T)$. Анализ физических механизмов, объясняющих ход кривых на графиках рис. 3 и 4, приведен в [5, 7]. Из графиков видно, что в области 253...323 К ход кривых плавный, без резких скачков изменения характера температурной зависимости диэлектрической проницаемости.

Исследования электропроводности монокристаллов типа Cs_2HgC_4 проводились на постоянном (с

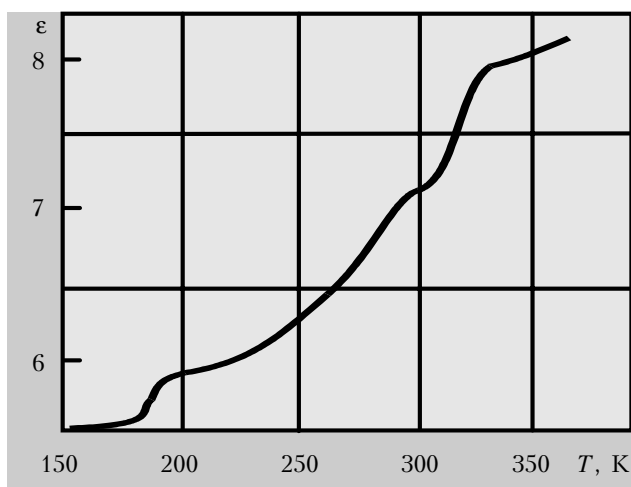


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости Cs_2HgCl_4

Таблица 2
Параметры электропроводности монокристаллов типа Cs_2HgC_4 , измеренной на переменном токе

Соединение	$lg\sigma$, См/см, при 100°C	ϵ_σ , эВ	$lg\sigma_0$, См/см
Cs_2HgCl_4	9,3	1,77	2,5
Cs_2HgBr_4	9,3	1,45	0,4
Cs_2HgJ_4	8,0	2,40	8,6

использованием моста Р-4060) и на переменном токе (с помощью моста Е8-2). Параметры электропроводности (ϵ_σ — энергия активации, σ_0 — электропроводность монокристаллов при 0°C), измеренной на переменном токе, представлены в табл. 2, на постоянном токе — в табл. 3. У соединения Cs_2HgJ_4 участие ионов в проводимости настолько велико, что наблюдение процесса электропереноса на постоянном токе практически невозможно из-за сильных поляризационных явлений. Измерения показали, что анизотропия электропроводности в монокристаллах Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 выражена слабо, а по параметрам электропроводности они могут быть отнесены к широкозонным полупроводникам, в то время как соединение Cs_2HgJ_4 — к диэлектрикам [8].

Область прозрачности монокристаллов типа Cs_2HgC_4 определена с помощью инфракрасного спектрометра ИКС-29 и спектрофотометра СФ-26. Коэффициент поглощения рассчитан для длин волн лазеров, производимых в Украине; результаты представлены в табл. 4.

Исследования акустооптических параметров монокристаллов Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 , акустооптической добротности, скорости и затухания упругой волны проводились по методикам и на установках, приведенных в [9, 10]. Экспериментальные результаты измерений приведены в табл. 5.

Представленные в работе физико-химические характеристики (в т. ч. оптические и акустооптические) монокристаллов типа Cs_2HgC_4 позволяют сделать следующие выводы.

Основываясь на данных химической устойчивости монокристаллов Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 , можно

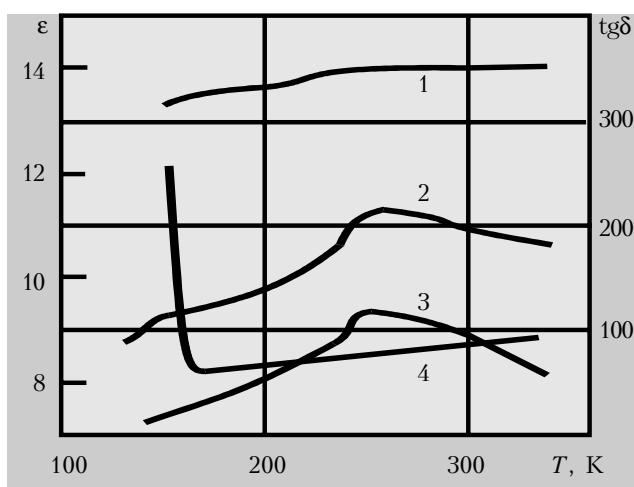


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости Cs_2HgBr_4

Таблица 3

Параметры электропроводности монокристаллов типа Cs_2HgC_4 , измеренной на постоянном токе

Соединение	Состояние	При 100°C			При 20°C		
		$-\lg\sigma$, Ом/см	ε_{σ} , эВ	$\lg\sigma_0$, Ом/см	$\lg\sigma$, Ом/см	ε_{σ} , эВ	$\lg\sigma_0$, Ом/см
Cs_2HgCl_4	Неориентированное	9,6	1,76	2,1	12,5	1,35	-0,8
Cs_2HgBr_4	Неориентированное	10,4	1,42	-1,0	12,1	0,78	-5,4
Cs_2HgCl_4	Вдоль оси x	8,9	1,53	1,4	10,4	0,93	-2,5
	Вдоль оси y	9,8	1,68	1,4	10,8	0,67	-5,1
	Вдоль оси z	9,6	1,66	1,5	10,8	0,79	-4,0
Cs_2HgBr_4	Вдоль оси x	9,6	1,5	0,4	11,5	1,03	-2,8
	Вдоль оси y	9,0	1,27	-0,5	10,5	0,78	-3,8
	Вдоль оси z	9,4	1,55	1,0	11,1	0,87	-3,6

Таблица 4

Область оптической прозрачности и коэффициент поглощения монокристаллов типа Cs_2HgC_4

Соединение	Область прозрачности, мкм	Коэффициент поглощения, cm^{-1}						
		$\lambda=0,34$ мкм	0,44 мкм	0,54 мкм	0,63 мкм	1,15 мкм	3,39 мкм	$\lambda=10,6$ мкм
Cs_2HgCl_4	0,3...18	0,38	0,022	0,022	0,022	0,022	0,022	0,025
Cs_2HgBr_4	0,35...20	—	0,025	0,023	0,023	0,023	0,023	0,024
Cs_2HgJ_4	0,4...22	—	0,080	0,061	0,054	0,054	0,054	0,054

Таблица 5

Акустооптические параметры монокристаллов типа Cs_2HgC_4

Соединение	Кристаллографическое направление распространения акустической волны	Кристаллографическое направление распространения лазерного пучка, $\lambda=0,63$ мкм	Акусто-оптическая добротность, $10^{18}c^3/\Gamma$	Скорость акустической волны, м/с	Затухание акустической волны, дБ·см, (105 мГц)
Cs_2HgCl_4	100	010	12	2577	—
	100	001	37	2570	—
	010	100	23	1944	—
	010	001	47	1940	0,33
	001	100	39	1910	—
	001	010	48	1910	0,30
Cs_2HgBr_4	100	010	20	2160	—
	100	001	31	2160	—
	010	100	69	1750	0,36
	010	001	38	1750	—
	001	100	71	1770	0,32
001	010	50	1770	—	
Cs_2HgJ_4	001	—	—	2420	—

сформулировать рекомендации по технологическому процессу их химико-механической обработки при изготовлении заготовок светозвукопроводов. В качестве жидкой основы суспензии, используемой для порезки и шлифовки монокристаллов, может быть использовано вакуумное масло ВМ-1. В качестве моющих средств может применяться этиловый спирт, бензин ("галоша") и др. По данным микротвердости кристаллов, в качестве инструмента для их порезки

может быть рекомендована пила на основе металлической нити [11, с. 168]. Химико-механическая полировка монокристаллов Cs_2HgCl_4 и Cs_2HgBr_4 может быть основана на безводных диэтиленгликоле и этиленгликоле [12], соответственно. Прямой контакт с растворами кислот и щелочей недопустим.

Ход кривых температурной зависимости диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и электропроводности в диапазоне 253...323 К

монотонен. Это позволяет сделать вывод, что влияние электромагнитных полей на светозвукопроводы, изготовленные из предлагаемых монокристаллов, при изменении температуры изделия, в состав которого они входят, не приведет к ухудшению технических характеристик прибора в целом. Влияние света на изменение окраски монокристаллов (по исследованиям фотопроводимости) показали отсутствие их фоточувствительности, а полученные значения пороговой плотности мощности данных кристаллов значительно превышают значения плотности мощности, развиваемой лазерами систем оптической памяти и обработки информации [1, с. 11].

Полученные данные позволяют при известных параметрах сигнала рассчитать основные технические характеристики любого акустооптического устройства.

Впервые получен ряд физико-химических параметров рассмотренных кристаллов (в частности, определены плотность, теплоемкость, теплопроводность, коэффициент объемного расширения), в т. ч. оптические — показатели преломления вдоль главных кристаллографических направлений, область оптической прозрачности и коэффициенты поглощения на длинах волн лазеров, производимых в Украине.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Васильев А. А., Касасент Д., Компанец И. Н., Парфенов А. В. Пространственные модуляторы света. — М.: Радио и связь, 1987.
2. Гусев О. Б., Клудзин В. В. Акустооптические измерения. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1987.
3. Пахомов В. И., Федоров П. М., Поляков Ю. А., Кириленко В. В. Взаимодействие галогенидов ртути и цезия в системе HgJ_2-CsJ , $HgBr_2-CsBr$ // ЖНХ. — 1977. — Т. 22, № 1. — С. 188—191.

4. Данилов В. В., Пименов Ю. А., Богданова А. В. Установка для измерения магнитной восприимчивости // Физическая электроника (Изд-во Львовского гос. ун-та). — 1981. — № 23. — С. 144—146.

5. Данилов В. В., Богданова А. В., Оношко В. В. Диэлектрическая проницаемость и магнитная восприимчивость некоторых тройных галогенидов ртути и цезия // Там же. — 1981. — № 22. — С. 105—107.

6. Наконечный Ю. С. Автоматическая установка для диэлектрических измерений // Там же. — 1974. — № 9. — С. 28—32.

7. Данилов В. В., Оношко В. В., Богданова А. В., Шульга В. Г. Диэлектрические свойства некоторых комплексных меркуриатов типа $A^I B^I C^{VII}$ // ФТТ. — 1981. — Т. 23, № 8. — С. 243—246.

8. Данилов В. В., Воробьев А. В., Богданова А. В., Борисова З. У. Электропроводность и природа носителей заряда в монокристаллах соединений $Cs_2Hg\Gamma_4$ // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. — 1982. — Т. 18, № 6. — С. 1025—1027.

9. Данилов В. В., Савельев И. О., Богданова А. В. Измерение акустооптических параметров материалов // Физическая электроника (Изд-во Львовского гос. ун-та). — 1982. — № 24. — С. 142—145.


10. Данилов В. В., Савельев И. О., Богданова А. В. и др. Измерение скорости и затухания ультразвука в твердых телах // Там же. — 1982. — № 24. — С. 139—142.

11. Бонд В. Л. Технология кристаллов. — М.: Недра, 1980.

12. А. с. 988853 СССР. Способ травления монокристаллов смешанного галогенида цезия / В. В. Данилов, А. В. Богданова, В. Г. Шульга. — 14.09.82.

Автор приносит благодарность руководителю Ужгородского отд. Института проблем регистрации информации НАНУ А. В. Богдановой за оказанное внимание и помощь в решении ряда химико-технологических вопросов.

в портфеле редакции



в портфеле редакции

в портфеле редакции

в портфеле редакции

в портфеле редакции

в портфеле редакции

- Коррекция параметров полупроводниковых приборов с помощью электрического и магнитного полей соответствующей геометрии. *А. А. Аццулов, Ю. Г. Добровольский, В. А. Безулик (Украина, г. Черновцы)*
- Излучающие поверхностно-барьерные диоды. *А. С. Гаркавенко (Украина, г. Львов)*
- Новые подложки для элементов электроники на основе алмазоподобных пленок. *С. В. Завьялов (Украина, г. Одесса)*
- Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизующимся стеклом. *М. В. Дмитриев (Украина, г. Одесса)*

в портфеле редакции

в портфеле редакции

в портфеле редакции

в портфеле редакции

Одобрено к печати Ученым советом Одесского государственного политехнического университета

Редакция: П. Ф. Маев, Л. М. Лейдерман, Е. А. Тихонова.

Техническая редакция: Е. И. Корецкая. Компьютерное обеспечение: А. П. Соломяный.

Подписано к печати 06.12.99 г. Формат 60×84 1/8. Печать офсетная. Печ. л. 7,0. Уч.-изд. л. 8,1. Тираж 700 экз.

Оригинал-макет изготовлен в ДП «Нептун-Технология» (65028, г. Одесса, ул. Б. Хмельницкого, 59).

Отпечатано в типографии издательства «Астропринт» (65100, г. Одесса, ул. Преображенская, 24, к. 13).