

Сведения о выполненных работах и полученных научных результатах
в период с 14.08.2023 г. по 30.06.2024 г.

по проекту «Комплексные исследования отечественных кристаллов ZGP и параметрических генераторов света на их основе, способных генерировать излучение в диапазоне длин волн от 3 до 12 мкм с высокой эффективностью при накачке лазерным излучением в диапазоне длин волн 1,9-2,1 мкм и апробация полученных источников для задач дистанционного мониторинга парниковых газов»,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 23-79-10193

Руководитель: канд. физ.-мат. наук Юдин Николай Николаевич

Произведён синтез соединений $ZnGeP_2$. Всего за время проведения исследований было проведено 12 процессов синтеза поликристаллического соединения $ZnGeP_2$

Для проведения синтеза поликристаллического $ZnGeP_2$ использовался модифицированный двух температурный метод синтеза с повышением температуры холодной зоны после реакции. В отличие от работ предшественников и прочих групп занимающихся вопросами синтеза и роста монокристаллов $ZnGeP_2$ в горячей зоне располагался не Zn и Ge, а их эквиатомный сплав замена смеси элементарных металлических компонент – Ge ($T_mGe = 937\text{ }^\circ\text{C} = 1210\text{ K}$) и легколетучего Zn ($T_mZn = 419\text{ }^\circ\text{C} = 697\text{ K}$) сплавом позволяло безопасно повышать температуру зоны синтеза до точки плавления сплава ($T_mAEC = 700\text{ }^\circ\text{C} = 973\text{ K}$). Использование эквиатомного сплава Zn (50 ат. %) с Ge (50 ат. %) позволило понизить давление пара Zn в зоне синтеза и замедлить перенос Zn из горячей зоны расплава (зона синтеза соединения) в холодную зону неметаллического компонента – фосфора и, таким образом, уменьшить возможное отклонение финального состава синтезируемого соединения от стехиометрии.

Для того чтобы полностью избавиться от включений вторых фаз была разработана технология очистки тройного соединения. Наблюдалось уменьшение поглощения на длине волны 2,097 мкм с 0,45 см⁻¹ до 0,3 см⁻¹ при проведении трех процессов очистки. Положительное влияние многократных очисток с помощью перекристаллизации подтверждается данными рентгеноструктурного анализа образцов отобранных после разного количества циклов перекристаллизации.

После проведения третьего цикла очистки методом перекристаллизации, рентгеноструктурный анализ не выявил собственных примесных загрязнений в дифосфиде цинка-германия.

В ходе проводимых исследований было определено влияние скорости роста (протяжки) монокристалла $ZnGeP_2$ на ПЛР и поглощение лазерного излучения на длине волны 2,097 мкм. Было выращено 6 монокристаллов с различной скоростью роста (от 10 мм/сутки до 6 мм/сутки).

Полученные зависимости указывают на то, что отклонение оптимального значения скорости роста кристалла (6 мм/сутки), приводит к ухудшению способности к оттеснению примесей и генерации большого количества объемных и линейных дефектов, приводящих к увеличению поглощения оптического излучения в области аномального поглощения и к уменьшению ПЛР кристалла ZnGeP₂. В ходе проводимых исследований было определено влияние осевого температурного градиента ростовой печи при неизменной скорости роста кристалла 6,3 мм/сутки на ПЛР и поглощение лазерного излучения на длине волны 2,097 мкм. Осевой температурный градиент изменялся в диапазоне от 4 гр/см до 11 гр/см. Была подготовлена выборка из 5 монокристаллов выращенных при различном температурном градиенте.

Эксперименты демонстрируют увеличение ПЛР с ростом осевого температурного градиента вплоть до 11 гр/см, реализуемого в процессе роста монокристалла ZnGeP₂. Стоит отметить, что дальнейшее повышение осевого температурного градиента ограничивалось анизотропией коэффициентов термического расширения монокристалла ZnGeP₂, что приводит к росту напряжения в кристаллическом теле с ростом температурного градиента, что в конечном итоге приводило к зарождению напряжений и растрескиванию растущего кристалла.

В ходе сравнения данных по качественному и количественному составу была выявлена положительная закономерность влияния большего содержания примесей халькогенов, металлов платиновой группы, а так же свинца на увеличение ПЛР и уменьшение поглощение синтезированного и выращенного ZGP.

Представленные результаты указывают на то, что увеличение концентрация примесных атомов на порядок Se, Te и Pb в Zn привело к увеличению ПЛР монокристалла ZnGeP₂ на 13 % (с 1,4 Дж/см² до 1,6 Дж/см²) и уменьшению поглощения на длине волны 2,097 мкм на 25 % (с 0,6 см⁻¹ до 0,4 см⁻¹) при абсолютно идентичных условиях синтеза и роста исследуемых образцов.

Для исследования влияния легирующей примеси на электрические и оптические характеристики ZnGeP₂ проводилось диффузионное легирование на пластинах ZnGeP₂. Как показали результаты исследования ПЛР диффузионное легирование ZnGeP₂ Se привело к увеличению оптической стойкости на 50 %, Zn на 33 %, легирование Pb и Se на 16 % соответственно относительно нелегированного образца. Различий в спектре пропускания образцов выявлено не было.

Объемное легирование Te в процессе синтеза ZnGeP₂ приводило к увеличению пропускания образца в диапазоне длин волн от 2 до 8 мкм по сравнению с образцом ZGP без легирования выращенного при идентичных условиях. Так же для легированного образца была измерена величина ПЛР. В результате объемного легирования дифосфида цинка-германия теллуrom с процентным содержанием примеси 3 % удалось добиться положительного влияния на целевые характеристики. Коэффициент пропускания увеличился на 10 % по сравнению с не легированным и не отожженным материалом в области максимальной прозрачности, а лучевая прочность увеличилась на 70 % с 1,1 Дж/см² до 2 Дж/см².

В ходе работ были изготовлены 3 нелинейных кристалла ZnGeP₂ для генерации излучения в области длин волн 3-5 мкм при накачке излучением 1,908 мкм с поглощением на длине волны 1,908 мкм 0,038 см⁻¹ и 3 нелинейных кристалла для генерации излучения в области 8 -12 мкм при накачке излучением на длине волны 2,097 мкм с линейными размерами 6х6х20 мм

На изготовленные кристаллы были нанесены просветляющие покрытия с коэффициентом отражения <1 % на длине волны 2,1 или 1,9 мкм и <2 % в спектральном диапазоне длин волн 3-4,3 мкм или 2,6-2.9 мкм и 8-12 мкм, при этом порог пробоя на длине волны 1,908 мкм изготовленных кристаллов составил 2,25 Дж/см², а на длине волны 2,1 мкм 3,98 Дж/см².

Были изготовлены зеркала на сапфировых подложках необходимые для проведения исследований по параметрической генерации, которые планируется провести в течение второго года выполнения проекта.

Определены области устойчивости для резонатора ПГС в зависимости о наведенной термолинзы в кристалле.

Были проведены расчеты условий фазового синхронизма при параметрической генерации излучения в кристалле ZGP в диапазонах длин волн 3-5 мкм при накачке излучением на длинах волн 1,908 мкм и на длинах волн 2,1 мкм и генерации излучения в диапазоне длин волн 6-8 мкм при накачке излучением в диапазоне длин волн 2,1 мкм.

На основе полученных результатов были созданы отечественные кристаллы с просветляющими покрытиями способные эффективно генерировать излучение в области длин волн 8-12 мкм и 3-5 мкм. Также было уменьшено поглощение отечественных кристаллов ZnGeP₂ в области длин волн 1,4-2 мкм.