

УДК 621.373.826.038

## Исследование теплопроводности новых нелинейных кристаллов

П. П. Гейко

Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск, Россия

*Приведены результаты исследования теплопроводности четырех новых нелинейно-оптических кристаллов по сравнению с теплопроводностью ряда распространенных нелинейных кристаллов. Измеренные значения теплопроводности составили для  $HgGa_2S_4$  — 3,9;  $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Ga_2S_4$  — 5,7;  $LiInSe_2$  — 1,4 и  $AgGaGeS_4$  — 0,9 Вт/(м·К).*

При разработке преобразователей частоты мощного импульсно-периодического лазерного излучения (генераторов гармоник, генераторов суммарных и разностных частот, параметрических генераторов света) ключевыми параметрами нелинейных кристаллов становятся их теплофизические характеристики: теплопроводность  $k$ , теплоемкость  $c_p$  и температуропроводность  $\eta = k/\rho c_p$ , здесь  $\rho$  — плотность [1]. Особенно важной характеристикой является теплопроводность, которая должна быть как можно более высокой для быстрого отвода тепла и исключения разогрева кристалла, обусловленного поглощением излучения. При недостаточно высокой теплопроводности изменение температуры может привести к изменению условий фазового синхронизма и существенному снижению эффективности вплоть до полного срыва процесса преобразования частоты.

Кроме того, неоднородность распределения мощности в поперечном сечении пучка накачки в свою очередь может привести к появлению тепловой линзы, а последняя — к самофокусировке пучка излучения накачки и последующему разрушению выходной поверхности или объемным разрушениям кристалла. По этим причинам, в частности, максимальная средняя мощность излучения накачки широко используемых в прикладной нелинейной

оптике кристаллов  $AgGaSe_2$  ограничена уровнем 1—2 Вт [2]. В последние годы благодаря технологическим успехам прежде всего двух коллективов: лаборатории новейших технологий Кубанского государственного университета и лаборатории исследования процессов кристаллизации Объединенного института геологии, геофизики и минералогии СО РАН — появились новые перспективные нелинейные среды, среди них  $AgGaGeS_4$  [3],  $LiInSe_2$  [4],  $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Ga_2S_4$  [5] и  $HgGa_2S_4$  [6].

Цель работы — исследование теплопроводности нелинейно-оптических кристаллов  $HgGa_2S_4$ ,  $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Ga_2S_4$ ,  $LiInSe_2$  и  $AgGaGeS_4$ . Измерение теплопроводности проводилось методом динамического калориметрирования с помощью измерителя теплопроводности ИТ-Ламбда-400.

Принципиальная схема установки приведена на рисунке. Пластина тепломера, контактная пластина, исследуемый образец кристалла и стержень монотонно разогреваются тепловым потоком  $Q(\tau)$ , поступающим от основания. Здесь  $Q_1(\tau)$  и  $Q_2(\tau)$  — тепловые потоки через средние сечения тепломера и образца, соответственно. Боковые поверхности пластин, образца и стержня адиабатически изолированы. Контактная пластина 3 и стержень изготовлены из меди, обладающей высокой теплопроводностью, поэтому перепады

температур незначительны. Тепловой поток  $Q(\tau)$ , проходящий через среднее сечение пластины 2, частично поглощается ею и далее идет на разогрев пластины 3, образца и стержня. Размеры системы выбираются таким образом, чтобы потоки, аккумулируемые образцом и пластиной, были в 5—10 раз меньше поглощаемых стержнем. В этом случае температурное поле образца и пластины 2 можно считать практически линейным и стационарным, а все детали системы разогреваются с близкими скоростями. Для тепловых потоков  $Q_s(\tau)$  и  $Q_t(\tau)$  справедливы формулы

$$Q_s(\tau) = \frac{\Delta T_s S}{P} = \left( \frac{1}{2} C_s + C_r \right) b, \quad (1)$$

$$Q_t(\tau) = K_t^* \Delta T_t = \left( \frac{1}{2} C_t + C_P + C_s + C_r \right) b, \quad (2)$$

где  $\Delta T_s$  и  $\Delta T_t$  — перепады температуры на образце и пластине 2;

$P$  — тепловое сопротивление между стержнем и контактной пластиной 3;

$C_s, C_r, C_P$  и  $C_t$  — теплоемкости образца, стержня, контактной пластины и пластины тепломера, соответственно;

$b$  — скорость разогрева измерительной ячейки;

$S$  — площадь поперечного сечения образца;

$K_t^*$  — эффективная тепловая проводимость пластины.

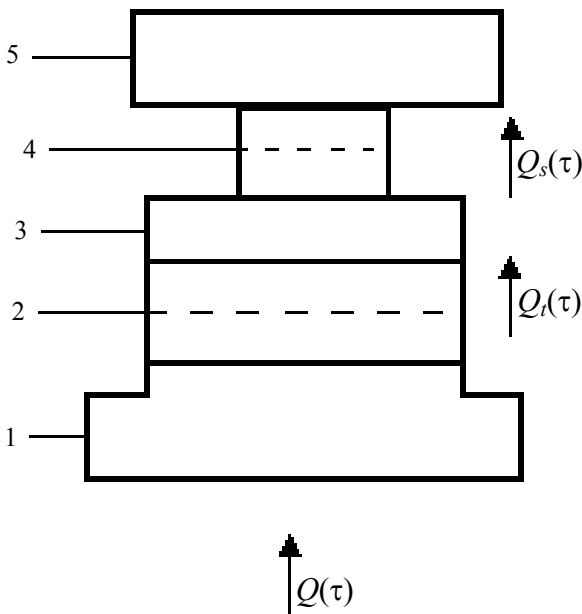


Схема установки для измерения теплопроводности:

1 — основание; 2 — пластина тепломера; 3 — медная контактная пластина; 4 — исследуемый образец; 5 — медный стержень;  $Q(\tau)$ ,  $Q_s(\tau)$ ,  $Q_t(\tau)$  — тепловой поток, поступающий от основания, проходящий через среднее сечение тепломера и образца, соответственно

Тепловое сопротивление между стержнем и контактной пластиной определяется по формуле

$$P = P_s + P_c, \quad (3)$$

где  $P_s$  — тепловое сопротивление образца;

$P_c$  — поправка, учитывающая тепловое сопротивление контакта, неидентичность и тепловое сопротивление заделки термомпар.

Тепловое сопротивление образца определяется по формуле

$$P_s = h/\lambda, \quad (4)$$

где  $h, \lambda$  — высота и теплопроводность образца, соответственно.

Тогда получаем для теплопроводности

$$\lambda = \frac{h_s}{P_s} = \frac{h_s}{P - P_c}.$$

Предполагается, что весь поток тепла  $Q_s(\tau)$  проходит через образец, а учет теплового потока через воздушную среду в случае, когда площадь образца меньше площади контактной пластины, проводится отдельно.

На основании формул (1)—(3) получим расчетные выражения для теплового сопротивления образца и его теплопроводности

$$P_s = \frac{\Delta T_s S (1 + \sigma_r)}{V_t K_t^*} \frac{(0,5 C_t + C_P + C_r)}{C_r} - P_c,$$

где  $\sigma_r$  — поправка, учитывающая теплоемкость образца

$$\sigma_r = \frac{C_s}{2(C_s + C_r)}.$$

Вычисленные значения теплопроводности образца следует относить к средней температуре образца  $\bar{t}$ , которая определяется по формуле

$$\bar{t} = t_r + \frac{\Delta T_s}{2},$$

где  $t_r$  — температура, при которой проводилось измерение теплопроводности.

Градуировка измерителя заключается в экспериментальном определении тепловой проводимости тепломера  $K_t$  и поправки  $P_c$ . Градуировка осуществлялась с помощью образцовых мер теплопроводности из плавленого кварца и меди. Контрольные измерения проводились с использованием кристаллов  $AgGaS_2$  и  $ZnGeP_2$  с хорошо известными коэффициентами теплопроводности 1,5 и 36 Вт/(м<sup>2</sup>·К) [7]. Параметр  $P_c$  не зависит от свойств исследуемого образца, и обычно его значение не превышает 10—15 % теплового сопротивления образца.

Влияние несовпадения площади сечения кристалла со стандартной измерительной площадкой прибора на точность измерений учитывалось аналитически. При этом выражение для общего теплового сопротивления промежутка между площадкой — источником тепла — и приемным стержнем рассматривалось по аналогии с электрическим сопротивлением двух параллельных цепей, а теплопроводность воздуха при 20 °С принималась равной 0,026 (Вт/м·К). Дополнительный вклад в ошибку измерений не превышал 2 %.

Окончательно были получены следующие значения теплопроводности для образцов кристаллов:  $HgGa_2S_4$ , (вырезан под углами  $\theta = 75^\circ, \varphi = 45^\circ$ ) —  $3,9 \pm 0,4$  Вт/(м·К);  $Cd_{0,35}Hg_{0,65}Ga_2S_4$  ( $\theta = 90^\circ, \varphi = 45^\circ$ ) —  $5,7 \pm 0,9$  Вт/(м·К);  $LiInSe_2$

( $\theta = 30^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ$ ) —  $1,4 \pm 0,2$  Вт/(м·К); AgGaGeS<sub>4</sub> ( $\theta = 30^\circ$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ) —  $0,9 \pm 0,1$  Вт/(м·К). Такая ориентация кристаллов связана с тем, что эти же образцы реально использовались для удвоения частоты CO<sub>2</sub>-

лазеров [8] и вырезались таким образом, чтобы удовлетворить условиям фазового синхронизма. В таблице приведены сводные данные по теплопроводности ряда нелинейных кристаллов.

Теплопроводность и плотность ряда нелинейных кристаллов

Кристалл	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Теплопроводность, Вт/(м·К) (  ; ⊥ оптической оси) или (x, y, z)	Ссылка на источник
Te	6,275	3,9; 2,1	9
CdGeAs <sub>2</sub>	5,614	6,0; 7,0	9
Tl <sub>3</sub> AsSe <sub>3</sub>	7,700	0,35	9
AgGaSe <sub>2</sub>	5,930—5,741	1,0; 1,1	11,10
CdSe	5,684	6,9; 6,2	11,7,9
LiInS <sub>2</sub>	3,560	6,2; 6,0; 7,6	12
SiO <sub>2</sub>	2,648	11,7; 6,5	13
BBO	3,840	1,6; 1,2	14
ADP	1,803	0,71; 1,26	11,9
KDP	2,338	2,1	11,9
KTP	3,023	2,3	11,9
LiNbO <sub>3</sub>	4,644	5,6	11,9
GaSe	5,030	16,2; 2,0	7
ZnGeP <sub>2</sub>	4,083	36,0; 35,0; (36,0)	11,7 (данная работа)
AgGaSe <sub>2</sub>	4,701	1,4; 1,5; (1,5)	11,7 (данная работа)
HgGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	4,950	2,31; 2,36; 2,49; 2,85; (3,9)	15 (данная работа)
Cd <sub>0,35</sub> Hg <sub>0,65</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	3,970	5,7	Данная работа
LiInSe <sub>2</sub>	—	1,4	То же
AgGaGeS <sub>4</sub>	3,800	0,9	"

Кристалл ZnGeP<sub>2</sub> наряду с кристаллом AgGaSe<sub>2</sub> использовался в наших измерениях в качестве эталона, для него теплопроводность является самой высокой среди кристаллов, прозрачных в ближнем и среднем ИК-диапазонах. Она в 33 раза выше теплопроводности кристаллов AgGaSe<sub>2</sub>, а минимальное превосходство

(в 2,2 раза) имеется лишь по отношению к кристаллам GaSe в направлении, параллельном оптической оси. Теплопроводность исследованных кристаллов HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, LiInSe<sub>2</sub>, AgGaGeS<sub>4</sub> и Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> также существенно уступает теплопроводности кристаллов ZnGeP<sub>2</sub>. Тем не менее теплопроводность кристаллов AgGaGeS<sub>4</sub> близка к теплопроводности кристаллов AgGaSe<sub>2</sub>, а кристаллов LiInSe<sub>2</sub> — на 30 % превосходит ее. По отношению к кристаллам Tl<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub> преимущество кристаллов AgGaGeS<sub>4</sub> трехкратное, а по отношению к кристаллам Te — пятикратное. В свою очередь кристаллы HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> имеют четырехкратное преимущество по отношению к кристаллам AgGaGeS<sub>4</sub>, но, тем не менее, в 9,2 раза уступают кристаллам ZnGeP<sub>2</sub>. По отношению к кристаллам Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (при  $x = 0,35$ ) преимущество ZnGeP<sub>2</sub> 6,3-кратное. В работе [15] измерения теплопроводности кристаллов HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> проводились для различных образцов, и был получен большой разброс данных от образца к образцу:  $2,31 \pm 0,07$ ;  $2,36 \pm 0,24$ ;  $2,49 \pm 0,05$ ;  $2,85 \pm 0,10$  Вт/(м·К), при этом их ориентация не указывалась. Эти данные существенно отличаются от полученных в настоящей работе —  $3,9 \pm 0,4$  Вт/(м·К), что, возможно, обусловлено несовершенством технологии выращивания

монокристаллов HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и заметным различием свойств образцов, вырезанных из различных областей даже одной булы, не говоря уже о разных булях. Очевидно, что этот вопрос требует дополнительных исследований.

На первый взгляд преобразователи частоты мощного излучения на основе исследованных нелинейных кристаллов не могут быть конкурентоспособными в сравнении с преобразователями частоты на базе кристаллов ZnGeP<sub>2</sub>. Однако кристаллы HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> по произведению коэффициента нелинейного качества  $d^2/n^3$  ( $d$  — квадратичная по полю нелинейная восприимчивость,  $n$  — показатель преломления) на лучевую стойкость кристаллов в 2,5 раза превосходят ZnGeP<sub>2</sub> для случая генерации второй гармоники 9 мкм полосы излучения CO<sub>2</sub>-лазера [16]. При этом преимущество кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> снижается до 3,7 над HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и до 2,6 — над Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, соответственно. Это различие может быть нивелировано использованием элементов в 1,9 и 1,6 раза большей длины.

Результаты проведенных ранее экспериментов [8] показывают, что реальное превосходство ZnGeP<sub>2</sub> еще ниже, и это связано с большим уровнем оптических потерь в них.

Для других преобразователей частоты, например для апконверторов излучения CO<sub>2</sub>-лазеров в ближний ИК-диапазон спектра, преимущество кристаллов HgGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и Cd<sub>x</sub>Hg<sub>1-x</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>4</sub> становится неоспоримым.

Итак, методом динамического калориметра измере-

ны с погрешностью, не превышающей  $\pm 15\%$ , значения теплопроводности для четырех новых нелинейных кристаллов  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Cd}_{0,35}\text{Hg}_{0,65}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ,  $\text{LiInSe}_2$ ,  $\text{AgGaGeS}_4$ . Полученные данные позволяют оценить возможности этих нелинейных материалов для использования в силовой оптике.

#### Литература

1. Ге́йко П. П. // Оптика атмосферы и океана. 2003. Т. 16. № 8. С. 736.
2. Marquardt C. L., Cooper D. G., Budni P. A., Knights M. G., Schepler K. L., DeDomenico R., Catella G. C. // Appl. Opt. 1994. V. 33. № 15. P. 3192.
3. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Ге́йко Л. Г., Ге́йко П. П., Гречин С. Г. // Прикладная физика. 2002. № 2. С. 102.
4. Isaenko L., Vasilyeva I., Merkulov A., Yelisseyev A., Lobanov S. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. № 1—2. P. 217.
5. Andreev Yu. M., Geiko P. P., Badikov V. V., Bhar G. C., Das S., Chaudhury A. K. // Nonlinear Optics. 2002. V. 29. № 1. P. 19.
6. Ге́йко П. П., Андреев Ю. М., Бадиков В. В. // Изв. вузов. Сер. Физика. 2003. № 9. С. 87.
7. Beasley J. D. // Appl. Opt. 1994. V. 33. № 6. P. 1000.
8. Андреев Ю. М., Ге́йко П. П., Кабанов М. В. // Автометрия. 2004. Т. 40. № 5. С. 119.
9. Tropf M. J., Thomas M. E., Harris T. J. Properties of crystals and glasses // Handbook of Optics. — McGraw-Hill: Opt. Soc. Am., 1995.
10. Schunemann P. G., Setzler S. D., Pollak T. M. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 211. P. 257.
11. Barnes N. P., Williams-Byrd J. A. // J. Opt. Soc. Am. 1995. V. B 12. P. 124.
12. Fossier S., Salaun S., Mangin J., Bidault O., Trenot I., Zondy J.—J., Chen W., Rotermund F., Petrov V., Henningsen J., Yelisseyev A., Isaenko L., Lobanov S. // Ibid. 2004. V. 21. P. 1981.
13. Bruner A., Eger D., Oron M. B., Blau P., Katz M., Ruschin S. // Opt. Lett. 2003. V. 28. P. 194.
14. Eimer D., Davis L., Velsko S., Graham E. K., Zalkin A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 1968.
15. Бадиков В. В., Кузьмин Н. В., Лантев В. Б., Малиновский А. Л., Митин К. В., Назаров Г. С., Рябов Е. А., Серегин А. М., Щебетова Н. И. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 5. С. 451.
16. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Воеводин В. Г., Ге́йко Л. Г., Ге́йко П. П., Иващенко М. В., Карапузиков А. И., Шерстов И. В. // Там же. 2001. Т. 31. № 12. С. 1075.

Статья поступила в редакцию 2 марта 2006 г.

## Investigation of thermal conductivities of some novel nonlinear crystals

P. P. Geiko

Institute of Monitoring of Climatic and Ecological Systems SB RAS, Tomsk, Russia

*Results of thermal conductivities measurements are reported for four new nonlinear optical crystals in comparison with thermal conductivities of some well known nonlinear crystals. Thermal conductivities measured were those for  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  — 3.9;  $\text{Cd}_{0,35}\text{Hg}_{0,65}\text{Ga}_2\text{S}_4$  — 5.7;  $\text{LiInSe}_2$  — 1.4 and  $\text{AgGaGeS}_4$  — 0.9 W/(m·K).*

\* \* \*