02

О прозрачности щелочно-галоидных кристаллов 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 07.04.2020 г. В окончательной редакции 19.05.2020 г. Принята к публикации 16.06.2020 г.

> Исследовано пропускание в терагерцовой (ТГц) области (до 3000 µm) широко применяемых в инфракрасной области спектра щелочно-галоидных монокристаллов хлористого натрия (NaCl), хлористого калия (KCl), бромистого калия (KBr) и йодистого рубидия (RbI). Получены зависимости коэффициента поглощения этих материалов в диапазоне 0.9–3000 µm. Вблизи 1000–3000 µm исследованные материалы прозрачны, что позволяет их использовать в ТГц приборах миллиметрового диапазона.

Ключевые слова: щелочно-галоидные кристаллы, поглощение, терагерцовая область.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50017.128-20

Введение

Терагерцовое (ТГц) излучение занимает промежуточное положение между инфракрасным излучением и радиоволнами и представляет значительный интерес для ряда фундаментальных (химия, физика, астрономия) и прикладных областей. В ТГц области наблюдаются спектры излучения астрономических объектов, а также спектры сложных органических молекул, в том числе таких как взрывчатые, отравляющие и наркотические вещества, вредные вещества - загрязнители атмосферы, а также белки, ДНК. Многие материалы, в том числе текстиль, пластики и биологические ткани прозрачны для ТГц волн. Благодаря низкой энергии фотона ТГц излучение не вызывает повреждений, характерных для ионизирующих излучений [1-3], и поэтому применяется в медицинской диагностике, а также для контроля качества и/или обеспечения безопасности без повреждения материала.

До недавнего времени технологии генерации, преобразования и регистрации ТГц излучения были развиты слабее, чем в соседних диапазонах. Поэтому сложившаяся ситуация даже получила название "терагерцового провала" (THz gap) [1]. Наличие этой проблемы связано с тем, что частоты колебаний ТГц волн высоки для эффективного использования генераторов радиодиапазона, но малы для применения инфракрасных источников излучения.

Однако в последние годы ведется интенсивное освоение ТГц диапазона [4,5]. Найдены полосы пропускания ТГц излучения в атмосфере, хотя и узкие, но вполне пригодные для использования [1–3]. Созданы разнообразные источники ТГц излучения, включая лазерные, на которых уже получены значительные уровни мощности (вплоть до 10⁹ W в импульсе) [6–11]. Разработаны весьма чувствительные приемники ТГц излучения [1–3]. Тем не менее освоение ТГц диапазона затруднено вследствие значительного дефицита качественных оптических материалов, прозрачных в ТГц области [12–14]. К сожалению, известные на сегодня материалы, прозрачные в ТГц области, обладают значительными недостатками. На этом фоне выделяется сравнительно новый оптический материал — поликристаллический алмаз [15–17]. Но пока стоимость и трудности с обработкой во многих случаях препятствуют его широкому применению.

На практике часто необходимо использовать оптический материал, прозрачный не только в ТГц диапазоне, но и в других областях спектра. Это важно, например, для использования в двухдиапазонных тепловизионных приборах ИК + ТГц области спектра [18,19]. Также для оптической накачки ТГц лазеров обычно используют CO_2 -лазер, излучающий в области $9-11\,\mu$ m [8–10], и в этом случае зачастую возникает необходимость использовать оптические элементы, прозрачные в обоих диапазонах.

В настоящей работе приводятся результаты исследования пропускания и поглощения в ТГц области щелочно-галоидных монокристаллов (ЩГК) хлористого натрия (NaCl), хлористого калия (KCl), бромистого калия (KBr) и йодистого рубидия (RbI). Работа является продолжением наших предыдущих исследова-



Рис. 1. Спектральная зависимость пропускания (a) и показателя поглощения (b) кристалла NaCl (толщина 10.15 mm).

ний [12,20], посвященных оптическим материалам для ТГц диапазона.

Материалы и методика эксперимента

Кристаллы, изученные в настоящей работе, обладают низким показателем преломления, что крайне существенно для применений в ТГц области, где практически исключена возможность просветления оптики традиционными покрытиями [21]. Большие потери на френелевское отражение существенным образом влияют на работу оптических схем. Однако существует возможность частичного просветления оптических деталей для ТГц области. Известно просветление деталей из кремния и кварца полиэтиленовыми и париленовыми покрытиями [22].

Исследованные в работе кристаллы из-за плохих механических свойств чувствительны к условиям эксплуатации: ЩГК — хрупкие, легко раскалывающиеся по спайности (по плоскостям (100)) кристаллы. Они водорастворимы, и работа с ними возможна только в условиях пониженной влажности. В иных случаях для ЩГК используются специальные влагозащитные покрытия [23]. Ранее в ТГц области эти материалы практически не применялись. В ИК технике благодаря хорошим оптическим свойствам ЩГК применяются широко, и для исследований использовались стандартные кристаллы промышленного производства, выращенные из расплава методом Киропулоса в воздушной среде.

Спектральное пропускание регистрировалось с помощью спектрофотометра Photon RT компании Essent Optics, фурье-спектрометра Bruker Vertex 70 в спектральном диапазоне $0.185-670\,\mu$ m. Для Photon RT в диапазоне 185-1700 nm абсолютная погрешность шкалы длин волн составляла 1 nm, для Bruker Vertex 70 погрешность определения волнового числа составляла $0.3-0.5 \,\mathrm{cm}^{-1}$. В диапазоне $150-3000\,\mu$ m измерения проводили на приборе TeraK8 MenloSystems. Следует отметить, что этот прибор в диапазоне $150-1500\,\mu$ m



Рис. 2. Спектральная зависимость пропускания кристалла NaCl (толщина 2 mm).

обеспечивает возможность проведения количественных измерений, а в области $1500-3000\,\mu\text{m}$ достоверно обеспечиваются лишь качественные измерения. Погрешность в измерении коэффициента пропускания на всех приборах составляла $\sim 0.5\%$.

Для расчета показателей поглощения (ослабления) α применяли стандартную методику, учитывающую многократные отражения по известной формуле [24,25]. Для определения зависимости показателя преломления от длины волны в рассматриваемых спектральных диапазонах использовали данные [26–29], а также результаты собственных измерений.

Абсолютная погрешность расчетов $\Delta \alpha$ может быть найдена с помощью известного из теории ошибок соотношения:

$$\Delta f = \sum_{i=1}^{b} \Delta \alpha_i |f'_{x_i}(a_1 \dots a_k)|, \qquad (1)$$

где Δf — абсолютная погрешность функции, a_i — *i*-й аргумент функции, Δa_i — абсолютная погрешность этого аргумента. Применительно к формуле для показателей поглощения (ослабления) α получается следующий



Рис. 3. Спектральная зависимость пропускания (a) и показателя поглощения (b) кристалла KCl (толщина 6.1 mm).



Рис. 4. Спектральная зависимость пропускания (*a*) и показателя поглощения (*b*) кристалла KBr (толщина 3.2 mm).

результат:

$$\begin{split} \Delta \alpha &= \frac{\Delta h}{h^2} \left| \ln \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2T} \right| + \frac{2\Delta R}{h} \times \\ &\left| \frac{(1-R)\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} + (1-R)^3 - 2RT^2}{\left[(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} \right] \left[\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} \right]} \right| \\ &+ \frac{2\Delta T}{hT} \times \\ &\left| \frac{2R^2 T + 4T^2 R^2 + (1-R)^4}{\left[(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} \right] \left[\sqrt{(1-R^4 + 4T^2 R^2)} \right]} \right|, \end{split}$$

где ΔR и ΔT — абсолютные погрешности коэффициентов отражения и пропускания, соответственно.

Результаты эксперимента и обсуждение

Как показывают результаты настоящей работы, галоиды щелочных и щелочно-земельных металлов могут быть использованы и в миллиметровом диапазоне спектра. На рис. 1–5 приведены измеренные спектры пропускания и рассчитанные спектры коэффициентов ослабления для монокристаллов NaCl, KCl, KBr и RbI от ближнего ИК диапазона до $3000\,\mu$ m. Данные по пропусканию в УФ, видимом и ИК диапазонах хорошо известны. В настоящей работе результаты в ИК диапазоне получены на наших образцах и приведены для получения целостной картины прозрачности этой группы материалов в широком диапазоне спектра.

На рис. 1—5 видно, что после полосы пропускания в ИК области во всех описываемых кристаллах наблюдается область интенсивного поглощения, обусловленная фононными процессами [27]. При этом заметно, что край фононного поглощения, как правило, сдвигается в область более длинных длин волн. В области 1000–3000 μ m эти кристаллы прозрачны и могут быть использованы.

Из известных кристаллов лучшая прозрачность в коротковолновой ТГц области наблюдается в кристаллах RbI (рис. 5). Вообще, следует отметить, что пластинки из кристаллов RbI прозрачны от $0.24 \,\mu$ m до $64 \,\mu$ m [28], но они редко применяются в оптике вследствие более высокой, чем у KBr и CsI, гигроскопичности. В основном данные кристаллы применяются в детекторах частиц высокой энергии [30]. На приведенном на рис. 5 спектре интенсивная полоса поглощения в районе $7-8 \,\mu$ m вызвана примесью бария (Ba), введенной



Рис. 5. Спектральная зависимость пропускания (a) и показателя поглощения (b) кристалла RbI (толщина 6.78 mm).

специально для улучшения сцинтилляционных свойств кристалла, которая не влияет на пропускание кристалла в других областях [28,30,31].

К сожалению, как и в других кристаллических материалах [12], в исследованных ЩГК потери пропускания в миллиметровой области заметно выше, чем в ИК области. Это наглядно видно при рассмотрении спектра пропускания кристалла NaCl. На рис 1 приведен спектр пропускания образца толщиной 10.15 mm, а на рис. 2 — образца толщиной 2 mm. Видно, что различная толщина исследованных образцов практически не влияет на величину абсолютного пропускания в ИК области, тогда как в ТГц области даже в максимуме пропускания наблюдается заметное поглощение. Так, в диапазоне 2000 μ m "тонкий" образец пропускает 70% излучения, а "толстый" образец лишь около 50%. Аналогичные результаты получены и на образцах КСl и KBr.

Заключение

В работе измерены спектральные зависимости коэффициента пропускания и рассчитаны спектральные зависимости коэффициента поглощения для щелочногалоидных монокристаллов NaCl, KCl, KBr и RbI для $T\Gamma$ ц области (30–3000 μ m). Спектральные зависимости для ИК диапазона для данных материалов известны, нами зависимости получены и представлены для сопоставления с результатами для $T\Gamma$ ц области, чтобы характеризовать общую картину прозрачности этих материалов в широком диапазоне спектра. Обнаружено, что в миллиметровой области в этих кристаллах наблюдается зона прозрачности, позволяющая использовать эти материалы в приборах этого диапазона.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием ресурсов предприятия Тидекс и Центра коллективного пользования Тверского государственного университета в рамках государственного задания по научной деятельности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- Xi-Cheng Zhang, Jingzhou Xu. Introduction to THz Wave Photonics. Springer, 2010. doi 10.1007/978-1-4419-0978-7. Перевод: Си-Чен Чжан, Джингджю Шю. Терагерцовая фотоника. Москва-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] Розанов Н.Н., Архипов М.В., Архипов Р.М., Пахомов А.В., Бабушкин И.В. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. № 1. С. 105. doi 10.7868/S0030403417070236
- [5] Розанов Н.Н. // Опт. и спектр. 2009. Т. 107. № 5. С. 761.
- [6] Vodopyanov K.L. // Optics Express. 2006. V. 14. N 6. P. 2263.
- [7] Веденов А.А., Мыльников Г.Д., Соболенко Д.Н. // УФН. 1982. Т. 138. № 3. С. 477.
- [8] 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.
- [9] Tochitsky S.Ya., Ralph J.E., Sung C., Joshi C. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 26101.
- [10] Haberberger D., Tochitsky S., Joshi C. // Opt. Express. 2010.
 V. 18. N 17. P. 17865.
- [11] Винокуров Н.А., Шевченко О.А. // УФН. 2018. Т. 188. № 5. С. 493. doi 10.3367/UFNr.2018.02.038311
- [12] Рогалин 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. Р. 1053. doi 10.1134/S0030400X18120172
- [13] Parshin V.V. // Int. J. of Infrared and Millimeter Waves. 1994.
 V. 15. N 2. P. 339.
- [14] *THz Materials* [электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.tydexoptics.com/ru/products/thz_optics/ thz_materials/
- [15] Ральченко В.Г., Большаков А.П. Углеродная фотоника / Под ред. Конова В.И. М.: Наука, 2017. 327 с.

- [16] Рогалин 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 М.I., Krymskii К.М. // J. Commun. Technol. Electron. 2018. V. 63. N 11. P. 1326. doi 10.1134/S1064226918110098
- [17] Рогалин В.Е., Аранчий С.М. // Интеграл. 2012. № 5 (67). С. 7.
- [18] Коротаев В.В., Мельников Г.С., Михеев С.В., Самков В.М., Солдатов Ю.И. Основы тепловидения. СПб.: ИТМО, 2012. 123 с.
- [19] Manolakis D.G., Lockwood R.B., Cooley Th. Hyperspectral Imaging Remote Sensing (Physics, Sensors, and Algorithms). Cambridge Univesity press, 2016. 677 p.
- [20] Каплунов И.А., Колесников А.И., Кропотов Г.И., Рогалин В.Е. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. В. З. 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. N З. Р. 191. doi 10.1134/S0030400X19030093
- [21] Wheeler J.D., Koopman B., Gallardo P., Maloney P.R., Brugger S., Cortes-Medellin G., Datta R., Darren Dowell C., Glenn J., Golwala S., McKenney C., McMahon J.J., Munson Ch.D., Niemack M., Parshley S., Stacey G. // Millimeter, Submillimeter, and Far-Infrared Detectors and Instrumentation for Astronomy VII / Ed. by Holland W.S., Zmuidzinas J. Proc. SPIE. 2014. V. 9153. P. 91532Z.
- [22] [электронный pecypc]. Режим доступа: http://www.tydexoptics.com/ru/products/thz_optics/thz_coatings/
- [23] [электронный pecypc]. Режим доступа: http://www.tydexoptics.com/ru/products/coatings/ikpokrytiya/#ik
- [24] Курик М.В. // ЖПС. 1966. Т. 4. № 3. С. 275; Kurik M.V. // J. Appl. Spectrosc. 1966. V. 4. N 3. P. 199.
- [25] 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., Shaĭovich S.L. // J. Opt. Technol. 2005. V. 72. N 7. P. 564.
- [26] Li H.H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1976. V. 5. P. 329. doi 10.1063/1.555536
- [27] Mitra S.S. Optical Properties of Highly Transparent Solids. NY.-London, 1975.
- [28] Ohltdal Ivan, Franta Daniel. Rubidium Iodide (RbI) Handbook of Optical Constants of Solids. V. III. 1997. P. 857. doi org/10.1016/B978-012544415-6.50136-9
- [29] *Refractive* Index. INFO [электронный ресурс]. Режим доступа: https://refractiveindex.info/about
- [30] Meyer F.W., Krause H.F., Vane C.R. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2003. V. 205. P. 700. doi org/10.1016/S0168-583X(02)01957-2
- [31] Shunkeyev K., Lushchik A., Myasnikova L., Sagimbaeva Sh., Ubaev Zh., Aimaganbetova Z. // Low Temp. Phys. 2019. V. 45.
 P. 1127. doi.org/10.1063/1.5125992