

УДК 621.315.592

Цісар О. В. к.х.н., Піскач Л. В. к.х.н., доц., Мирончук Г.Л., к.ф.м.н., доц., Кітик І.В. д.ф.м.н., проф.

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки

НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК $\text{TiC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$

В даній роботі проведено дослідження фотоіндукованої генерації третьої гармоніки в сполуках $\text{TiC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$. Для фотоіндукуючого збудження було використано різні типи лазерів з однаковою потужністю: ГДГ Nd:YAG лазера (532 нм), фундаментальний промінь Nd:YAG лазера (1064 нм) та ІЧ-мікросекундний CO_2 лазер з довжиною хвилі 9400 нм. Встановлено, що для кристалів $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ та $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ спостерігається можливість модулювати інтенсивність сигналу ГТГ, що дозволяє розглядати ці сполуки як новий тип нелінійно-оптичних лазерних модуляторів.

Ключові слова: нелінійна оптика, лазер, генерація третьої гармоніки.

Постановка проблеми. Розвиток сучасних технологій потребує пошуку нових перспективних матеріалів, як основного джерела розширення та покращення функціональних можливостей приладів напівпровідникової електроніки. Науковою основою такого пошуку є вивчення фізико-хімічної взаємодії у багатокомпонентних системах, дослідження структури та властивостей виявлених фаз.

Значний інтерес в аспекті пошуку нових фаз має дослідження взаємодії у системах $\text{Ti}_2\text{X}-\text{C}^{\text{III}}\text{X}-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, оскільки за рядом фізико-хімічних властивостей талій є подібним до лужних металів, а ступінь їх вивчення є дуже обмежений. У цих системах аналогічно до Cu- та Ag-вмісних відоме утворення сполук $\text{TiC}^{\text{III}}\text{X}_2$, що використовуються в фотовольтаніці та нелінійній оптиці, і тетраарних фаз на перерізах $\text{TiC}^{\text{III}}\text{X}_2-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$. Дослідження властивостей одержаних матеріалів дасть можливість прогнозувати напрями їх практичного використання.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Сполуки $\text{Ti}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$ завдяки ацентричності їх структури можуть застосовуватися в пристроях нелінійної оптики. Для них характерні області прозорості у видимій та інфрачервоній областях електромагнітного спектру (до 21 мкм у Ti_2SnSe_3), великі показники заломлення, фотопровідність, здатність до поляризації [1]. В роботі [2] рентгенівським методом порошку встановлена кристалічна структура сполуки $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$. Визначено, що вона кристалізується у власному структурному типі у тригональній просторовій групі $R\bar{3}$. Уточнення структури сполуки $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ проводили за допомогою даних порошкової дифракції, отриманих на дифрактометрі ДРОН 4-13 (Cu $K\alpha$ -випромінювання, геометрія відбиття). Дифрактограма була проіндексована у тригональній сингонії. Визначені параметри елементарної комірки були подібні до отриманих для нового структурного типу $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$ [2]. Кристалічна структура $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ також була уточнена, використовуючи вихідні атомні координати структурного типу $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$ (просторова група $R\bar{3}$) [3]. Для пояснення фізико-хімічних властивостей в роботах [2-4] проведено вивчення особливостей електронної будови та спектрального розподілу коефіцієнта поглинання сполук $\text{TlInGe}_2\text{Se}_6$, $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ та $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$.

Виділення невирішеної проблеми. Сполуки типу $\text{TiC}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_6$ можуть представляти інтерес для нелінійної оптики завдяки винятковому вкладу ангармонічних фононів. Добре відомо, що генерація третьої гармоніки (ГТГ), на відміну від генерації другої гармоніки (ГДГ), не потребує нецентросиметричності. Однак за допомогою зовнішнього світла можна змінити ефективність ГТГ, що може бути важливим для лазерних модуляторів.

Результати дослідження. Для дослідження фотоіндукованих нелінійно-оптичних властивостей було використано різні типи лазерів з однаковою потужністю: ГДГ Nd:YAG лазера (532 нм), фундаментальний промінь Nd:YAG лазера (1064 нм) та ІЧ-мікросекундний CO_2 лазер з довжиною хвилі 9400 нм. Стабільність лазерних променів дозволяє підвищити відтворюваність і в нашому випадку становить близько 3-4%. Для кращого визначення спостережуваних ефектів розглянуто декілька різних точок зразка та використано 40-50 імпульсів для кожної поверхні точки. Варіація сигналу вздовж поверхні не перевищувала 5-7%. Поверхня досліджуваних зразків оберталася щодо падаючого променя, використовуючи обертовий стіл із кроком кута 30 (Рис.1), знайдено максимум інтенсивності ГТГ від кутової залежності.

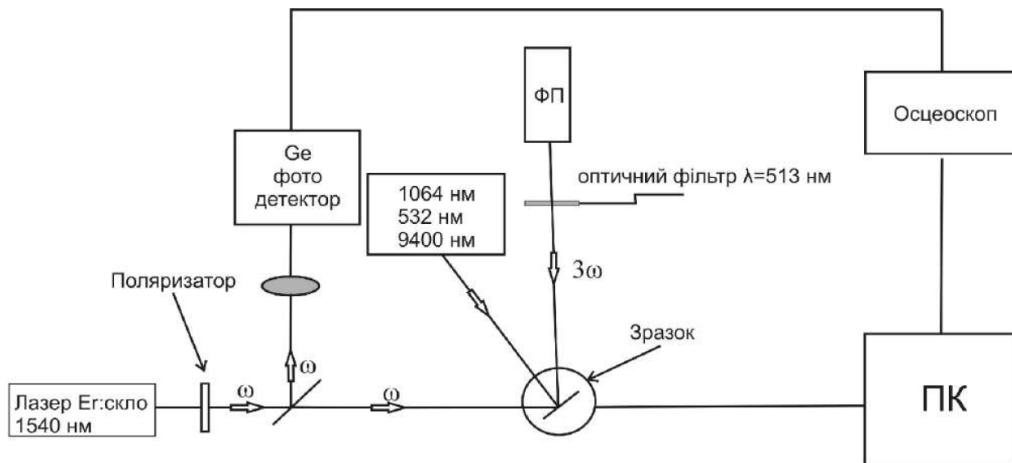


Рис.1. Принципова схема для вимірювання фотоіндукованої ГТГ

Встановлено, що фототермічні ефекти викликають підвищення температури, однак зміна температури у зразку не перевищує 6–7 К. Досліджено кутову залежність інтенсивності ГТГ для кожного фотоіндукуючого лазера. Для визначення відносних змін лазерно-індукованої ГТГ в роботі брали лише зареєстровану максимальну інтенсивність виходу ГТГ.

Оскільки зовнішнє світло має довжину хвилі з енергією, більшою за ширину забороненої зони, воно проникатиме в тонкий наночар 10–100 нм залежно від довжини хвилі. Товщина визначається коефіцієнтом поглинання для відповідних довжин хвиль. У цьому випадку, завдяки геометрії експерименту (режим відбиття), лише дуже тонкий шар – майже поверхня зразка – відповідає за зміни ГТГ. Спостережуване явище можна пояснити фотоіндукованими змінами дипольних моментів і, зокрема, векторною різницею між моментами збуджених та основних станів. Глибина проникнення фотоіндукуючого лазера буде залежати від поглинання для даної довжини хвилі, і буде спостерігатися різний вплив на поведінку дипольних моментів (як основних, так і збуджених) через перерозподіл густини об'ємного заряду. З цієї причини дуже перспективним видається використання лазерного світла з енергією вище та нижче ширини забороненої зони, а також поблизу фононних резонансів.

Встановлено, що інтенсивність ГТГ фундаментального променя дуже чутлива до зовнішнього стимулюючого пучка (Рис. 2), включаючи профіль променя.

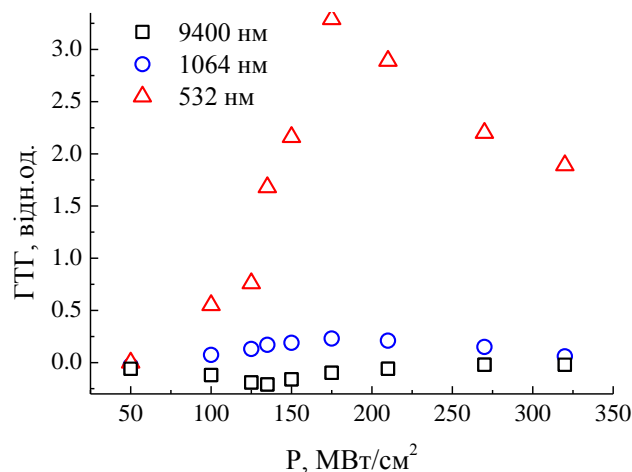


Рис.2. Фотоіндуковані зміни ГТГ залежно від довжини хвилі фотоіндукуючого лазера

Максимальний сигнал ГТГ отримано для зовнішнього лазера при 532 нм. Мінімальні зміни сигналу ГТГ спостерігаються при фотоіндукованому збудженні лазером на довжині хвилі 1064 нм. Тому, походження ефекту зумовлено фотополяризованими наночарами опроміненої поверхні кристала $TlInGe_2S_6$ через підвищені електронні дипольні моменти. У випадку збудження фононної підсистеми (9400 нм) спостерігалися деякі зміни знаку ГТГ для вихідного сигналу, що може підтвердити той факт, що для такого роду матеріалу фононний вклад має

протилежний знак. Це дозволяє розглядати $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ як перспективний лазерний матеріал. Змінюючи довжини хвиль фотоіндукуючих лазерів, можна досягнути змін отриманих НЛО констант. Це може відкрити рідкісну можливість керувати вихідними НЛО ефектами за допомогою зовнішніх лазерів. Варто зазначити, що існування ефекту ГТГ було встановлено як дуже корисне для практичного застосування в ряді інших сполук, зокрема для органічних плівок, тонких плівок мікрокристалічного ZnO на сапфірових підкладках, спін-нанесених тонких плівок азобензолних полімерів із різними пуш-пульними бічними ланцюгами, тонких плівок металофталоціанінів, прозорих аморфних тонких плівок оксиду цинку. Наведені матеріали в деяких випадках демонструють значення ГТГ, які є досить високими для потенційних застосувань у оптичних комутаційних пристроях на основі зміни показників заломлення. Ми вважаємо, що визначені в даній роботі значення ефектів ГТГ досить високі, щоб розглядати сполуку $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ як дуже перспективний матеріал для НЛО застосувань.

Також в роботі проведено дослідження нелінійно-оптичних властивостей третього порядку в сполуці $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$, зокрема генерації третьої гармоніки (ГТГ), яка викликана фундаментальним променем імпульсного Nd:YAG лазера (1064 нм). Для досліджень впливу фотоіндукованого випромінювання на інтенсивність ГТГ, використано безперервний лазер з довжиною хвилі 532 нм. Промінь лазера Nd:YAG при взаємодії з поверхнею кристалів генерував сигнал ГТГ. Починаючи з 170 Дж/м^2 (рис. 3), спостерігається різке збільшення інтенсивності генерації третьої гармоніки.

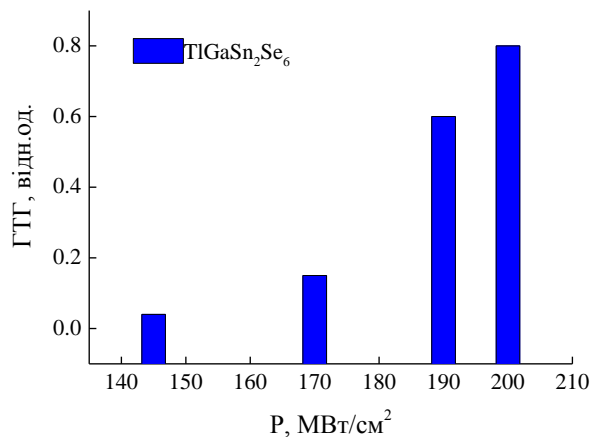


Рис.3. Інтенсивність ГТГ для сполуки $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$

Ефективністю ГТГ можна додатково керувати, використовуючи зовнішню фотополяризацію. Ця поведінка дає унікальну можливість змінити інтенсивність ГТГ шляхом додаткового лазерного опромінення, що зумовлено просторовим перерозподілом вільних носіїв заряду, що дає додатковий внесок у зміни ГТГ.

Досліджено зміни інтенсивності ГТГ під впливом зовнішнього лазера, що працює з поляризованим світлом (безперервний зелений лазер 532 нм). Спостережувані лазерно-стимульовані зміни в ГТГ визначаються зміною дипольних моментів, зокрема, векторною різницею між моментами збудженого та основного станів. Оскільки ми спостерігаємо значні індуковані світлом зміни ГТГ, це вказує на наявність ефективних змін відповідних матеріальних констант (викликаних індукованою фотополяризацією).

На відміну від інших тетраарних халькогенідів, сигнал інтенсивності фотоіндукованої ГТГ на кристалі $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ зменшується під час фотоіндукуючої обробки. Цей факт підтверджує принципову різницю лазерно-індукованої ГТГ для різних халькогенідів. Ця властивість $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ дає можливість використовувати її при розробці передових оптоелектронних пристроїв.

Висновки. Дослідження нелінійно-оптичних властивостей третього порядку в сполуках $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ та $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ показали, що генерація третьої гармоніки чутлива для зовнішнього фотоіндукуючого опромінення, що дає матеріалу унікальні властивості, а саме можливість керувати величиною ГТГ за допомогою фотоіндукуючого випромінювання. Отже, для кристалів $\text{TlInGe}_2\text{S}_6$ та $\text{TlGaSn}_2\text{Se}_6$ спостерігається рідкісна можливість модулювати

інтенсивність сигналу ГТГ, що дозволяє розглядати ці сполуки як новий тип нелінійно-оптичних лазерних модуляторів.

Інформаційні джерела

1. Малаховська Т. О. / Патент України на корисну модель № 43564, МПК (2009) H01L 35/12. Термоелектричний матеріал / Малаховська Т. О., Сабов М. Ю., Переш Є. Ю., Галаговець І. В., Беца В. В. – № u200901946; заяв. 04.03.09; опубл. 25.08.09, Бюл. № 16. – 3 с.
2. Thallium indium germanium sulphide (TlInGe₂S₆) as efficient material for nonlinear optical application / O. Y. Khyzhun, V. S. Babizhetskyy, I. V. Kityk [et al.] // J. Alloys Comp. 2018. V. 735. P. 1694–1702.
3. Novel quaternary TlGaSn₂Se₆ single crystal as promising material for laser operated infrared nonlinear optical modulators / O. V. Parasyuk, V. S. Babizhetskyy, O. Y. Khyzhun [et al.] // Crystals. 2017. V. 7(341). DOI: 10.3390/cryst7110341.
4. New quaternary thallium indium germanium selenide TlInGe₂Se₆: crystal and electronic structure / O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk, O.V. Tsisar [et al.] // J. Sol.State. Chem. 2017. V. 254. P. 103–108.

Цисар О. В. к.х.н., **Пискач Л. В.** к.х.н., доц., **Мирончук Г.Л.**, к.ф.м.н., доц., **Китык І.В.** д.ф.м.н., проф.
Восточноевропейский национальный университет имени Леси Украинский

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $TlC^{III}D^{IV}X_6$

В данной работе проведено исследование фотоиндуцированной генерации третьей гармоники в соединениях $TlC^{III}D^{IV}X_6$. Для фотоиндуцированного возбуждения были использованы различные типы лазеров с одинаковой мощностью: ГДГ Nd: YAG лазера (532 нм), фундаментальный луч Nd: YAG лазера (1064 нм) и ИК-микросекундный CO₂ лазер с длиной волны 9400 нм. Установлено, что для кристаллов TlInGe₂S₆ и TlGaSn₂Se₆ наблюдается возможность модулировать интенсивность сигнала ГТГ, что позволяет рассматривать эти соединения как новый тип нелинейно-оптических лазерных модуляторов.

Ключевые слова: нелинейная оптика, лазер, генерация третьей гармоники.

Tsisar O.V., Piskach L. V., Myronchuk G. L., Kityk I.V.
Lesya Ukrainka Eastern European National University

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF COMPOUNDS $TlC^{III}D^{IV}2X_6$

In this paper, we studied the photoinduced generation of the third harmonic in $TlC^{III}D^{IV}2X_6$ compounds. For photoinduced excitation, different types of lasers with the same power were used: the SHG Nd: YAG laser (532 nm), the fundamental beam of the Nd: YAG laser (1064 nm) and the IR microsecond CO₂ laser with a wavelength of 9400 nm. It has been found that for TlInGe₂S₆ and TlGaSn₂Se₆ crystals, the ability to modulate the THG signal intensity is observed, which allows us to consider these compounds as a new type of nonlinear-optical laser modulators.

Keywords: nonlinear optics, laser, third harmonic generation.