

## Легированные кристаллы GaSe: физические свойства и применение в устройствах прикладной спектроскопии

Ю.М. Андреев<sup>1,2</sup>, Г.В. Ланский<sup>1,2</sup>, К.А. Кох<sup>3</sup>,  
А.Н. Солдатов<sup>4</sup>, А.В. Шайдуко<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

<sup>2</sup>Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1

<sup>3</sup>Институт геологии и минералогии СО РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3

<sup>4</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 28.03.2013 г.

Подведены итоги разработки улучшенных технологий синтеза и выращивания модифицированных легированных нелинейных кристаллов GaSe, методов характеристики и результаты исследования физических свойств, проанализированы параметры разработанных на их основе источников перестраиваемого излучения среднего ИК и широкополосных источников ТГц-диапазонов, приведены первые результаты применения в прикладной спектроскопии.

*Ключевые слова:* нелинейный кристалл, GaSe, легирование, преобразование частоты, средний ИК-диапазон, терагерцы; nonlinear crystal, GaSe, doping, frequency conversion, mid-IR, THz.

### Введение

Несмотря на то что параметрические преобразователи частоты (ППЧ), как источники терагерцовых (ТГц) волн, были разработаны в последние два десятилетия, им было найдено большое число полезных применений в молекулярной спектроскопии, материаловедении, биологии и безопасности. Ключевым элементом ППЧ является нелинейный кристалл (НК) с высоким коэффициентом качества и приемлемым двулучепреломлением. В силу этого для расширения практических применений поиск новых и модификация физических свойств известных НК являются актуальной задачей.

Слоистый НК  $\epsilon$ -GaSe (точечная группа симметрии  $62m$ ), наряду с высоким коэффициентом нелинейной восприимчивости второго порядка  $d_{22} = 54$  пм/В, характеризуется рядом других неординарных достоинств: экстремально широким диапазоном прозрачности 0,62–20 мкм и  $\geq 50$  мкм, высокой

лучевой стойкостью и второй по величине, после так называемого стандарта нелинейных кристаллов среднего ИК-диапазона – кристаллов ZnGeP<sub>2</sub>, теплопроводностью 0,162 Вт/(м·К). Многие уникальные свойства НК GaSe обусловлены его слоистой структурой. Прimitивный слой этого кристалла состоит из двух моноатомных слоев Ga, расположенных между моноатомными слоями Se. Сильная ковалентная связь между моноатомными слоями и слабая, ван-дер-ваальсовского типа, связь между примитивными слоями делает НК GaSe квазидвухмерным и сильно анизотропным. Высокое двулучепреломление  $B = 0,35$  позволяет реализовать фазосогласование как одно из основных условий эффективного ППЧ для всех возможных видов трехволновых взаимодействий практически во всем диапазоне прозрачности. В совокупности эти свойства обусловили широкое лабораторное применение НК GaSe в составе преобразователей частоты как среднего ИК-, так и ТГц-диапазонов спектра.

К сожалению, слоистая структура обусловила также слабые механические свойства: экстремально низкую твердость и легкость расслоения [1]. Кроме того, рост однофазных кристаллов происходит только из нестехиометрического состава ростовой расплава [2]. Особенности ростового процесса обусловили зависящее от состояния ростовой технологии

\* Юрий Михайлович Андреев (yuandreev@imces.ru); Григорий Владимирович Ланский (lansky@yandex.ru); Константин Александрович Кох (k.a.kokh@gmail.com); Анатолий Николаевич Солдатов (general@tic.tsu.ru); Анна Валерьевна Шайдуко (An1579@yandex.ru).

наличие большого количества вакансий Ga и *p*-тип проводимости [3]. Выращенные традиционным вертикальным методом Бриджмена НК GaSe, в силу неконтролируемости процесса состыковки примитивных слоев, могут быть одного из четырех ( $\epsilon$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\beta$ ) политипов или их смесью [4]. Перечисленные недостатки обусловили широкий разброс известных данных о физических свойствах и ограничили внелабораторное применение НК GaSe сантиметровых размеров. С другой стороны, хорошо известно, что решетка НК GaSe хорошо воспринимает различные легирующие добавки [3] с существенным изменением физических свойств различными ростовыми методами.

В настоящей статье подводится итог разработки модифицированной технологии синтеза и выращивания чистых и легированных монокристаллов GaSe сантиметровых размеров с использованием вращающегося теплового поля для эффективного перемешивания ростового расплава [5] и методов характеристики полученных данных об их физических свойствах. Состав, кристаллическая структура, оптические свойства в видимом – среднем ИК- и Гц- (0,4–4,5 ТГ) диапазонах спектра исследованы в деталях. Определены выходные и эксплуатационные характеристики ППЧ на основе легко легированных Al, S, In, Te и Er кристаллов GaSe или, в другом обозначении, НК GaSe:Al (S, In, Te, Er), а также на основе глубоко легированных кристаллов GaSe, иначе называемых нелинейными кристаллами твердых растворов (НКТР), GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>, Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>Se и GaSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>, где *x* – отношение смещения. Рассмотрены возможности применения разработанных ППЧ для спектроскопии атмосферферы и биологических объектов.

## Выращивание и характеристика НК GaSe

Перед ростовым процессом кварцевые ампулы выдерживались в растворе кислот HNO<sub>3</sub>: HF = 1 : 1 в течение 30 мин. Затем они многократно промывались в бидистиллированной воде и тщательно высушивались при температуре 1250 К в течение нескольких часов. Получение НК GaSe включало в себя два принципиальных шага. Сначала проводился синтез 120–150 г поликристаллического соединения чистого или легированного GaSe в однозонной горизонтальной печи с использованием Ga (99,9999) и Se (99,9999). Навеска состава велась с подобранным избытком летучих компонентов с точностью ± 0,1 мг.

Исходные материалы дополнительно очищались переплавкой в постоянно откачиваемой до давления 10<sup>-4</sup> торр ампуле.

Модифицированный метод синтеза осуществлялся в однозонной муфельной печи с температурным полем, сформированным проволочным нагревателем, намотанным с переменным шагом и накладкой каолиновой ваты. Ампула частично вводилась в печь и устанавливалась с углом наклона 3–5°. Температура горячей нижней зоны ампулы поднималась до температуры расплава синтезируемого материала. Во время нагревания Ga и нелетучие примеси расплавились и вступали в химическую реакцию, а не вступившие в реакцию летучие компоненты конденсировались в холодной зоне и повторно стекали в зону разогрева в подобранном режиме равновесия процесса испарения и конденсации. Давление паров контролировалось по цвету ампулы. Когда процесс образования жидкого селена прекращался, ампула полностью вводилась в печь. Через несколько часов гомогенизации температура в зоне расплава уменьшалась на 40 К ниже уровня расплава синтезированного соединения со скоростью ~ 10 К/ч, и печь выключалась.

На втором шаге процесса (выращивание монокристаллов) синтезированный материал загружался в двухстенную кварцевую ампулу. Внутренняя ампула с коническим концом нужного диаметра покрывалась пиролитическим углеродом для исключения взаимодействия стенок с ростовым расплавом. Выращивание проводилось без затравки вертикальным методом Бриджмена с использованием вращающегося теплового поля для улучшения смешивания расплава [5]. Отпаянная ростовая ампула загружалась в печь с температурным градиентом ~ 15 К/см в области фронта кристаллизации. Температура плавления полагалась равной 1213 К. После гомогенизации при температуре на 30 К выше температуры расплава, ампула опускалась со скоростью 10 мм/день. Вертикальный градиент температуры составлял 10 град/см. Из сравнительных измерений установлено, что коэффициент поглощения НК GaSe, выращенных по этой технологии, был как минимум в 2–3 раза меньше, чем у кристаллов, выращенных по обычному методу Бриджмена. Внешний вид выращенного кристалла приведен на рис. 1. Большая часть образцов кристаллов для исследования была изготовлена методом отслоения; какой-либо дополнительной обработки и просветления поверхностей не проводилось.

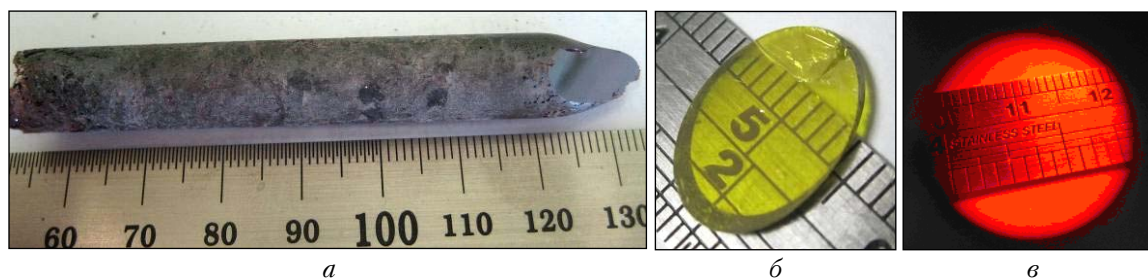


Рис. 1. Внешний вид на монокристаллическую булю GaSe:Al (0,05 масс.%) (а), вид через 1,2-мм НК GaS (б) и 8-мм НК GaSe:In (0,5 масс.%) (в)

Структурные свойства определялись методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью сканирующего микроскопа SM12 (Philips) и разработанным нелинейно-оптическим методом [6] (рис. 2, а).

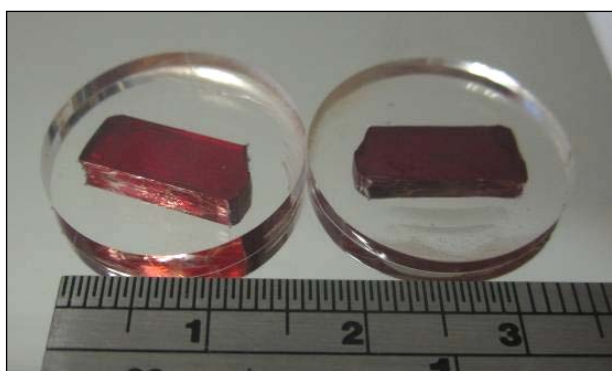
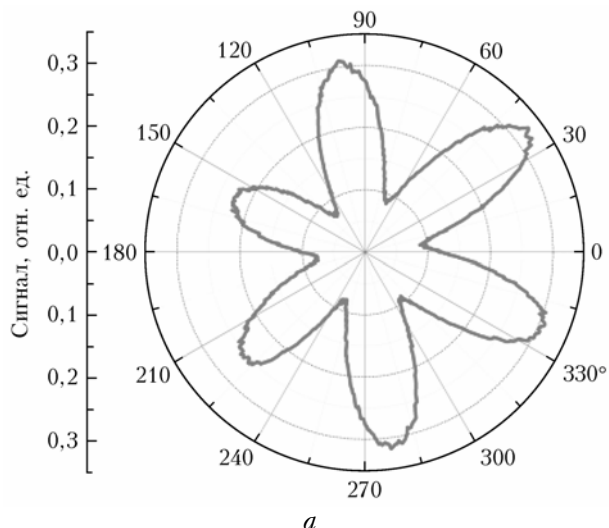


Рис. 2. Зависимость сигнала второй гармоники  $\text{CO}_2$ -лазера по I типу трехчастотных взаимодействий от угла фазового синхронизма  $\varphi$  при  $\theta \approx 42^\circ$  (а); внешний вид НКТР, выращенного из расплава  $\text{GaSe}:\text{AgGaS}_2$  (10 масс. %), отрезанного и отполированного под углом  $\theta = 90^\circ$  (б)

Содержание Ga и Se определялось методом электронно-зондового микроанализа с помощью сканирующего микроскопа JXA-8800M (JEOL). Малое содержание легирующих компонентов уточнялось методом оптико-электронной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) с помощью спектрометра iCAP-6500 (Thermo Scientific): предел обнаружения  $\leq 10^{-4}$ . Спектры пропускания УФ-видимого диапазона регистрировались с помощью спектрофотометра Cary 100 Scan (Varian):  $\Delta\lambda = 190\text{--}900$  нм, разрешение 0,2–4 нм. Спектры среднего ИК-диапазона регистрировались с помощью спектрофотометра FTIR Nicolet 6700:  $\Delta\lambda = 11000 \pm 375$   $\text{см}^{-1}$ , разрешение 0,09  $\text{см}^{-1}$ . Оптические свойства в диапазоне 0,4–4,5 ТГц измерялись методом ТГц-спектроскопии с временным разрешением (THz-TDS) с использованием спектрометра собственного изготовления. ТГц-

импульсы генерировались дипольной антенной на основе кристалла InP размером  $5 \times 5 \times 1$  мм с накачкой Ti:Sapphire-лазером (790 нм, 80 фс) [7]. В устройствах прикладной спектроскопии на их основе регистрация сигналов проводилась электрооптическим методом с помощью кристалла (110) ZnTe толщиной 1 мм. Спектры рамановского рассеяния регистрировались с помощью рамановского Фурье-спектрометра Nicolet NXR 9650 (Thermo Electron):  $3500\text{--}100$   $\text{см}^{-1}$ , разрешение 0,8  $\text{см}^{-1}$ , источник накачки – Nd:YAG-лазер.

## Физические свойства модифицированных кристаллов GaSe

Исторически первые результаты проведенной модификации оптических свойств НК GaSe для нелинейно-оптических применений путем легирования серой [8] показали значительное уменьшение нелинейной восприимчивости, что ослабило интерес к такого рода исследованиям. Вопрос улучшения механических свойств обсуждался спустя 10 лет [4] и был реализован еще через пятилетку [9, 10]. В результате этих и последующих исследований установлено, что разумное легирование изовалентными атомами действительно укрепляет структуру кристаллов GaSe, увеличивая твердость до 3-кратной в зависимости от разновидности примеси и ее содержания [10–14]. Разработанная нами технология подготовки кристаллов к механической обработке позволила дополнительно улучшить качество и эксплуатационные характеристики изготовленных рабочих образцов (рис. 2, б), сделала возможной их эксплуатацию во внелабораторных условиях. В соответствии с предложенной технологией выбранный кристалл помещался в контейнер, заливался подобранным мономером с термоинициатором полимеризации и помещался в термостат с температурой  $50^\circ\text{C}$  на два дня. Образующийся полимер имел близкую к кристаллу твердость и характеризовался небольшой усадкой в процессе полимеризации, что обеспечивало обжатие кристалла. Обжатие и идентичная кристаллу твердость полимера исключали расслоение и улучшали качество механической полировки.

Проведенные эксперименты показали [9, 10, 12], что одновременно с модификацией механических свойств легирование изменяет другие физические свойства НК GaSe, ответственные за эффективность протекания процессов ППЧ. В частности, за редким исключением, по опубликованным данным (предположительно в силу несовершенства технологии [15]), на начальной стадии легирования отмечалось улучшение оптического качества. Его можно связать с уменьшением числа вакансий Ga, приводящим к улучшению структуры примитивных слоев, что обуславливает сокращение числа дефектов их упаковки в объемную структуру. Сопутствующее заметное сокращение числа свободных носителей заряда уменьшает соответствующие оптические потери, что

особенно заметно в длинноволновой части среднего ИК- [16] и ТГц-диапазонах спектра.

С другой стороны, хорошо известно, что глубокое легирование ведет к деградации оптического качества, а затем и кристаллической структуры НК GaSe [3]. Из этих фактов следует наличие оптимального уровня легирования, впервые установленного лишь в последнее время для кристаллов, легированных Te [17], а затем и S [18]. Факт улучшения оптического качества и наличия оптимальных уровней легирования подтвержден в экспериментах по оптическому выпрямлению излучения фемтосекундного Ti:Sapphire-лазера [17] и генерации ТГц-излучения на разностной частоте пары линий излучения CO<sub>2</sub>-лазера [18].

Выявление оптимальных уровней легирования с помощью традиционной спектроскопии оказалось затруднено двумя обстоятельствами: невозможностью определения коэффициентов оптических потерь ниже уровня 0,1 см<sup>-1</sup> и неожиданно низкими уровнями оптимального легирования: 2–3 масс.% S, 0,5–1 масс.% In, 0,07–0,38 масс.% Te в ростовой закладке, в большинстве случаев не попавших в область исследованных составов. Как путь решения проблемы нами предложен оригинальный метод определения оптического качества модифицированных легированием НК GaSe по параметрам характеристических пиков поглощения вне диапазона максимальной прозрачности: фононных [17] и эксимерных. Улучшение качества кристаллов отражается на интенсивности и спектральной ширине характеристических пиков этих полос поглощения. К настоящему времени определены также оптимальные уровни легирования атомами Er (0,05 ат.%) и Al (0,01–0,02 ат.%). Разработка простого и эффективного нелинейно-оптического метода позволила уверенно контролировать по всей апертуре нелинейных кристаллов и такую важную характеристику, как оптическая однородность, при отборе рабочих образцов кристаллов [6].

Исследование лучевой стойкости легированных кристаллов показало, что предельно допустимая интенсивность накачки также зависит от вида легирующей примеси и ее концентрации [10, 11, 13, 19]. Преимущество оптимально (2–3 масс.% в закладке) легированных серой кристаллов достигается по этому параметру 5-кратной величины по отношению к чистым НК GaSe [11, 17, 20]. Полученные результаты подтверждены другими исследователями [21]. Установлено, что процессу реального разрушения предшествуют различные обратимые механизмы ограничения пропускания накачки до уровней вплоть до 5–10% ее начального значения, в частности процессы многофотонного поглощения и эффекты транзитного пропускания. Видимое изменение цвета поверхности не является ограничивающим предельную интенсивность накачки признаком [22].

Важным результатом исследований является установление того факта, что во всех случаях, за исключением легирования серой, базовые оптические свойства легированных кристаллов: диапазон прозрачности и нелинейная восприимчивость, остаются

практически неизменными. Диапазон прозрачности, а с ним и диапазон фазового синхронизма, существенно сдвигаются в коротковолновую сторону лишь у НКТП GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>. Дополнительные возможности в уменьшении углов фазового синхронизма дает контроль температуры кристаллов [11]. Для коротковолновой накачки такие изменения способствуют увеличению эффективной нелинейной восприимчивости и уменьшению нелинейных оптических потерь.

Установлено, что легирование неизоморфными атомами Er, предложенное в работе [23], не позволяет создать НКТП Ga<sub>1-x</sub>Er<sub>x</sub>Se из-за их большого размера ионов атомов Er и centrosymmetricной структуры соединения ErSe. Это легирование предположительно приводит к замещению одной вакансии и одного атома Ga на атом эрбия и максимальному улучшению оптических свойств при низком, 0,5 ат.% в закладке, уровне легирования. Обнаружено, что легирование Al также не позволяет создать НКТП Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Se, поскольку соединение AlSe не существует. В этом случае легирование приводит к сильной, на 5–7 порядков, компенсации дырочной проводимости НК GaSe, что позволило нам контролировать увеличивать значение показателя преломления обыкновенной волны  $n_o$ . Такая возможность следует из формулы Друде–Лоренца для общего диэлектрического отклика  $\tilde{\epsilon}_o(\omega)$  отсоединенного (*z-cut*) НК GaSe  $\tilde{\epsilon}_o(\omega)$  под действием ортогонально падающего оптического пучка (*o*-волны):

$$\tilde{\epsilon}_o(\omega) = \epsilon_o(\infty) + \sum_{j=1}^J \frac{S_j \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\langle\tau\rangle^{-1})}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_o(\infty)$  – высокочастотная диэлектрическая константа, обусловленная связанными электронами;  $S_j$  – интенсивность осциллятора;  $\omega_{TOj}$ ,  $\Gamma_j$  – частота и скорость релаксации *j*-го поперечного оптического (transverse optical, или TO) фонона соответственно;

$\omega_p = \sqrt{Nq^2/m\epsilon_0}$  – частота плазмы ( $N$  – плотность электронов,  $q$  и  $m$  – заряд и эффективная масса электрона);  $\epsilon_0$  – диэлектрическая восприимчивость вакуума;  $\langle\tau\rangle$  – среднее время релаксации свободных носителей. Резкое уменьшение плотности свободных носителей даже при невысоком,  $\leq 0,15$  ат.%, легировании Al обуславливает тренд  $\omega_p \rightarrow 0$ . В этом случае вторым членом и мнимой частью в выражении (1) можно пренебречь, что приведет к выражению  $\tilde{\epsilon}_o(\omega) = \epsilon_o(\infty) - \omega_p^2/\omega^2$ , из которого следует увеличение

$n_o(\omega) = \text{Re}[\epsilon_o(\omega)]^{1/2}$  в спектральной области  $\omega < \omega_p$  с увеличением уровня легирования. Ранее у НК GaSe, легированных S и Te [17, 24, 25], наблюдались изменения в структуре фононного спектра поглощения и уменьшение  $n_o$  в ТГц-диапазоне. Это можно объяснить тем, что у этих кристаллов не происходило заметного изменения проводимости, а основной вклад в диэлектрический отклик в ТГц-диапазоне определялся высокочастотными (по отношению к частоте плазмонов) фононными слагаемыми, определяющими

спад в коротковолновой области спектра от центра фоновых линий поглощения в соответствии с законом Лоренца. Отметим, что контроль дисперсионных свойств и двулучепреломления в ТГц-диапазоне указанными методами позволяет реализовать и/или оптимизировать нетрадиционные типы ППЧ, такие как *oo-o*- или *ee-e*-тип [24] с учетом в том числе и анизотропии поглощения.

Проведенные исследования позволили разработать другие технологии легирования, например путем выращивания из расплава  $\epsilon$ -GaSe с другими соединениями той же ( $\epsilon$ -InS,  $\epsilon$ -InSe) и иной ( $\beta$ -GaS) политипной структуры, а также с тройными соединениями ( $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ) иной ( $\bar{4}2m$ ) точечной группы симметрии, позволяющими в последнем случае получить НК GaSe с двойным (Ag, S) легированием. Двойное легирование позволяет получить суммарный позитивный эффект от легирования каждой компонентой в отдельности, вопрос стоит лишь в выборе оптимальной пары легандов и их концентраций. Разработанный метод определения дисперсионных свойств НК, выращенных из расплава различных политипов исходных НК ( $\epsilon$ -GaSe,  $\beta$ -GaS) [26], показал работоспособность до длины волны 14 мкм, определяемой диапазоном известных данных о дисперсионных свойствах кристалла  $\beta$ -GaS [26], что подтверждено сторонним исследованием [27]. Характеризация качества легированных кристаллов успешно проведена по спектрам рамановского рассеяния [28] и методом термического анализа [29].

В наших предшествующих исследованиях путем генерации разностных частот излучения различных пар линий излучения  $\text{CO}_2$ -лазера в оптически качественном НК  $\text{ZnGeP}_2$  было достигнуто увеличение эффективности генерации ТГц-излучения в  $2 \cdot 10^6$  раз [30] по отношению к единственному предшествующему результату [31]. Однако основные выходные характеристики ППЧ на основе кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  (в том числе подвергнутых послеростовой обработке): спектральный диапазон и эффективность генерации, ограничены даже при длинноволновой накачке [32]. Изготовленные кристаллы GaSe с модифицированными физическими свойствами и полученные данные о них использованы в разработке высокоэффективных ППЧ, работающих в гораздо более широкой спектральной области, включающей как средний ИК-, так и ТГц-диапазоны спектра. Примеры спектра переформируемого по частоте импульсного излучения фемтосекундной длительности в среднем ИК-диапазоне и широкополосного импульсного излучения пикосекундной длительности в ТГц-диапазоне спектра на выходе устройств, разработанных совместно с сотрудниками Electrodynamics Department, National Chiao Tung University, Taiwan с использованием НКTP  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  [33], приведены на рис. 3.

Центральная длина волны излучения равна 800 нм, ширина полосы излучения составляет  $\sim 30$  нм при длительности импульса 30 фс и различной ориентации кристалла  $\text{GaSe}_{0,27}\text{S}_{0,63}$  по углу  $\theta$ , идентифицированному на фрагменте (рис. 4, а), спектр излучения на выходе оптического выпрямителя из того

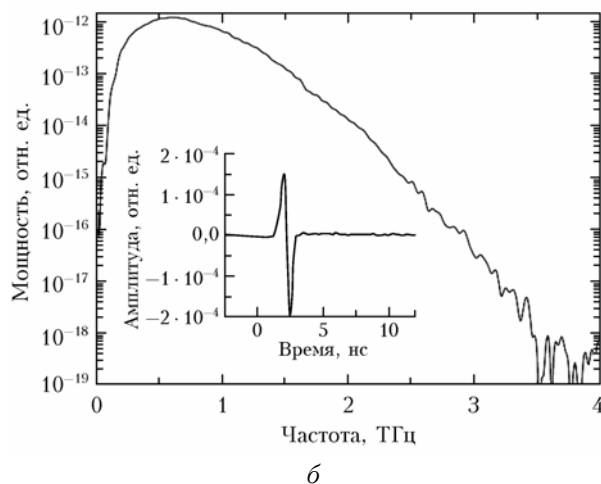
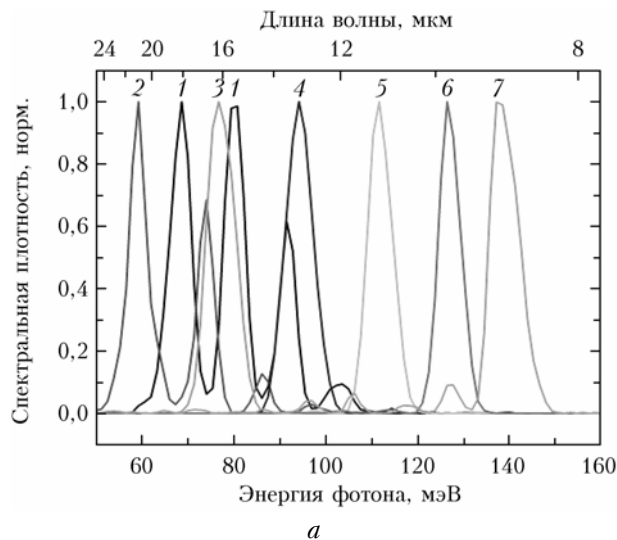


Рис. 3. Спектр преобразованного по частоте вниз излучения Ti:Sapphire-лазера Legend L-USP-1K-HE (Coherent): 1 – 35; 2 – 40; 3 – 45; 4 – 50; 5 – 55; 6 – 60; 7 – 65°

же кристалла, находящегося в заполненном газообразным азотом боксе, при ортогональном падении излучения накачки на входную поверхность показан на рис. 4, б. На фрагменте (б) приведена форма сигнала на выходе оптического выпрямителя.

В исследованиях эффективности генерации ТГц-излучения в модифицированных НК GaSe, проведенных после впервые опубликованного нами спектра пропускания НК GaSe в ТГц-диапазоне [32], получено увеличение эффективности генерации ТГц-излучения путем оптического выпрямления излучения фемтосекундных импульсов Ti:Sapphire-лазера до 15-кратного значения по отношению к чистым НК GaSe при предельно допустимой эффективности накачки [34]. Полученных выходных энергетических параметров оказалось достаточно для проведения спектроскопических измерений с высоким, свыше 10 000, отношением сигнал-шум. Это позволило провести уверенные измерения спектральных свойств выращенных кристаллов; идентифицированные спектры фонового поглощения второго порядка кристаллов GaSe

хорошо соответствуют известным данным об их спектральном положении. Примеры измеренных спектров поглощения паров воды в атмосферном воздухе на полуметровой трассе и ряда биологических объектов приведены на рис. 4.

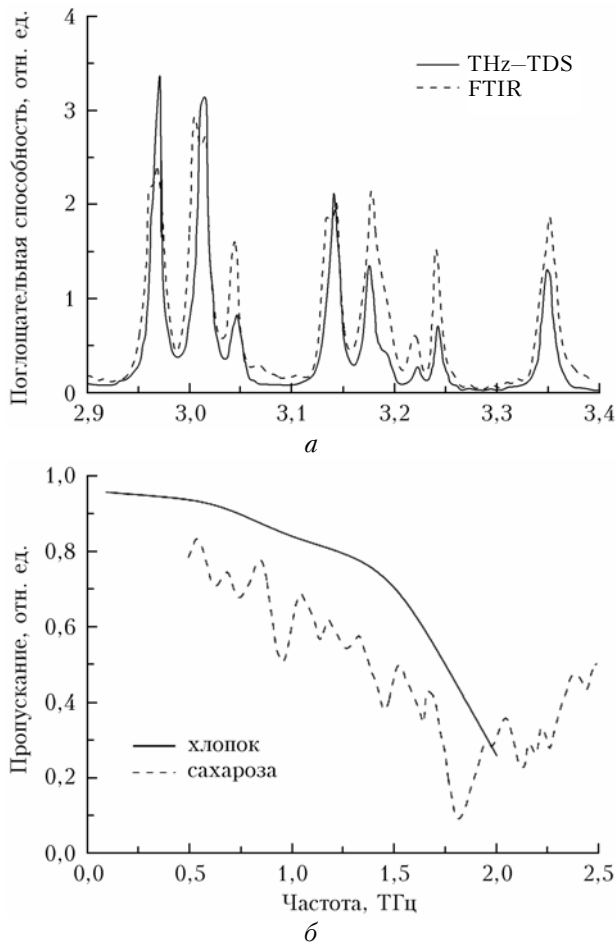


Рис. 4. Спектр поглощения паров воды, измеренный ТГц- и FTIR-спектрометрами (а), обезвоженной сахарозы в полиэтиленовом пакете и хлопковой ткани в заполненном газообразным  $N_2$  боксе (б)

На рис. 4, а видно, что получено хорошее соответствие результатов измерений с помощью ТГц-спектрофотометра и результатов измерений с помощью ИК-Фурье-спектрофотометра. Такая аппаратура является эффективным дополнением к аппаратуре субтерагерцового диапазона [35]. Разработанный удвоитель частоты  $CO_2$ -лазера на основе легированных кристаллов показал высокие эксплуатационные характеристики и возможность подстройки оптического тракта лидара-газоанализатора дифференциального поглощения в работе с использованием излучения видимого диапазона [36], что невозможно с использованием удвоителя частоты на основе кристалла  $ZnGeP_2$ .

Полученные результаты позволяют надеяться, что дальнейшая оптимизация параметров пучков и оптического тракта накачки, системы регистрации и обработки сигналов, наряду с дальнейшей оптимизаци-

ей параметров НК GaSe путем выбора легирующего элемента или комбинаций элементов, а также их концентраций и разработки технологии просветления позволит окончательно внедрить их в практику прикладной нелинейной оптики внелабораторного назначения и некоторые оригинальные устройства [36].

Интересные перспективы открываются в связи со сдвигом полосы пропускания НК GaSe с легированием серой: до 0,56 мкм при отношении смещения  $x = 0,4$  [12]. Соответствующий сдвигу диапазона прозрачности сдвиг условий фазосогласования делает возможным преобразование частоты мощных импульсных лазеров на парах металлов наносекундного диапазона длительностей, работающих с высокой, до десятков кГц, частотой повторения импульсов не только в средний ИК, но и непосредственно в ТГц-диапазон спектра. При этом преобразование частоты может быть осуществлено как путем генерации разностных частот, в частности линий излучения лазеров на парах меди (578,2 нм) и золота (630 нм), так и путем создания параметрических генераторов света с их накачкой. В частности, параметрический генератор света с накачкой лазером на парах золота позволяет перекрыть спектром излучения диапазон от  $\sim 80$  до  $\geq 1000$  мкм.

## Заключение

Применение усовершенствованного метода синтеза и выращивания чистых кристаллов GaSe вертикальным методом Бриджмена с использованием вращающегося температурного поля позволило уменьшить коэффициент оптических потерь до 3-кратной величины. Разработанные методы обработки и характеристики физических свойств выращенных кристаллов дают возможность осуществить отбор однородных по оптическим свойствам оптимально легированных кристаллов для создания параметрических преобразователей частоты. Применение таких кристаллов увеличивает эффективность преобразования частот в средний ИК- и ТГц-диапазоны спектра до 15-кратной величины и доводит отношение сигнал-шум при спектроскопических измерениях в ТГц-диапазоне до величины, превышающей 10000. Дальнейшее увеличение выходных и эксплуатационных характеристик возможно путем разработки методов многокомпонентного легирования и использования оригинальных оптических схем параметрического преобразования частот.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Проектом СО РАН VIII.80.2.4, грантами РФФИ № 12-08-00482-а, 12-02-33174 и 13-02-00667.

1. Ding Y.J., Shi W. Widely Tunable Monochromatic THz Sources Based on Phase-Matched Difference-Frequency Generation in Nonlinear-Optical Crystals: A Novel Approach // *Las. Phys.* 2006. V. 16, N 4. P. 562–570.
2. Shtanov V.I., Komov A.A., Tamm M.E., Atrashenko D.V., Zlomanov V.P. Phase diagram of the gallium selenium system and photoluminescence spectra of GaSe crystals // *Doklady Chemistry*. 1998. V. 361, N 1–3. P. 140–144.
3. Gousskov A., Camassel J., Gousskov L. Growth and characterization of III–VI layered crystals like GaSe, GaTe,

- InSe, GaSe<sub>1-x</sub>, Te<sub>x</sub>, and Ga<sub>x</sub>In<sub>1-x</sub>Se // Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. 1982. V. 5. P. 323–413.
4. Fernelius N.C. Properties of gallium selenide single crystal // Prog. Cryst. Growth Charact. Mat. 1994. V. 28, N 4. P. 275–353.
  5. Kokh K.A., Nenashev B.G., Kokh A.E., Shvedenkov G.Yu. Application of a rotating heat field in Bridgman–Stockbarger crystal growth // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275, N 1–2. P. e2129–e2134.
  6. Andreev Yu.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Morozov A.N. Structural characterization of pure and doped GaSe by nonlinear optical method // J. Cryst. Growth. 2011. V. 318, N 1. P. 1164–1166.
  7. Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Angeluts A.A., Sapozhnikov D.A. On the choice of nonlinear optical and semiconductor converters of femtosecond laser into terahertz range // Radiophys. and Quant. Electron. 2009. V. 52, N 8. P. 536–545.
  8. Аллахвердиев К.Р., Гулиев П.И., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В. Исследование линейных и нелинейных оптических свойств кристаллов GaS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> // Квант. электрон. 1982. Т. 9, № 7. С. 1483–1485.
  9. Singh N.B., Suhre D.R., Rosch W., Meyer R., Marable M., Fernelius N.C., Hopkins F.K., Zelmon D.E., Narayanan R. Modified GaSe crystals for mid-IR applications // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198. P. 588–592.
  10. Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Opt. Lett. 1997. V. 22, N 11. P. 775–777.
  11. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., Gao J.-Yu., Jiang Yu., Zhang H.-Z., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Atuchin V.V., Gavrilova T.A. SHG in doped GaSe:In crystals // Opt. Exp. 2008. V. 16, N 13. P. 9978–9985.
  12. Zhang H.-Z., Kang Z.-H., Jiang Yu., Gao J.-Yu., Wu F.-G., Feng Z.-S., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Morozov A.N., Sachkova E.I., Sarkisov S.Yu. SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>,  $x \leq 0.412$ , crystals at room temperature // Opt. Exp. 2008. V. 16, N 13. P. 9951–9957.
  13. Zhang Y.-F., Wang R., Kang Z.-H., Qu L.-L., Jiang Y., Gao J.-Y., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Kokh K.A., Morozov A.N., Shaiduko A.V., Zuev V.V. AgGaS<sub>2</sub> and Al-doped GaSe Crystals for IR Applications // Opt. Commun. 2011. V. 284, N 6. P. 1677–1681.
  14. Xie J.-J., Guo J., Zhang L.-M., Li D.-J., Yang G.-L., Chen F., Jiang K., Evdokimov M.E., Nazarov M.M., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Kokh K.A., Kokh A.E., Svetlichnyi V.A. Optical properties of non-linear crystal grown from the melt GaSe–AgGaSe<sub>2</sub> // Opt. Commun. 2013. V. 287. P. 145–149.
  15. Sarkisov S.Yu., Nazarov M.M., Shkurinov A.P., Tolbanov O.P. GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> and GaSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> Solid Solutions for Terahertz Generation and Detection // Proc. 34<sup>th</sup> Int. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Wave (IRMMW-THz-2009). Busan, Korea, 2009. Paper M1A02.0370. IEEE catalog N CFP09IMM-CDR. ISBN 978-1-4244-5417.
  16. Allakhverdiev K., Fernelius N., Gashinzade F., Goldstein J., Salaev E., Salaeva Z. Anisotropy of optical absorption in GaSe studied by midinfrared spectroscopy // J. Appl. Phys. 2003. V. 93, N 6. P. 3336–3339.
  17. Ku S.-A., Chu W.-C., Luo C.-W., Andreev Y.M., Lanskii G., Shaiduko A., Izaak T., Svetlichnyi V., Wu K.H., Kobayashi T. Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications // Opt. Exp. 2012. V. 20, N 5. P. 5029–5037.
  18. Сие Д.-Д., Гуо Д., Жанг Л.-М., Чен Ф., Дзян К., Андреев Ю.М., Атучин В.В., Горобец В.А., Ланский Г.В., Светличный В.А., Шайдучко А.В. Преобразование частоты наносекундного CO<sub>2</sub>-лазера в ТГц-диапазон в легированных кристаллах GaSe // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. Т. 9, № 4. С. 486–494.
  19. Miyata K., Marchev G., Tyazhev A., Panyutin V., Petrov V. Picosecond mid-infrared optical parametric amplifier based on the wide-bandgap GaS<sub>0.4</sub>Se<sub>0.6</sub> pumped by a Nd:YAG laser system at 1064 nm // Opt. Lett. 2011. V. 36, N 10. P. 1785–1787.
  20. Kang Z.-H., Guo J., Feng Z.-S., Gao J.-Y., Xie J.-J., Zhang L.-M., Atuchin V., Andreev Y., Lanskii G., Shaiduko A. Tellurium and sulfur doped GaSe for mid-IR applications // Appl. Phys. B. 2012. V. 108, N 3. P. 545–552.
  21. Telminov A.E., Sitnikov A.G., Panchenko A.N., Genin D.E., Sarkisov S.Yu., Beremaya S.A., Korotchenko Z.V., Vavilin E.V. Damage threshold of modified GaSe crystals under irradiation of pulsed CO<sub>2</sub> laser with inductive energy storage and SOS-diodes // Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia, 2010. P. 321–323.
  22. Guo J., Xie J.-J., Zhang L.-M., Jiang K., Chen F., Andreev Yu.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Losev V.F., Shaiduko A.V. Interaction of high intensity optical pulses with modified nonlinear GaSe crystals // Abstr. 2<sup>nd</sup> Int. Sympos. on Laser Interaction with Matter (LIMIS'2012). Xi'an, China, 2012. P. 179.
  23. Chen Ch.-W., Hsu Yu-K., Huang J.Y., Chang Ch.-Sh., Zhang Ji.-Yu., Pan Ci-L. Generation properties of coherent infrared radiation in the optical absorption region of GaSe crystal // Opt. Exp. 2006. V. 14, N 22. P. 10636–10644.
  24. Zhang L.-M., Guo J., Li D.-J., Xie J.-J., Andreev Yu.M., Gorobets V.A., Zuev V.V., Kokh K.A., Lanskii G.V., Petukhov V.O., Svetlichnyi V.A., Shaiduko A.V. Dispersion properties of GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> in the terahertz range // J. Appl. Spectr. 2011. V. 77, N 6. P. 850–856.
  25. Ku S.A., Luo C.W., Andreev Yu.M., Lanskii G. Comment on "GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> and GaSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> thick crystals for broadband terahertz pulses generation" [Appl. Phys. Lett. 99, 081105 (2011)] // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 136103.
  26. Ku S.A., Luo C.W., Lio H.L., Wu K.H., Juang J.Y., Po-tekaev A.I., Tolbanov O.P., Sarkisov S.Yu., Andreev Yu.M., Lanskii G.V. Optical properties of nonlinear solid solution GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> ( $0 < x \leq 0.4$ ) crystals // Rus. Phys. J. 2008. V. 51, N 10. P. 1083–1089.
  27. Kato K., Tanno F., Umemura N. Sellmeier and thermo-optic dispersion formulas for GaSe (Revisited) // Appl. Opt. 2013. V. 52, N 11. P. 2325–2327.
  28. Atuchin V.V., Andreev Y.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Shaiduko A.V., Izaak T.I., Svetlichnyi V.A. Optimal doping of GaSe with isovalent elements // Proc. SPIE. 2013. V. 8772. 87721Q-7.
  29. Андреев Ю.М., Вайтулевич Е.А., Зюев В.В., Морозов А.Н., Кох К.А., Ланский Г.В. Применение термического анализа для характеристики состава и структуры нелинейного кристалла GaSe // Изв. ТПУ. 2012. Т. 321, № 2. С. 128–131.
  30. Andreev Yu.M., Apollonov V.V., Shakir Yu.A., Verozubova G.A., Gribenyukov A.I. Submillimeter-wave generation with ZnGeP<sub>2</sub> crystals // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 33, N 3. P. 320–325.
  31. Andreev Yu.M., Apollonov V.V., Shakir Yu.A., Verozubova G.A., Gribenyukov A.I. Submillimeter waves generation with ZnGeP<sub>2</sub> crystals // Proc. SPIE. 1998. V. 3403. P. 341–347.
  32. Shi W., Ding Y.J., Schunemann P.G. Coherent terahertz waves based on difference-frequency generation in an annealed zinc-germanium phosphide crystal: improve-

- ments on tuning ranges and peak powers // Opt. Commun. 2004. V. 233. P. 183–189.
33. Luo C.W., Ku S.A., Chu W.C., Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Beizel N.F., Lanskii G.V., Morozov A.N., Zuev V.V. S-doped GaSe for sub-microwave generation // IEEE R8 Int. Conf. Comput. Technol. in Electric. and Electron. Eng. (SIBIRCON-2010) 2010576–578.
  34. Atuchin V.V., Alekseev S.V., Andreev Yu.M., Kokh K.A., Lanskii G.V., Losev V.F., Lubenko D.M., Punchenko Yu.N., Shayduko A.V., Svetlichnyi V.A. Impact of high intensity fs and ns optical pulse exposes upon doped GaSe // Abstr. 15<sup>th</sup> Int. Conf. on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. (15 RPC). Tomsk, Russia, 2012. P. 62.
  35. Вакс В.Л., Домрачева В.Г., Набиев Ш.Ш., Черняева М.Б., Бабаков А.М. Анализ продуктов распада люминесценции с использованием метода субтерагерцовой спектроскопии // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 661–664.
  36. Чу И., Кан Ж.-Х., Ванг Т.-Дж., Андреев Ю.М., Ланский Г.В., Морозов А.Н., Саркисов С.Ю. Генераторы второй гармоники на основе кристаллов твердых растворов GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> для CO<sub>2</sub>-лазеров // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21, № 2. С. 170–175.

*Yu.M. Andreev, G.V. Lanskii, K.A. Kokh, A.N. Soldatov, A.V. Shayduko.* **Doped GaSe crystals: physical properties and applications in applied spectroscopy devices.**

Results on modification of improved synthesis and growth technologies of doped GaSe crystals, design of characterization methods and results of investigation of physical properties, design of tunable mid-IR and wide spectral bandwidth THz parametric frequency converters, first results of its applications in applied spectroscopy are summarized.