

П.П. Гейко, Ю.М. Андреев

Сравнительный эксперимент по удвоению частоты мини-ТЕА CO₂-лазеров в кристаллах ZnGeP₂, AgGaSe₂ и GaSe

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 20.10.2000 г.

В сравнительном эксперименте по генерации второй гармоники мини-ТЕА CO₂-лазера в идентичных условиях в нелинейных кристаллах ZnGeP₂, AgGaSe₂ и GaSe показаны явные преимущества первых. При эффективности 6% средняя мощность второй гармоники достигла 0,22 Вт. Из полученных данных следует, что фундаментальные физические свойства слоистых кристаллов GaSe замаскированы низкой спайностью слоев. Легирование индием кристаллов GaSe радикально улучшает спайность и выводит их в потенциально самые привлекательные кристаллы-удвоители частоты CO₂-лазеров.

Мини-ТЕА CO₂-лазеры широко используются при решении задач контроля экологического состояния атмосферы благодаря высоким техническим характеристикам, возможностям эксплуатации в составе мобильных систем, доступности и низкой цене. Разработка эффективных кристаллических преобразователей частоты может не только значительно расширить число решаемых задач, но и улучшить параметры существующих систем. В этом качестве можно использовать удвоители 9-мкм полосы излучения, расширяющие список газов, контролируемых лидаром на основе CO₂-лазеров [1, 2]. Однако выбор наиболее привлекательного кристалла даже для генерации второй гармоники (ГВГ) CO₂-лазера очевиден лишь на первый взгляд. На самом деле он является неоднозначным в силу целого ряда факторов. Это следует из таблицы основных параметров, определяющих эффективность удвоения частоты четырех, по устоявшемуся мнению, наиболее перспективных нелинейных кристаллов.

Параметры нелинейных кристаллов-удвоителей частоты CO₂-лазеров

Кристалл	ZnGeP ₂	Tl ₃ AsSe ₃	AgGaSe ₂	GaSe
Коэффициент нелинейной оптической восприимчивости второго порядка, пм/В	70–111	29–88	31–49	23–75
Коэффициент качества, (пм/В) ²	30–112	23–107	47–117	27–287
Спектральный диапазон синхронизма, мкм	3,17–10,32	2,28–17	3,01–12,7	1,07–18
Лучевая стойкость к излучению ТЕА CO ₂ -лазеров, МВт/см ²	50	35	40	35
Коэффициент теплопроводности, Вт/(см·К)	0,36	0,0035	0,011	0,162
Двулучепреломление	0,04	-0,18	-0,033	-0,375

Некоторые из приведенных параметров указаны с разбросом имеющихся данных, который обуславливает одну из причин неопределенности в выборе кристаллов. Для иллюстрации на рис. 1 представлены рассчитанные спектральные зависимости коэффициентов качества исследуемых кристаллов $M = d_{эф} / (n_1^2 n_2)$, пропорциональных эффективности

преобразований, где n_1, n_2 – показатели преломления на частоте накачки и второй гармоники; $d_{эф}$ – эффективная нелинейная восприимчивость (с учетом углов синхронизма и типа симметрии кристалла).

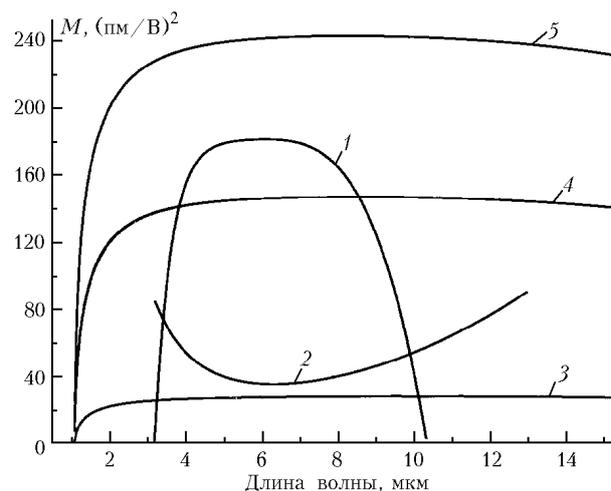


Рис. 1. Спектральная зависимость действующих коэффициентов качества для ГВГ исследуемых кристаллов (кривая 1 – ZnGeP₂, 2 – AgGaSe₂). Для GaSe приведены кривые, соответствующие различным коэффициентам квадратичной нелинейной восприимчивости: 3 – 23 пм/В; 4 – 54,4 пм/В; 5 – 70 пм/В

Из рис. 1 видно, что при удвоении 9-мкм полосы излучения CO₂-лазера кристалл ZnGeP₂ должен превосходить AgGaSe₂, одновременно уступая ему при генерации второй гармоники 10-мкм ветви.

Наиболее интересная ситуация сложилась с кристаллом GaSe. Известные в научной литературе данные варьируются по величине коэффициента квадратичной нелинейной восприимчивости от 23 [3] до 54,4 [4] и даже 75 пм/В [5]. При этом место кристалла GaSe в ряду других нелинейных кристаллов, как видно на рис. 1, изменяется с последнего до приоритетного первого. Другие важные параметры, определяющие, например, степень развития возмущающих тепловых процессов (теплопроводность) и снос взаимодействующей

ших излучений (двулучепреломление), выявлены к настоящему времени достаточно корректно. Но они радикально различаются по величине для разных кристаллов, что часто не учитывается в оценках, и поэтому являются другой существенной причиной рассматриваемой неопределенности.

В результате решения известной системы уравнений для амплитуд взаимодействующих связанных волн совместно с уравнением теплопроводности нами были найдены зависимости эффективности ГВГ от параметров рассматриваемых кристаллов [6], показавшие потенциальные преимущества кристаллов GaSe достаточно высокого ($\alpha < 0,08 \text{ см}^{-1}$) оптического качества, например, по отношению даже к более качественным ($\alpha \approx 0,02 \text{ см}^{-1}$) кристаллам AgGaSe₂ и в предположении минимального значения коэффициента нелинейной квадратичной восприимчивости. Тем не менее подавляющее большинство проведенных экспериментальных исследований говорят о преимуществе кристаллов ZnGeP₂. Однако в работе [7] показано преимущество кристаллов GaSe по сравнению с кристаллом ZnGeP₂. Сложившаяся ситуация делает актуальным проведение дополнительных прямых экспериментальных сравнений эффективностей рассматриваемых кристаллов в идентичных условиях.

Сравнительный эксперимент проводился по обычной для ГВГ схеме с использованием кристаллов ZnGeP₂, AgGaSe₂ и GaSe различной длины. Доступные нам кристаллы Tl₃AsSe₃ были невысокого оптического качества и не исследовались. Лучшие результаты получены при использовании кристалла ZnGeP₂ длиной 10,4 мм с ориентацией $\theta = 72^\circ$ и $\varphi = 0^\circ$, $\alpha = 0,3 \text{ см}^{-1}$ на длине волны накачки 9,3 мкм и около $0,01 \text{ см}^{-1}$ на длине второй гармоники, а также при использовании кристаллов AgGaSe₂ и GaSe с близкими длинами 10 и 9 мм и коэффициентами поглощения $0,05$ и $0,15 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Кристалл AgGaSe₂ имел ориентацию $\theta = 58^\circ 30'$, $\varphi = 0^\circ$. Кристалл GaSe, как известно, не подлежит обработке из-за слоистой структуры и чрезвычайно низкой твердости. Для использования в эксперименте он был отслоен по слоям спайности, ортогональным оптической оси.

Мини-ТЕА CO₂-лазер модели 143 был изготовлен в СКБ Физического приборостроения АН СССР. Резонатор лазера образован глухим медным зеркалом с радиусом кривизны 10 м и дифракционной решеткой с периодом 100 штр./мм, коэффициентом отражения 50% в обратном направлении. Вывод излучения, в данном случае диапазона 9,3–9,6 мкм, производился через пластинку из NaCl, установленную под углом Брюстера. При объеме разрядной области $6,8 \times 6,8 \times 430 \text{ мм}$ лазер работал в импульсно-периодическом режиме с частотой следования до 250–300 Гц при длительности одиночных импульсов 50 нс и энергии до 20 мДж. Селекция основной моды производилась, при необходимости, с помощью ирисовой диафрагмы. Расходимость пучка при этом составляла 1 мрад. Излучение накачки фокусировалось в кристалл линзой из BaF₂ с $f = 473 \text{ мм}$ до размера 2 мм в многомодовом режиме и 1,2 мм – в одномодовом.

Для каждого типа кристаллов была определена плотность падающей энергии, при которой наблюдалась возникновение плазмы пробоя. Измеренный порог разрушения кристаллов ZnGeP₂, AgGaSe₂ и GaSe при одномодовой накачке составил 2,5; 1,5 и 0,8 Дж/см² соответственно. Кристаллы ZnGeP₂ имели только поверхностные разрушения, преимущественно задней поверхности. Это указывает на возникновение тепловой линзы внутри кристалла. Кристаллы

AgGaSe₂ при появлении признаков поверхностного разрушения имели и интенсивное растрескивание по всему объему, обусловленное низкими механическими свойствами, а кристаллы GaSe – прежде всего между слабо спаянными слоями. Величина внешней эффективности преобразования частоты определялась как отношение $P_{2\omega}/P_{\omega}$, где $P_{2\omega}$ и P_{ω} – пиковые мощности импульса второй гармоники и импульса накачки.

Измерения эффективностей проводились при значениях плотностей мощности в два раза меньше порога разрушения для получения надежных результатов. Эффективность удвоения частоты в кристаллах ZnGeP₂ превысила 6%-й уровень, а средняя мощность второй гармоники достигла 0,22 Вт при средней мощности одномодовой накачки 5 Вт и частоте следования импульсов 250 Гц. На рис. 2 приведены зависимости пиковой эффективности удвоения частоты мини-ТЕА CO₂-лазера при многомодовом (кривая 1) и одномодовом (2) пучках накачки, а также результаты расчета для одномодового пучка накачки (3).

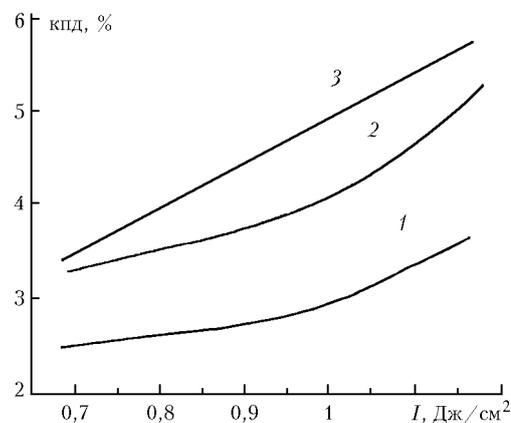


Рис. 2. Зависимость пиковой эффективности удвоения частоты мини-ТЕА CO₂-лазера в кристалле ZnGeP₂ при многомодовом (1) и одномодовом (2) пучках накачки; результаты оценки для одномодового пучка накачки (3)

Переход к многомодовой накачке уменьшал эффективность преобразования частоты в соответствии с рис. 2 и приводил к временной нестабильности эффективности преобразования, в связи с чем в сравнительных экспериментах она не использовалась. Эффективность удвоения частоты в кристаллах AgGaSe₂ была в 1,5 раза ниже, а в кристаллах GaSe не превысила 0,35%. В последнем случае мощность второй гармоники имела достаточно сильный (до 20%) «пьедастал» при полной отстройке от направления синхронизма.

Результаты эксперимента однозначно говорят о явных преимуществах кристаллов ZnGeP₂ при удвоении частоты 9-мкм полосы излучения мини-ТЕА CO₂-лазеров и наименьших возможностях кристаллов GaSe. Согласно вышеприведенной таблице преимущества первых определяются, в основном, высокой лучевой стойкостью и теплопроводностью, а низкие возможности кристаллов GaSe – невысокой нелинейной восприимчивостью, низкой лучевой стойкостью и большим сносом излучений второй гармоники и накачки. Снос легко регистрировался по пятнам ожогов. Низкий уровень лучевой стойкости кристаллов GaSe можно объяснить плохой спайностью слоев, приводящей к внутренним пробоям. Более того, ею же объясняется и низкое значение нелинейной восприимчивости, которое в этом случае корректнее назвать эффективным или действующим, а не

фундаментальным. Рассматриваемые сквозь кристалл объекты выглядят в различной степени размытыми, что указывает на локальные искривления слоев и наличие микропустот. Наличие «пьедестала» на экспериментальной кривой фазового синхронизма также можно объяснить плохой спайностью. Можно также предположить, что плохая спайность является и причиной относительно невысокого качества ($\alpha \geq 0,05 \text{ см}^{-1}$) производимых кристаллов GaSe.

В этом случае легирование кристаллов GaSe как наиболее легкий технологический способ увеличения спайности слоев или выращивание смешанных кристаллов типа $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{Se}$ может быть действенным способом реализации их естественных физических свойств. Такие кристаллы могут обладать не только более высокой твердостью и возможностью механической обработки, лучевой стойкостью и коэффициентом теплопроводности, но главное – более высокими нелинейными свойствами.

Результаты зарубежных и наших предварительных исследований кристаллов GaSe, легированных In до уровня менее 1%, проведенных после описанных сравнительных экспериментальных исследований, подтверждают эти предположения [8, 9]. Легирование дало возможность механической обработки, в частности резки кристаллов GaSe алмазной пилой в любом направлении. Значение коэффициента теплопроводности в направлении, ортогональном слоям спайности, увеличилось в 4 раза – от 0,02 до 0,08 Вт/(см·град).

Обнаружена зависимость действующего коэффициента нелинейной восприимчивости от длины легированных и нелегированных кристаллов, что подтверждает доминирующее влияние степени спайности слоев на определяемые в экспериментах физические свойства. При малых (до 1 см) длинах величины коэффициентов нелинейной восприимчивости отличаются в пределах единиц процентов, а их абсолютное значение близко к значению соответствующего коэффициента кристаллов ZnGeP_2 и равно ~70 пм/В. Для кристаллов сантиметровых длин различие измеряется десятками процентов, а абсолютное значение нелинейной восприимчивости нелегированных кристаллов падает до известного из литературных данных минимального уровня, незначительно превышающего 20 пм/В.

В заключение следует отметить, что полученные результаты позволяют сделать вывод о превосходстве удвоителей частоты CO_2 -лазеров на основе кристаллов ZnGeP_2 по сравнению с удвоителями на AgGaSe_2 и особенно на основе распространенных кристаллов GaSe. Последний

факт обусловлен не физическими свойствами кристаллов GaSe, а несовершенством технологии их производства. Преимущество кристаллов GaSe, обнаруженное отдельными исследователями, может быть объяснено неуправляемым удачным выращиванием образцов с хорошей спайностью слоев. Легирование кристаллов GaSe индием с концентрацией 0,3–1% позволило частично реализовать их потенциальные возможности, показав увеличение коэффициента нелинейной восприимчивости в полтора раза. Это позволяет надеяться на то, что оптимизация технологии легирования может привести к увеличению данного коэффициента до уровня, характерного для кристаллов ZnGeP_2 . При этом согласно оценкам коэффициент качества кристаллов GaSe для ГВГ CO_2 -лазера возрастет в 5,4–8,9 раза в зависимости от длины волны и может стать самым эффективным удвоителем частоты из рассматриваемых кристаллов во всей области генерации CO_2 -лазера. Более того, спектральные свойства, высокая теплопроводность, огромное двулучепреломление и возможность его регулирования на стадиях технологического процесса путем выращивания смешанных кристаллов $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{Se}$ делают их одними из самых перспективных в нелинейной оптике среднего ИК-диапазона.

1. Menyuk N., Killinger D.K., DeFeo W.E. // Appl. Opt. 1980. V. 19. № 19. P. 3282–3286.
2. Зуев В.Е., Кабанов М.Е., Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Гребенюков А.И., Зуев В.В. // Известия АН СССР. Сер. Физическая. 1988. Т. 52. № 6. С. 51–56.
3. Никогосян Д.Н. // Квантовая электроника. 1977. Т. 4. № 1. С. 5–25.
4. Абдуллаев Г.Б., Кулевский Л.А., Прохоров А.М., Савельев А.Д., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16. Вып. 3. С. 130–133.
5. Oudar J.L., Kupecek P.J. and Chelma D.S. // Opt. Comm. 1979. V. 29. P. 122–125.
6. Andreev Yu.M., Geiko P.P., Vernick A.V., Voevodin V.G., Voevodina O.V. // SPIE Proceedings 2000. V. 3983. P. 450–457.
7. Абдуллаев Г.Б., Аллахвердиев К.Р., Карасев М.Е., Конов В.И., Кулевский Л.А., Мустафаев Н.Б., Паши-нин П.П., Прохоров А.М., Стародумов Ю.М., Чаплиев Н.И. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 4. С. 757–763.
8. Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K. // Opt. lett. 1997. V. 22. № 11. P. 775–777.
9. Андреев Ю.М., Березная С.А., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Гейко Л.Г., Кабанов М.В. // II Международный симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Материалы. Томск, 2000. С. 56–57.

P.P. Geiko, Yu.M. Andreev. Comparative experiment on mini TEA CO_2 -laser frequency doubling in ZnGeP_2 , AgGaSe_2 , and GaSe crystals.

Evident advantages of ZnGeP_2 crystals are shown in comparative analysis on second harmonic generation carried out at identical conditions with ZnGeP_2 , AgGaSe_2 and GaSe crystals. At 6% efficiency, the average second harmonic power reached 0.22 W. It goes from the data determined that fundamental physical properties of GaSe crystals are masked by low layer bonding. Doping of the GaSe crystals with indium significantly improves the bonding and makes them as most attractive for CO_2 laser frequency doubling.