

П.П. Гейко, А.И. Гусамов, Ю.М. Андреев

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И УСЛОВИЯ ФАЗОВОГО СОГЛАСОВАНИЯ В НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

*Институт оптического мониторинга СО РАН, Томск
Томский государственный университет*

Поступила в редакцию 26.04.99 г.

Принята к печати 12.05.99 г.

Исследованы оптические свойства новых перспективных нелинейных кристаллов смешанного типа $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Определены коэффициенты поглощения и показатели преломления в ИК-диапазоне (0,8 – 18 мкм) и субмиллиметровой области спектра (400–2000 мкм). Впервые установлены коэффициенты дисперсионных уравнений Сельмейера рассматриваемых кристаллов при различном содержании индия. Рассчитаны и построены диаграммы фазового синхронизма для трехчастотных взаимодействий. Исследовано влияние процентного состава индия на реализацию условий синхронизма в конкретных схемах: параметрическая генерация света с накачкой излучением YAG:Ho^{3+} ($\lambda = 2,1$ мкм) и YAG:Er^{3+} ($\lambda = 2,94$ мкм) лазеров, генерация второй гармоники CO_2 -лазера и генерация субмиллиметрового излучения вычитанием частот двух CO_2 -лазеров.

Работы по созданию новых источников когерентного излучения на основе методов нелинейной оптики, начатые в 1961 г., интенсивно ведутся во всем мире. Исследования генераторов гармоник CO_2 -лазеров на основе кристаллов AgGaSe_2 и параметрических генераторов света (ПГС) с накачкой излучением твердотельных лазеров 2–3-мкм диапазона спектра, выполненные с начала 70-х гг. по настоящее время, дали впечатляющие результаты [1, 2]. Применение со второй половины 70-х гг. кристаллов Tl_3AsSe_3 и CdGeAs_2 , а впоследствии и ZnGeP_2 привело к столь же обнадеживающим результатам [3, 4]. Монокристаллы ZnGeP_2 в плане эффективности и надежности признаны безальтернативными для использования в упомянутых ПГС [4]. Во всех цитируемых выше работах эффективность преобразования частоты превышает уровень 50%. Однако следует подчеркнуть, что при этом использовались оригинальные лазеры накачки.

В 1972 г. впервые сообщено о генерации перестраиваемого узкополосного излучения на стыке дальнего ИК- и субмиллиметрового диапазонов ($\lambda = 70\div 110$ мкм) микроваттного уровня путем генерации разностных частот (ГРЧ) различных пар линий излучения CO_2 -лазеров в нелинейных кристаллах ZnGeP_2 [5]. Позднее, за счет использования мощного импульсного CO_2 -лазера, эффективность ГРЧ была увеличена в 10^6 раз и показана возможность ее дальнейшего увеличения в 10^3 раз [6, 7]. Детальный анализ оптических свойств ZnGeP_2 в субмиллиметровой области спектра выявил возможность ГРЧ с выполнением условий фазового синхронизма еще для двух типов трехчастотных взаимодействий [8].

Среди факторов, ограничивающих эффективность преобразований, следует выделить два. Эффект сноса взаимодействующих излучений, обусловленный двулучепреломлением и свойственный всем упомянутым кристаллам, находящимся в условиях критического фазового синхронизма, ограничивает длину используемых нелинейных элементов. Второй фактор – существенное поглощение взаимодействующих излучений. Он особенно актуален для кристаллов CdGeAs_2 , непрозрачных на длинах волн твер-

дотельных лазеров и имеющих коэффициент поглощения $\alpha \geq 0,32$ см⁻¹ на длинах волн второй гармоники CO_2 -лазеров, а также ZnGeP_2 , характеризующихся $\alpha = 0,1\div 0,6$ см⁻¹ на длинах волн гольмиевого лазера ($\lambda = 2,1$ мкм); $\alpha = 0,3\div 0,8$ см⁻¹ на длинах волн CO_2 -лазеров и $\alpha = 0,2\div 2,0$ см⁻¹ в диапазоне $\lambda = 0,1\div 1,0$ мкм.

Целью данной работы является изучение возможностей использования смешанных кристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ точечной группы симметрии $\bar{4}2m$ для эффективного преобразования частоты внутри среднего ИК- и в субмиллиметровых диапазонах спектра.

Исследованные отрицательные монокристаллы $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ были выращены методом направленной кристаллизации и отожжены в течение 20 сут при температуре на 10–20 К ниже точки плавления. Спектры пропускания и спектральные зависимости коэффициентов поглощения кристаллов $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ и исходных кристаллов AgGaSe_2 в неполяризованном свете представлены на рис. 1. Для их определения в среднем ИК-диапазоне использовался спектрофотометр Specord-M80, а в субмиллиметровой области – ЛОВ-спектрометр. Измерения проводились при комнатной температуре. По сравнению с кристаллами AgGaSe_2 коротковолновая граница спектра прозрачности четырехкомпонентного кристалла была сдвинута с длины волны $\lambda = 0,7$ на $\lambda = 0,8$ мкм, а центр коротковолнового пика поглощения смещен с $\lambda = 2,1$ на $\lambda = 2,4$ мкм. Анализ спектров пропускания в поляризованном свете показал наличие анизотропии поглощения в коротковолновых пиках поглощения у обоих кристаллов с превалированием поглощения *e*-волны. При этом смешанный четырехкомпонентный кристалл характеризуется вдвое меньшим значением α . Пик поглощения *o*-волны просматривается у этого кристалла лишь при исследовании образцов длиной более 15 мм, имеющих заметные потери ($\alpha \geq 0,1$ см⁻¹) в области максимальной прозрачности для неполяризованного излучения. Обычно этот пик характеризуется в три раза меньшим значением α , чем пик поглощения *e*-волны. Пик трехфононного поглощения для рассматриваемого сме-

шанного кристалла смещен с $\lambda = 14$ на $\lambda \approx 14,3$ мкм и характеризуется на 20–25% меньшим значением α . Длинноволновая граница спектра прозрачности, как и следовало ожидать, смещена в длинноволновую область с 18 до 18,7–19 мкм. Ее корректное определение затруднено из-за не столь резкого характера, как у коротковолновой границы. Привлекательной особенностью спектров прозрачности

кристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ в среднем ИК-диапазоне спектра является отсутствие пиков поглощения на длинах волн гольмиевого лазера, CO_2 -лазера, а также его второй и четвертой гармоник, непринципиальное повышение α на длинах волн третьей гармоники и длинах волн эрбиевого лазера. Кроме того, уровень оптических потерь в диапазоне 0,4–2,0 мм в 3–4 раза ниже, чем у ZnGeP_2 [6, 7].

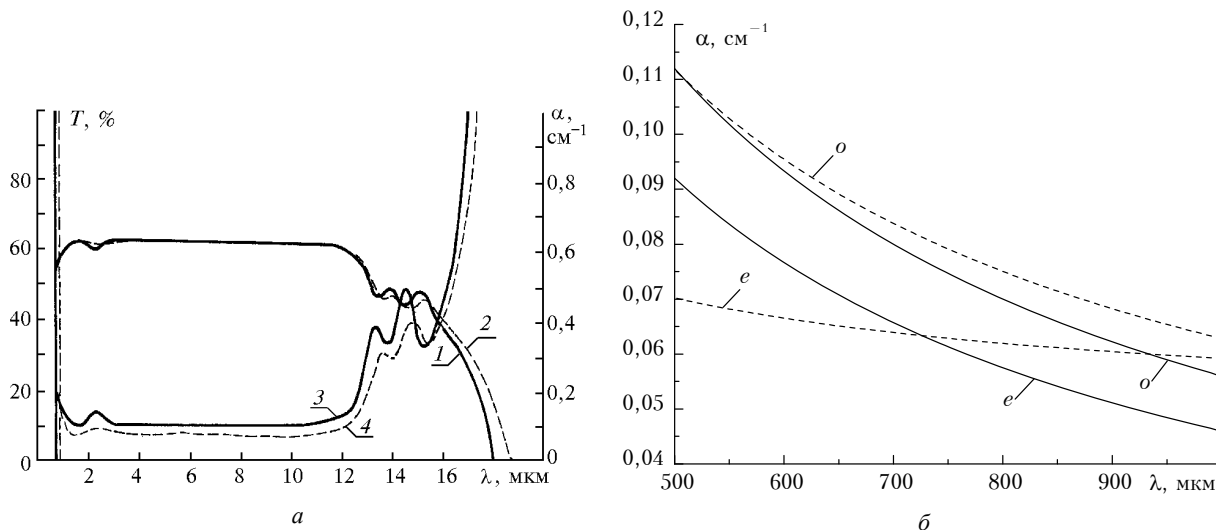


Рис. 1. Спектры пропускания (1, 2) и коэффициенты поглощения (3, 4) 8-мм кристалла AgGaSe_2 (сплошная линия) и 10,5 мм кристалла $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ (штриховая линия) для неполяризованного излучения (а) и коэффициенты поглощения для *o*-волны и *e*-волны в субмиллиметровой области (б)

Измерения главных значений показателей преломления смешанного кристалла $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ для средней ИК-области спектра проводились при комнатной температуре на призмах с размерами преломляющих граней 5×5 мм методом угла наименьшего отклонения. По-

грешность измерений не превышала 10^{-3} . Полученные результаты аппроксимировались функциями, имеющими вид уравнений Сельмейера типа:

$$n_{o,e} = A_{o,e} + B_{o,e}/(1 - C_{o,e}/\lambda^2) + D_{o,e}/(1 - E_{o,e}/\lambda^2). \quad (1)$$

Коэффициенты Сельмейера для монокристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{(1-x)}\text{Se}_2$.

X	A_o	B_o	C_o	D_o	A_e	B_e	C_e	D_e	E
1	2,69763	4,14891	0,10945	1,80235	3,38829	3,2875	0,14843	1,80434	1600
0,7	4,90608	1,97894	0,25916	1,6729	5,30884	1,46276	0,36898	1,72572	1600
0,64	5,01544	1,87722	0,27996	1,6462	5,39751	1,39318	0,39655	1,70794	1600
0,62	5,04544	1,84977	0,28643	1,63725	5,4221	1,37496	0,40498	1,7019	1600
0,6	5,07281	1,82495	0,29269	1,62828	5,44466	1,35876	0,41306	1,69581	1600
0,58	5,09784	1,80247	0,29874	1,61928	5,46542	1,34436	0,42081	1,68965	1600
0,55	5,13151	1,77262	0,30746	1,60575	5,49367	1,32565	0,43188	1,68034	1600

Кроме того, коэффициенты Сельмейера для $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ находились методом пропорционального усреднения соответствующих коэффициентов для AgGaSe_2 и AgInSe_2 . С точностью до экспериментальной ошибки измерений результаты совпали, в силу чего коэффициенты Сельмейера для смешанных кристаллов с различным содержанием In определялись методом [9] с использованием данных о показателях преломления [10]. Установленные коэффициенты Сельмейера для некоторых концентраций In приведены в таблице, а соответствующие зависимости значений показателей преломления – на рис. 2.

Данные известной аппроксимации и определенные по ним константы Сельмейера для AgGaSe_2 [11] не использовались из-за различия получаемых углов синхронизма на величину порядка $1,5^\circ$. Результаты собственной аппроксимации хорошо совпали с экспериментом [4, 10] и результатами работы [12]. Для определения нелинейных оптических

свойств смешанных кристаллов можно использовать ряд методов [9, 13]. Авторы данной работы выполнили оценки нелинейной восприимчивости второго порядка d_{ij} с использованием модели связанных зарядов, дающей наилучшее совпадение с экспериментом для различных кристаллов, в том числе и $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. В работе [14] для кристаллов $\text{AgGa}_{0,61}\text{In}_{0,39}\text{Se}_2$ определены ненулевые компоненты тензора нелинейной квадратичной восприимчивости $d_{36} = 4,1 \cdot 10^{-11}$ м/В и уточнено значение d_{36} для AgGaSe_2 . Принимая эти данные как опорные и учитывая отношение $d_{36}(\text{AgInSe}_2)/d_{36}(\text{AgGaSe}_2) = 1,133$, установленное в прямом сравнительном эксперименте [10], мы переопределили значения d_{36} для кристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$. Значения коэффициентов d_{36} , в зависимости от процентного содержания индия, представлены на рис. 2. Эффективная нелинейная восприимчивость второго порядка $d_{\text{ef}} = d_{36} \sin \theta$ для рассматриваемых кристаллов становится максимальной при одновременном

выполнении условия не критичного фазового синхронизма $\theta = 90^\circ$. Например, для генерации второй гармоники излучения линии 9P(30) с $\lambda = 9,64$ мкм CO_2 -лазера преимущество смешанного кристалла $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ по сравнению с AgGaSe_2 определяется как отношение значений их коэффициентов качества $M = d_{\text{eff}}^2 / (n_o^2 n_e)$. А конкретно: $M(\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2) / M(\text{AgGaSe}_2) = 50,6 \cdot 10^{-24} / 94,7 \cdot 10^{-24} = 1,87$. Для AgGaSe_2 здесь принято $\theta = 49,6^\circ$, $n_o(9,64 \text{ мкм}) = 2,5962$ и $n_e(4,82 \text{ мкм}) = 2,5825$. Фазовое согласование взаимодействующих по I типу ($o + o \rightarrow e$) волн достигается при одновременном выполнении условий

$$\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_3}, \quad (2)$$

$$\frac{n_1^o}{\lambda_1} + \frac{n_2^o}{\lambda_2} = \frac{n_3^e(\theta)}{\lambda_3} = \frac{n_3^o n_3^e}{\lambda_3 \sqrt{(n_3^o \sin\theta)^2 + (n_3^e \cos\theta)^2}},$$

являющихся по своей сути законами сохранения энергии и импульса. Здесь n_3^e – главное значение необыкновенного показателя преломления для λ_3 .

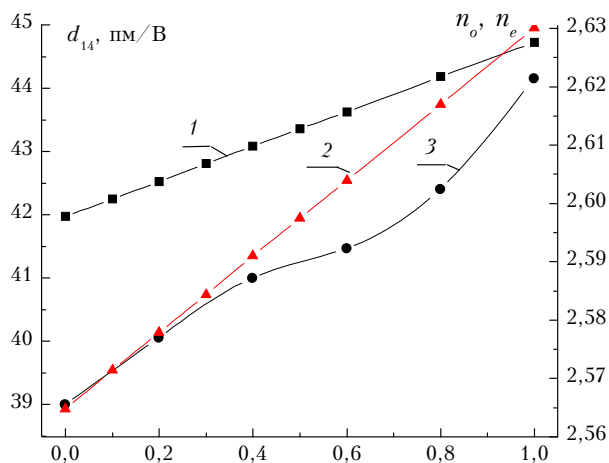


Рис. 2. Зависимости показателей преломления o -волны (1) и e -волны (2), а также коэффициента нелинейной квадратичной восприимчивости – d_{36} (3) от содержания индия для кристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

Общие диаграммы фазового синхронизма трехчастотных взаимодействий в $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$, представляющие множество решений системы (2), рассчитаны с использованием табулированных коэффициентов Сельмейера и представлены на рис. 3,а. Кривые построены для коллинеарного взаимодействия при различных углах θ распространения волн по отношению к оптической оси кристалла. Из рис. 3,а видно, что представляющий наибольший интерес не критичный 90° -й синхронизм может быть реализован почти во всей ИК-области прозрачности кристалла. Вырожденным случаем трехчастотных взаимодействий является генерация второй гармоники (ГВГ). На рис. 3,б показаны кривые синхронизма для ГВГ в смешанных кристаллах при различном содержании In. С увеличением содержания In уменьшается двулучепреломление смешанного кристалла и как следствие происходит сужение спектральной области синхронизма, сопровождаемое ростом минимального значения угла синхронизма θ . Из рис. 3,б следует, что условия не критичного 90° -го фазового синхронизма

могут быть выполнены подбором содержания In для всего спектра генерации CO_2 -лазеров.

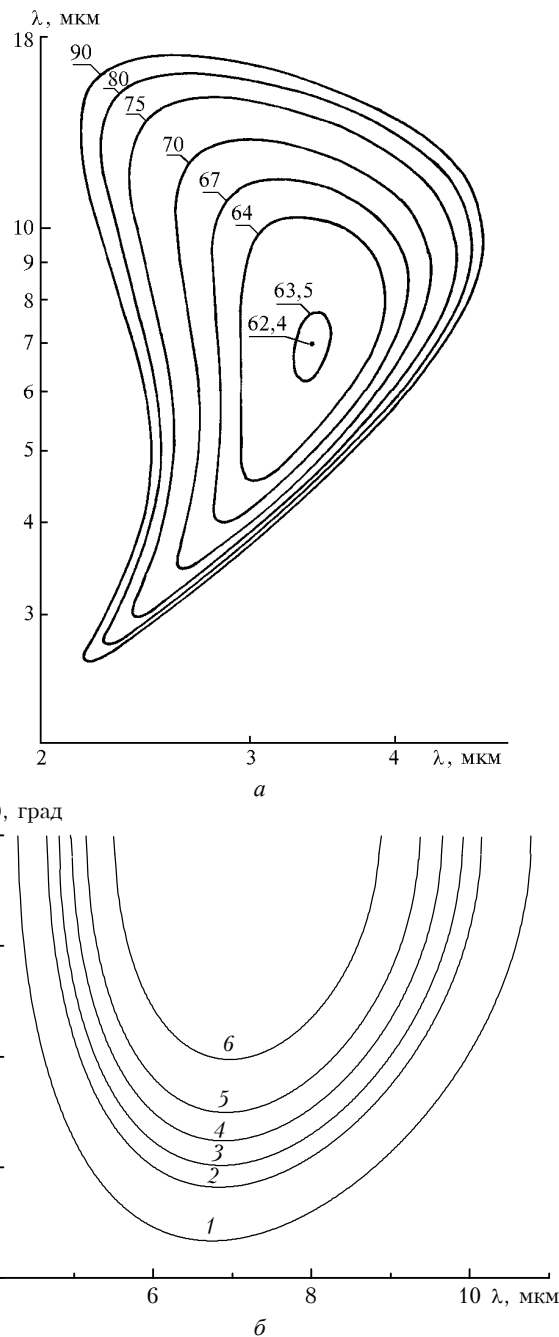


Рис. 3. Диаграммы фазового синхронизма трехчастотных взаимодействий типа ($o + o \rightarrow e$) в кристалле $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ при различных углах синхронизма (а) и генерации второй гармоники (б) для $x = 0,7$ (кривая 1); 0,64 (2); 0,62 (3); 0,6 (4); 0,58 (5); 0,55 (6)

Параметрическая генерация света в рассматриваемом кристалле представляет особый интерес. Наиболее подходящими для накачки ПГС являются лазеры, генерирующие на переходах трехвалентных редкоземельных ионов в различных активированных кристаллах, например $\text{Ho}^{3+}({}^5\text{I}_7 - {}^5\text{I}_8)$ и $\text{Er}^{3+}({}^4\text{I}_{11/2} - {}^4\text{I}_{13/2})$. Для оценки общих тенденций поведения угловых перестроенных кривых параметрической генерации рассчитаны зависимости возбуждаемых частот

(длин волн) от угла между волновым вектором накачки и оптической осью. Кривые фазового синхронизма для ПГС I типа взаимодействия с накачкой излучением гольмиевого и эрбиевого лазеров представлены на рис. 4. В обоих случаях

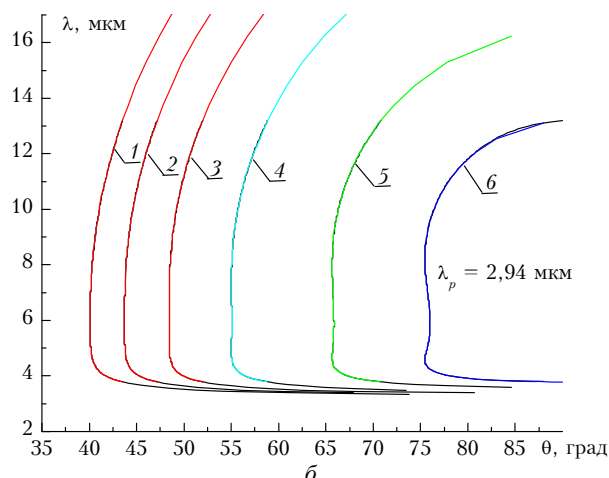
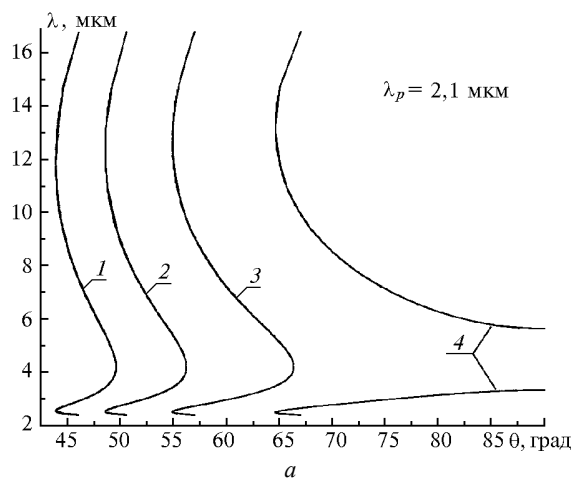


Рис. 4. Перестроенные кривые фазового синхронизма типа $(o + o \rightarrow e)$ для параметрических генераторов света с накачкой излучением $\text{Ho}^{3+}:\text{YAG}$ ($\lambda_p = 2,1$ мкм) (а) и $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ ($\lambda_p = 2,94$ мкм) (б) лазеров для $x = 1,0$ (кривая 1); 0,9 (2); 0,8 (3); 0,7 (4); 0,6 (5) и 0,55 (6)

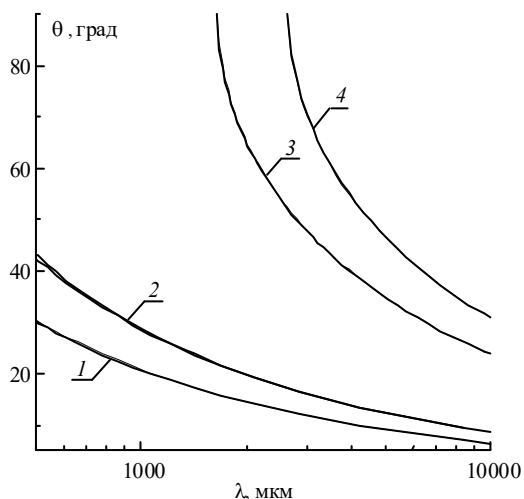


Рис. 5. Кривые фазового синхронизма для генерации разностных частот излучения двух CO_2 -лазеров в AgGaSe_2 при взаимодействиях $(o - e \rightarrow e, o - e \rightarrow o)$ прямых (1) и $(e - o \rightarrow o, e - o \rightarrow e)$ обратных (3) волн, а также в кристаллах $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ при взаимодействиях $(o - e \rightarrow e, o - e \rightarrow o)$ прямых (2) и $(e - o \rightarrow o, e - o \rightarrow e)$ обратных (4) волн

При анализе условий фазового синхронизма для ГРЧ различных пар линий излучения CO_2 -лазеров в субмиллиметровый диапазон обнаружена возможность их выполнения для четырех видов взаимодействия: $o - e \rightarrow e$ (I тип) и $o - e \rightarrow o$ (II тип) для прямых взаимодействующих волн и $e - o \rightarrow o$ (I тип), $e - o \rightarrow e$ (II тип) для обратных волн. В случае генерации обратных волн возникающее длинноволновое излучение распространяется в направлении, противоположном направлению накачки. Соответствующие кривые фазового синхронизма для кристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ с $x = 0,6$ и 1 (чистый AgGaSe_2) для случая смешения излучения линии 9R(14) с $\lambda = 9,3$ мкм лазера и остальных линий излучения CO_2 -

с ростом концентрации In происходит увеличение угла синхронизма, вплотную приближаясь к условиям не критичного 90° -го углового и одновременно не критичного спектрального синхронизма во втором случае.

лазера представлены на рис. 5. Условия синхронизма для ГРЧ выполняются одновременно для I и II типа взаимодействия как для прямых, так и для обратных взаимодействующих волн. Изменение концентрации In обеспечивает подстройку под условия 90° -го фазового синхронизма для взаимодействия обратных волн в диапазоне 1,7–2,8 мм в дополнение к длинам волн порядка 1,6 мм, характерным для ZnGeP_2 . Из хода кривых синхронизма для прямых волн следует ожидать выполнения условий, близких к 90° -му не критичному синхронизму для прямых взаимодействующих волн в коротковолновой части субмиллиметрового диапазона в отличие от $30\text{--}50^\circ$ -го синхронизма у ZnGeP_2 .

В заключение отметим, что на основании проведенных исследований и систематизации известных данных о линейных и нелинейных оптических свойствах впервые для смешанных монокристаллов $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ определены коэффициенты дисперсионных уравнений Сельмейера для средней ИК-области спектра. Установлены условия фазового синхронизма для любых трехчастотных взаимодействий, ПГС с накачкой твердотельными лазерами и ГВГ как функции процентного состава индия и галлия. Линейные оптические свойства диапазона 0,4–2,0 мм позволили конкретизировать условия фазового синхронизма для преобразования в него путем генерации разностных частот различных пар линий излучения CO_2 -лазеров. Возможна реализация всех рассмотренных преобразований частоты в условиях не критичного 90° -го или близкого к нему синхронизма подбором концентрации индия. Таким образом, исключается влияние эффекта сноса излучения, снимается ограничение на длину используемых кристаллов и как следствие возрастает эффективность преобразования. Преимущество ГВГ излучения CO_2 -лазеров в $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ в условиях 90° -го синхронизма увеличивается в 2 раза по сравнению с ГВГ в исходных кристаллах AgGaSe_2 одинаковой длины, что подтверждается предварительным экспериментом. Отсутствие пиков поглощения на длинах волн CO_2 -лазеров

и в 3–4 раза меньшие коэффициенты поглощения в субмиллиметровой области по сравнению с ZnGeP_2 делают $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ самыми привлекательными из известных кристаллов для генерации субмиллиметрового излучения с выполнением условий фазового синхронизма.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В.В.Бадикову за некоторые предоставленные образцы кристаллов.

1. *McGeoch M.W.* // SPIE. Intense Laser Beams and Applications. 1993. V. 1871. P. 62–71.
2. *Barnes N.P., Murray K.E.* // J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11. N 12. P. 2422–2425.
3. *Suhre D.R.* // Appl. Phys. B. 1991. V. 52. P. 367–370.
4. *Shunemann P.G., Schepler K.L., Budni P.A.* // MRS Bulletin. July 1998. P. 45–49.
5. *Boyd G.D., Bridges T.J., Patel C.K.N.* // Appl. Phys. 1972. V. 21. N 11. P. 553–555.

6. *Shakir Yu.A., Apollonov V.V., Prokhorov A.M., Suzdal'tsev A.G., Gribenyukov A.I., Bocquet R.* // Proc. of Intern. Conf. on millimeter and submillimeter waves and applications III. Denver, Co., 1996. P. 163–167.
7. *Andreev Yu.M., Apollonov V.V., Shakir Yu.A., Verozubova G.A., and Gribenyukov A.I.* // J. of the Korean Physical Society. 1998. V. 33. N 3. P. 320–325.
8. *Гейко П.П., Гусамов А.И., Петров В.М., Андреев Ю.М.* // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 5. С. 473–475.
9. *Samanta L.K., Ghosh D.K., Bhar G.C.* // Phys. Review B. 1986. V. 33. N 6. P. 4145–4148.
10. *Boyd G.D., Kasper H.M., McFee T.H., Stors F.G.* // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1972. V. QE-8. N 12. P. 900–908.
11. *Bhar G.C.* // Appl. Opt. V. 15. N 2. P. 305–307.
12. *Kildal H., Mikkelsen J.C.* // Optics Communications. 1973. V. 9. N 3. P. 315–318.
13. *Bhar G.C., Das S., Chatterjee U., Datta P.K., Andreev Yu.M.* // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. N 10. P. 1316–1318.
14. *Shunemann P.G., Zwieback I., Pollak T.M.* // Report at the 11-th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Salford, UK, Sept. 9., 1997.

P.P. Geiko, A.I. Gusamov, Yu.M. Andreev. **Optical Properties and Conditions for Phase-matching in Nonlinear Crystals $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$.**

Optical properties of new promising nonlinear mixed crystals like $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ have been investigated. The absorption coefficients and refractive indices for both IR (0.8–18 μm) and submillimeter (400–2000 μm) ranges have been determined. Coefficients of Sellmeier's dispersion equations for the crystals considered have been found for the first time. The phase-matching diagrams for three-frequency interactions have been calculated and plotted. The influence of indium percentage on the phase-matching conditions realization has been investigated for the different schemes: optical parametric oscillators pumping with YAG:Ho³⁺ ($\lambda = 2.1 \mu\text{m}$) and YAG:Er³⁺ ($\lambda = 2.94 \mu\text{m}$) lasers, CO₂-laser second harmonic generation, and submillimeter wave generation by means of two CO₂-lasers difference frequency generation.