

Ю.М. Андреев, П.П. Гейко

О возможности создания лазерного источника диапазона 0,2–12,0 мкм

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 9.11.2001 г.

Рассмотрены возможности создания методами нелинейной кристаллооптики полностью твердотельного источника когерентного излучения диапазона 0,2–12,0 мкм для универсального газоаэрозольного лидара. Показано, что использование параметрических преобразователей частоты Nd:YAG, гольмиевых или эрбиевых лазеров позволяет разработать его в настоящее время с приемлемыми для практических применений параметрами. При этом для освоения среднего ИК-диапазона предложено применять слабоизученные нелинейные кристаллы HgGa_2S_4 , легированные GaSe:In, а также новые смешанные кристаллы $\text{AgGa}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ и $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$. Приводятся результаты детального исследования их линейных и нелинейных оптических свойств. Освоение оставшейся части рассматриваемого диапазона предлагается осуществить с помощью коммерческих преобразователей частоты на основе кристаллов LBO, KTA, KTP и ВВО.

1. Состояние проблемы

Две основные задачи дистанционного оперативного контроля экологического состояния атмосферы, решаемые с помощью лидарных систем, включают в себя определение относительного содержания аэрозолей и газовых компонент естественного и антропогенного происхождения. Контроль мелкодисперсных фракций природного аэрозоля имеет смысл проводить в коротковолновой части спектра прозрачности атмосферы, вплоть до длин волн 200 нм. Содержание крупнодисперсной фракции разумно находить по измерениям в ближнем и среднем ИК-диапазонах, на длинах волн вплоть до 10 мкм и более. Мешающее влияние мелкодисперсного аэрозоля естественного происхождения в этом случае будет минимизировано. При контроле газового состава атмосферы наибольшее распространение получила реализация высокочувствительного метода оптических измерений – метода дифференциального поглощения.

Дистанционное зондирование окислов азота, O_3 и SO_2 традиционно осуществляется с помощью лазеров на красителях и эксимерных лазеров в диапазоне 0,28–0,35 мкм. В видимом диапазоне возможен лишь контроль NO_2 , например с помощью аргоновых лазеров, а в ближнем ИК – метана с использованием полос поглощения в районе 1,33; 1,57; 1,65; 2,32 мкм и полупроводниковых лазеров или параметрических генераторов света (ПГС). В среднем ИК-диапазоне определение общего содержания метана и легких углеводородов ведется с помощью технически сложных многокаскадных ПГС на кристаллах LiNbO_3 , KTP и KTA с использованием интенсивной полосы поглощения с центром на 3,3 мкм. На 30–100-м трассах для контроля содержания метана удается применять и маломощные двухчастотные He–Ne-лазеры. Покомпонентный ана-

лиз содержания этилена и большого числа легких углеводородов, а также озона проводится с помощью мощных CO_2 -лазеров, излучающих в диапазоне 9–11 мкм. Другими словами, в составе лидаров апробированы практически все известные лазерные системы диапазона 0,2–12,0 мкм, но тем не менее один их общий недостаток так и остался неустранимым.

Универсальный лидар, способный решать обе упомянутые задачи в значимой для практики степени, не был создан. Под значимостью здесь понимается возможность контроля мелко- и крупнодисперсных фракций аэрозолей и наиболее распространенных газовых загрязнений: окислов азота, серы и углерода, озона, метана, других легких углеводородов. Длинноволновая граница рассматриваемого диапазона 12 мкм выбрана в связи с тем, что лидары, работающие на больших длинах волн, требуют применения криогенных детекторов излучения, охлаждаемых жидким гелием, в связи с чем они не получили распространения.

Ранее показано, что применение эффективных одно- и двухкаскадных параметрических преобразователей частоты (ППЧ) на основе кристаллов ZnGeP_2 позволяет перекрыть спектром преобразованных по частоте отдельных линий излучения CO_2 -лазеров средний ИК-диапазон с шагом до 10^{-3} см^{-1} и снять ограничения на число газов, контролируемых соответствующими лидарами [1]. В табл. 1 приведены параметры некоторых вариантов плавно перестраиваемых по частоте в широком спектральном интервале узкополосных ПГС, дающих дополнительные возможности в реализации лидаров-газоанализаторов и имеющихся в коммерческой продаже в США в 2000 г. [2]. Видно, задача освоения УФ-видимого – ближнего ИК-диапазона методами нелинейной кристаллооптики доведена до успешного освоения производством, в том числе с применением в качестве источника накачки распространенного

Параметры коммерческих параметрических генераторов света, излучающих в УФ-, видимой, ближней и средней ИК-областях спектра

Модель	Фирма	Диапазон перестройки, мкм	Мощность/энергия	Частота повторения, Гц	Длительность, нс	Способ накачки	Ширина линии	Примечание
МОРО-NF	Spectra Physics	0,44–1,8	75 мДж	10	4–6	Nd:YAG	0,075 см ⁻¹	ПГС с автослежением
BBO-ЗВП 1100	U-Oplaz Tech. Inc.	0,2–4,0	100 мДж	1–100	1–10	Nd:YAG	–	Одночастотный ПГС
DFG	Aculight Corp.	1,39–4,7	3–30 мкДж	$2 \cdot 10^4$	10	Диодная Модель Rega 9000	10 МГц	ПГС
	Coherent Inc.	3,0–10,0	3 мВт	$3 \cdot 10^5$	$< 1,5 \cdot 10^{-4}$		–	ПГС

и хорошо отработанного в техническом плане лазера. Эти разработки являются логическим завершением успешных предварительных исследований. Так, в 14-мм кристалле LBO была осуществлена генерация второй гармоники (ГВГ) Nd:YAG-лазера с эффективностью 70% при работе в импульсном режиме и 36% – при непрерывной накачке с получением свыше 6 Вт излучения второй гармоники. ПГС с накачкой третьей гармоникой Nd:YAG-лазера перекрыл диапазон 0,416–0,487 и 1,306–2,411 мкм при общей эффективности 35% и т.д. [3].

Согласно табл. 1. появился и первый коммерческий ПГС среднего ИК-диапазона. Но такое положение дел не решает проблему. Необходимый для универсальных газоаэрозольных лидаров источник излучения должен работать в импульсно-периодическом режиме с перестройкой частоты 0,2–12,0 мкм, иметь узкую по сравнению с линиями поглощения газов линию излучения $\leq 0,1–0,01$ см⁻¹, длительность импульсов 5–20 нс и частоту повторения не менее 1 кГц. Эти параметры обеспечивают высокую чувствительность и пространственное разрешение, измерения в условиях «замороженной» атмосферы. Для реализации дальности зондирования 1–10 км энергия одиночных импульсов должна быть 1–50 мДж и выше при высоких эксплуатационных характеристиках, малой потребляемой мощности, габаритах и цене.

Однако невысокая эффективность, малая лучевая стойкость и большие оптические потери в распространенных нелинейных кристаллах на длинах волн твердотельных лазеров накачки не позволяют создать такие источники излучения методами нелинейной кристаллооптики. При этом основная трудность состоит в освоении коротковолновой части среднего ИК-диапазона 2,5–12,0 мкм [4]. Самым значимым оказывается тот факт, что все известные нелинейные кристаллы среднего ИК-диапазона: Te, CdGeAs₂, ZnGeP₂, Tl₃AsSe₃, AgGaSe₂, AgGa_(1-x)In_xSe₂, CdSe – имеют высокий

уровень оптических потерь или непрозрачны в спектральном диапазоне 1–3 мкм. Большие перспективы сулит применение ПГС среднего ИК-диапазона на основе ZnGeP₂ с улучшенными путем послеростовой обработки оптическими свойствами и широкополосных кристаллов GaSe. Средняя мощность импульсно-периодического излучения оригинальных, но коммерческих вариантов первых ПГС уже достигла 16,5 Вт [5]. Низкие нелинейные свойства кристаллов GaSe (как, впрочем, и AgGaS₂), прозрачных в том числе и в большей части видимого диапазона спектра, обуславливают невысокую эффективность и выходные энергетические параметры вторых ПГС, несмотря на то, что спектром их излучения перекрыты все окна прозрачности атмосферы в диапазоне 2,3–18 мкм [6]. Отметим, что шанс найти необходимые новые активные среды вряд ли имеется.

Цель данной работы состояла в исследовании возможностей создания полностью твердотельного малогабаритного источника излучения диапазона 0,2–12,0 мкм методами нелинейной кристаллооптики с использованием малоизученных и новых нелинейных кристаллов на основе твердотельных Nd:YAG, гольмиевых или эрбиевых лазеров.

2. Предлагаемый подход

На рис. 1 представлена блок-схема предлагаемого нами источника излучения с применением двух групп нелинейных кристаллов. К первой группе кристаллов, используемых для преобразования частоты твердотельных лазеров в УФ-, видимый и ближний ИК-диапазоны путем генерации гармоник и запуска ПГС с накачкой излучением гармоник или генераторов разностной частоты, отнесены кристаллы типа LBO, KTA, КТР и ВВО. Возможности преобразователей частоты на их основе здесь не рассматриваются в силу хорошего

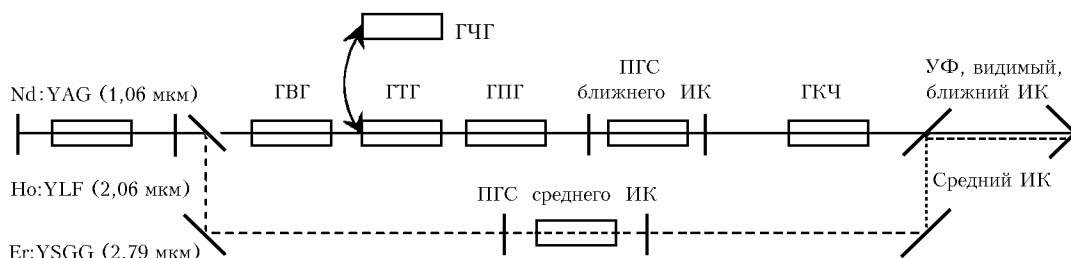
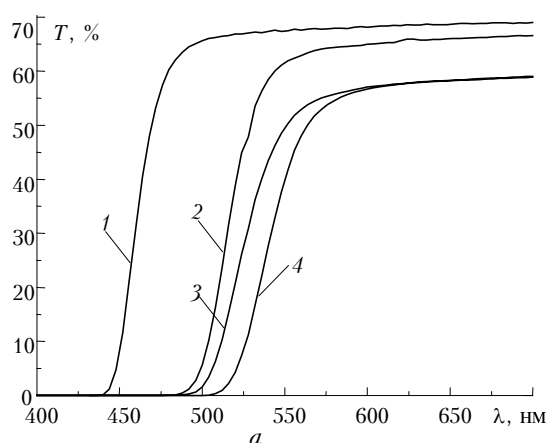


Рис. 1. Блок-схема источника излучения, перекрывающего диапазон 0,2–12,0 мкм. ГВГ, ГТГ, ГПГ – генератор второй, третьей, четвертой, пятой гармоник соответственно, ГКЧ – генератор комбинационных (суммарных и разностных) частот

состояния дел с их разработкой. Ко второй группе кристаллов отнесены малоизученные кристаллы HgGa_2S_4 [7], легированные GaSe:In [8], а также новые смешанные кристаллы $\text{AgGa}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ и $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ [9]. Все они потенциально пригодны для преобразования частоты твердотельных лазеров в средний ИК-диапазон в соответствии с имеющимися данными об их спектрах прозрачности. Для оценки возможностей соответствующих преобразователей частоты рассмотрим прежде всего физические свойства этой группы кристаллов.

3. Оптические свойства новых нелинейных кристаллов

Прогресс в технологии выращивания новых нелинейных кристаллов позволил нам изучить их физические свойства. Оптические свойства в УФ-, видимой и ближней ИК-области спектра исследованы с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC, снабженного диафрагмой $\varnothing 2$ мм и поляризационной приставкой. Для измерений в среднем ИК-диапазоне использован спектрофотометр Specord 80 M. Микроэлектронно-эмиссионный анализ выполнен с помощью электронного микроскопа фирмы Jeol (Япония) и спектроскопической приставки фирмы Link (Германия).



Спектр прозрачности $10 \times 12 \times 3,1$ мм двухфазного (желтая и оранжевая фазы) образца кристалла HgGa_2S_4 относительно высокого оптического качества представлен на рис. 2, а. Коротковолновая граница его спектра прозрачности по нулевому уровню лежит в районе 490 нм для желтой фазы и 507,5 нм – для оранжевой. Длинноволновые границы спектров пропускания обеих фаз не различаются и находятся в районе 15,5–16,0 мкм (рис. 2, б).

Для 10%-го уровня это соответственно 510 и 525 нм в коротковолновой и 13,3–13,4 мкм в длинноволновой части спектра. Изменения уровня прозрачности в различных областях кристалла не превышали 5% при приемлемых вариациях состава $\text{Hg}_{(1\pm 0,10)}\text{Ga}_{(2\pm 0,085)}\text{S}_{(4\pm 0,067)}$. Верхняя граница коэффициента оптических потерь в области максимальной прозрачности оценена как $\alpha \leq 0,1\text{--}0,2 \text{ см}^{-1}$, что приемлемо для создания эффективных преобразователей частоты. Особо следует отметить, что потери на длинах волн 9 мкм полосы излучения CO_2 -лазера, обусловленные фононным поглощением, сравнимы и даже меньше соответствующих потерь в ZnGeP_2 . Они не выше и уровня потерь в лучших кристаллах LiInS_2 [10]. По измеренным методом угла наименьшего отклонения показателям преломления найдены дисперсионные зависимости, которые аппроксимированы дисперсионными уравнениями Сельмейера. Коэффициенты этих уравнений приведены в табл. 2.

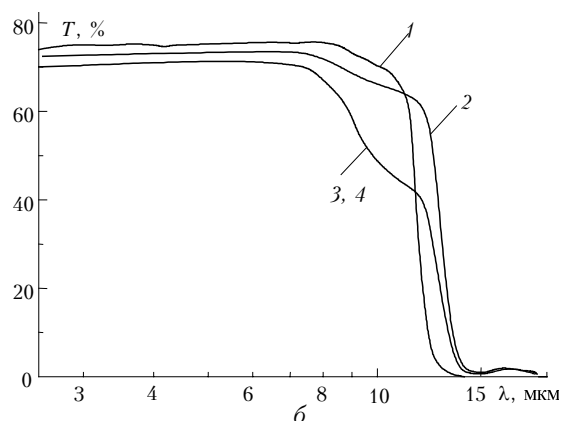


Рис. 2. Спектр пропускания 2,1-мм кристалла AgGaGeS_4 (1); 2,1 мм $\text{Cd}_{0,35}\text{Hg}_{0,65}\text{Ga}_2\text{S}_4$ (2); 3,1 мм HgGa_2S_4 : желтая (3) и оранжевая фазы (4), в видимой (а) и длинноволновой областях спектра прозрачности (б)

Таблица 2

Кристалл	n	Коэффициенты Сельмейера для новых нелинейных кристаллов				
		A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
HgGa_2S_4 (оранжевая фаза)	n_o	3,44830	2,47671	0,09569	0,28314	250
	n_e	3,39566	2,33212	0,09215	0,28125	250
HgGa_2S_4 (желтая фаза)	n_o	3,24284	2,69562	0,09166	396530	1500
	n_e	3,07682	2,69992	0,08527	3,80133	1500
GaSe:In^*	n_o	7,45247	0,37683	0,09305	0,00164	–
	n_e	5,77794	0,20685	0,24772	0,00128	–
$\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($x = 0,4$)	n_o	2,72321	2,87028	0,07336	3,23820	1300
	n_e	2,79539	2,69431	0,07400	3,29752	1300
AgGaGeS_4 или $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{(1-x)}\text{S}_4^*$ ($x = 0,5$)	n_z	5,34460	0,17565	-0,07214	-0,00255	–
	n_x	5,31103	0,18103	-0,06927	-0,00231	–
	n_y	5,07772	0,16277	-0,06148	-0,00157	–

* В этих случаях уравнения Сельмейера имеют вид: $n^2 = A_1 + A_2/(\lambda^2 - A_3) - A_4 \lambda^2$, в остальных случаях – $n^2 = A_1 + A_2 \lambda^2/(\lambda^2 - A_3) + A_4 \lambda^2/(\lambda^2 - A_5)$, λ – длина волны, мкм.

Авторам неизвестны публикации, в которых описывались бы дисперсионные зависимости исследуемых в данной работе кристаллов. Исключением является кристалл HgGa_2S_4 , данные о коэффициентах Сельмейера для которого приведены в наиболее полном последнем издании справочника по нелинейно-оптическим кристаллам, хотя и без указания его фазы [3]. Отметим, расчеты углов синхронизма, выполненные с их использованием и использованием наших данных по оранжевой фазе HgGa_2S_4 , приводят к близким результатам (различие в углах синхронизма не более 1°), несмотря на существенное различие коэффициентов.

Анализ условий синхронизма, рассчитанных с использованием установленных дисперсионных зависимостей, показал возможность запуска ПГС среднего ИК-диапазона на основе HgGa_2S_4 с накачкой твердотельными лазерами, в том числе $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$, и даже лазером на парах меди, а также генератора второй гармоники 9-мкм полосы CO_2 -лазера. На рис. 3,а приведены расчетные перестроечные кривые для ПГС с накачкой излучением с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм по двум возможным типам взаимодействия ($e - oo$ и $e - eo$) и лазером на парах меди ($\lambda = 0,578$ мкм, взаимодействие $e - oo$) в кристалле HgGa_2S_4 оранжевой фазы.

Расчетные и экспериментальные углы синхронизма для ГВГ линии 9P(20) ТЕА CO_2 лазера на длине волны 9,55 мкм по I ($oo - e$) типу взаимодействия в этой фазе кристалла хорошо совпали ($67^\circ 07'$ и $67^\circ 20'$), подтвердив корректность определения оптических свойств и проведенных оценок, но были несколько ниже ожидаемых значений для желтой фазы ($67^\circ 50'$ против $70^\circ 39'$).

Коэффициенты квадратичной нелинейной восприимчивости HgGa_2S_4 оценены как $d_{36} = 35$ и $d_{31} = (15 \pm 15)\%$ пм/В для обеих фаз кристалла. Оценка произведена известным методом сравнения [5], в данном случае эффективности ГВГ CO_2 лазера в пластинках исследуемых кристаллов и кристаллов ZnGeP_2 . При этом значение d_{36} для ZnGeP_2 принято равным 75 пм/В [3]. Перерасчет нелинейных коэффициентов осуществлялся с учетом различия углов синхронизма и различных выражений для эффективных нелинейных коэффициентов в кристаллах HgGa_2S_4 и ZnGeP_2 . Эти выражения приведены ниже.

Кристаллы GaSe точечной группы симметрии $6m2$ имеют чрезвычайно широкий диапазон прозрачности 0,65–19,0 мкм и большое двулучепреломление $B = 0,375$. При этом в окне максимальной прозрачности уровень оптических потерь $\alpha \leq 0,05\text{--}0,1 \text{ см}^{-1}$. Созданию эффективных ПГС на их основе способствуют также высокая теплопроводность в плоскости слоев – 0,162 Вт/(см · град), простая технология выращивания и, соответственно, относительно низкая цена. Тем не менее эти кристаллы не получили широ-

кого распространения. Ярко выраженная анизотропия механических и тепловых свойств, обусловленная их слоистой структурой, делает невозможной обработку

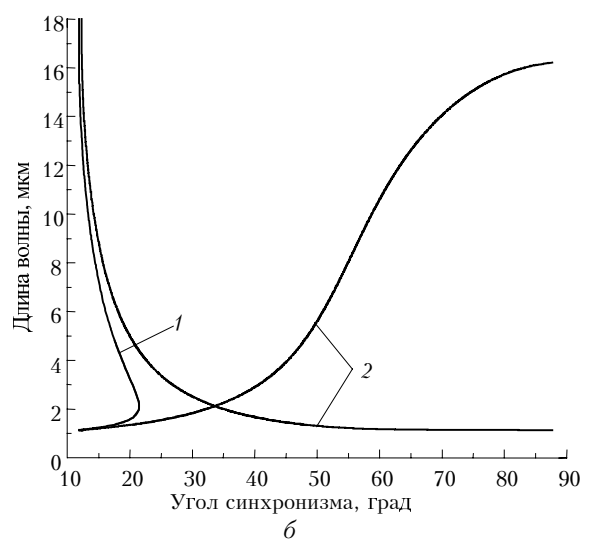
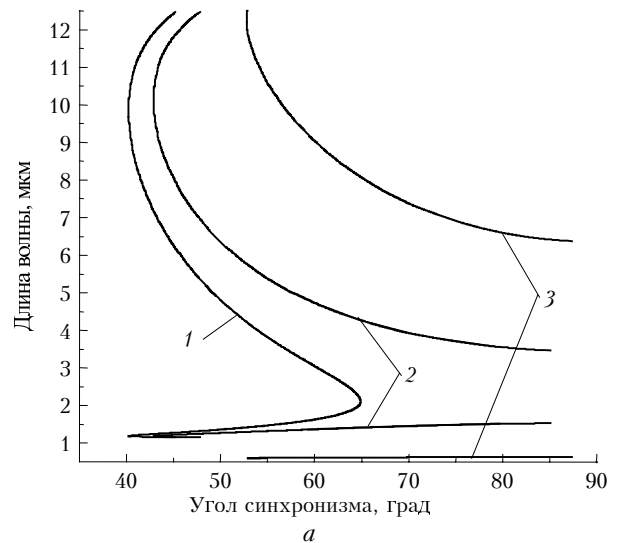


Рис. 3. Диаграммы фазового синхронизма для ПГС с накачкой $\lambda = 1,06$ мкм по первому (1) и второму (2) типам взаимодействия и $\lambda = 0,578$ мкм, первый тип (3) в HgGa_2S_4 (а). То же для $\lambda = 1,06$ мкм по первому (1) и второму (2) типам в $\text{GaSe}:\text{In}$ (б)

рабочих поверхностей и изготовление оптических элементов произвольной ориентации. Элементы могут быть изготовлены лишь обыкновенным легко производимым отслоением части выращенной були. По этой же причине рабочие элементы легко деформируются под действием незначительных механических воздействий и вибраций.

Более существенной причиной является невысокая нелинейная восприимчивость $d_{22} = 23$ пм/В. Именно поэтому в экспериментах достигнуты невысокие эффективности параметрических генераторов света, второй гармоники CO_2 -лазеров и параметрической суперлюминесценции [11]. С другой стороны,

в некоторых прежних работах отмечался высокий, до 75 пм/В, уровень нелинейной восприимчивости [8]. Выяснение ее истинного значения принципиально для определения места кристаллов GaSe в нелинейной оптике.

В значительной степени ситуацию прояснили работы [8, 12]. Было установлено, что в тонких (100 мкм) образцах GaSe нелинейная восприимчивость d_{22} составляет 70 пм/В, причем ее значение уменьшается с увеличением толщины исследуемого кристалла. Это указывает на маскирование естественных нелинейных свойств плохой спайностью слоев. Легирование индием (0,3–1,0%) позволило убрать ее и радикально изменить механические свойства. Микротвердость возросла на порядок, что позволило вести обработку, в том числе и полировку кристаллов GaSe, обычными методами и изготавливать элементы любой ориентации.

Восьмикратное различие теплопроводности кристаллов GaSe в плоскости слоев и плоскости, ортогональной им, уменьшилось почти в четыре раза. На рис. 3,б приведены перестроечные кривые для параметрической генерации в кристалле GaSe:In с накачкой излучением $\lambda = 1,06$ мкм по двум возможным типам взаимодействия. Видно, что при наличии кристалла необходимой ориентации появляется возможность перекрыть спектром преобразованного излучения весь средний ИК-диапазон.

Кроме того, нелинейная восприимчивость кристаллов сантиметровой длины увеличивается в два раза против исходного значения 23 пм/В, приближаясь к 70 пм/В для 1 мм образцов. Это означает, что коэффициент нелинейного качества GaSe занижен наличием слоистой структуры, в частности при ГВГ CO₂-лазера, в 5,4–8,9 раза в зависимости от длины волны накачки.

По нашему мнению, особый интерес для решения поставленной задачи представляют новые смешанные нелинейные кристаллы Hg_(1-x)Cd_xGa₂S₄ (твердый раствор HgGa₂S₄:CdGa₂S₄) и Ag_xGa_xGe_(1-x)S₂ (AgGaS₂:GeS₂) [13]. Важным их достоинством является то, что варьированием отношения смеси x возможна реализация оптимальных не критичных условий фазового синхронизма для различных типов ППЧ.

Спектр прозрачности 6,5 × 8 × 2,1 мм смещанного кристалла Hg_{0,65}Cd_{0,35}Ga₂S₄ точечной группы симметрии 42m (см. рис. 2,а) сдвигается в сторону меньших длин волн по отношению к исходному HgGa₂S₄. А именно, коротковолновая граница по нулевому уровню отходит к 460 нм, а длинноволновая находится за пределом рассматриваемого диапазона в районе 15 мкм (см. рис. 2,б). По 10%-му уровню границы спектра прозрачности составили 495 нм и 13,2 мкм.

Коротковолновая граница не изменяется при переходе от одной области измерений на входной поверхности кристалла к другой. Он более однороден по этому параметру, чем исходный HgGa₂S₄. Вариации

пропускания не выходят за пределы 0,9%. В то же время микроэлектронно-эмиссионный анализ показал существенные (до 20%) вариации содержания Cd при переходе от точки к точке. Трудно оцениваемый для кристалла такой толщины коэффициент оптических потерь по крайней мере не выше 0,2 см⁻¹ в окне максимальной прозрачности и на длинах волн генерации CO₂-лазера. В спектре поглощения отмечается достаточно интенсивный пик поглощения на длине волны 2,1 мкм, что ограничивает возможности ПГС с накачкой гольмиевым лазером. Коэффициент нелинейной восприимчивости определен равным 34 пм/В.

Исследованный двухосный кристалл AgGaGeS₄, как представитель второго типа растворов при $x = 0,5$, имеет точечную группу симметрии *mm2*. Коротковолновая граница спектра прозрачности 10 × 15 × 2,1 мм образца, определенная по «0» уровню, находится в районе 440 нм (см. рис. 2,а), а длинноволновая – в районе 14 мкм (см. рис. 2,б). По 10%-му уровню границы прозрачности находятся в интервале 0,445–11,9 мкм. Верхнюю границу коэффициента поглощения можно оценить как ≤ 0,2–0,3 см⁻¹. Пика поглощения в районе 2 мкм в этом случае не обнаружено, как, впрочем, и поляризационной зависимости спектра прозрачности. На длинах волн 9-мкм полосы CO₂-лазера оптические потери несколько ниже, чем у кристаллов ZnGeP₂ и LiInS₂. В районе 10,5 мкм просматривается слабый фоновый пик поглощения. Кристалл при таком уровне потерь достаточно однороден. Об этом говорят наличие четкой коротковолновой границы и неизмеримо малые вариации спектра пропускания в области максимальной прозрачности. Результаты микроэлектронно-эмиссионного анализа показали, что состав кристалла, в данном случае Ag_(1±0,019)Ga_(1±0,021)Ge_(1±0,012)S_(4±0,004), с точностью ±2% соответствует стехиометрическому.

Исходя из дисперсионных уравнений Сельмейера (см. табл. 2), найдено, что условия фазосогласования выполняются для $e - oo$ взаимодействия в плоскости XZ, в этом случае $d_{\text{eff}} = d_{32} \sin\theta$, и YZ с $d_{\text{eff}} = d_{31} \sin\theta$, а также для $o - ee$ взаимодействий в плоскости XY с $d_{\text{eff}} = d_{31} \sin^2\varphi + d_{32} \cos^2\varphi$. Коэффициенты нелинейной восприимчивости d_{32} и d_{31} равны 8 и 12 пм/В соответственно. Они выше, чем у кристаллов LiInS₂ ($d_{31} = 5,4$; $d_{32} = 6,2$; $d_{33} = 9,8$ пм/В [14]).

4. Лучевая стойкость

Меньшая нелинейная восприимчивость новых кристаллов по сравнению с известными указывает на то, что в соревновании по эффективности преобразований одним из основных определяющих факторов является соотношение их лучевой стойкости. В силу этого были проведены тщательные сравнительные измерения лучевой стойкости в общей сложности 12 нелинейных кристаллов. В качестве лазера накачки использовался высокостабилизированный ТЕА CO₂-лазер. При работе лазера энерговыход «хвоста» им-

пульса излучения не превышал 10%, вариации их энергии во время одной серии измерений 3,5%, амплитуды лидирующих пиков – 2%, а ширины (FWHM) – 2 нс [15]. Детальное описание методики экспериментов по измерению лучевой стойкости входных поверхностей кристаллов приведено нами в работе [16]. По уточненным данным оказалось, что лучевая стойкость известных кристаллов среднего ИК-диапазона лежит в узком $\pm 15\%$ -м интервале значений и составляет 169 МВт/см² для кристаллов Ag₃AsS₃; 157 – для CdGeAs₂; 146 – AgGaS₂; 142 – ZnGeP₂; 139 – AgGaSe₂; 130 – CdSe; 121 – GaSe и 68 МВт/см² для GaSe:In. Для кристаллов AgGaGeS₄, HgGa₂S₄ (оранжевая и желтая фазы) и Hg_{0,65}Cd_{0,35}Ga₂S₄ она была в 1,6; 2,2; 2,1 и 1,9 раза выше, чем у ZnGeP₂, а именно 230, 310, 294 и 271 МВт/см².

В табл. 3 приведены результаты оценок производства нормированной к кристаллу ZnGeP₂ лучевой стойкости на нормированный к тому же кристаллу коэффициент качества для случая ГВГ СО₂-лазеров в ряде нелинейных кристаллов. Частично (для первых трех кристаллов) параметры, приведенные во второй, третьей и четвертой колонках, взяты из работы [3].

Во второй колонке приводятся для каждого кристалла две области прозрачности: первая отвечает фундаментальным границам прозрачности, обусловленным электронным и фотонным поглощением, вторая (в круглых скобках) – реальной возможной области для процессов параметрического преобразования частоты, обусловленной технологическими возможностями выращивания кристаллов сегодняшнего дня. Выражения эффективного нелинейного коэффициента d_{eff} для первого типа трехчастотных нелинейных взаимодействий имеют вид:

$$d_{36} \sin 2\theta \cos 2\varphi \text{ (ZnGeP}_2 \text{ и CdGeAs}_2\text{)},$$

$$d_{36} \sin 2\theta \sin 2\varphi \text{ (AgGaS}_2\text{)},$$

$$d_{32} \cos^2\varphi + d_{31} \sin^2\varphi \text{ (AgGaGeS}_4 \text{ в плоскости } xy\text{)},$$

$$d_{32} \cos^2\varphi + d_{31} \sin^2\varphi \text{ (LiInS}_2 \text{ в плоскости } xz\text{)},$$

$$\text{HgGa}_2\text{S}_4 \text{ (} d_{36} \sin\theta \sin 2\varphi + d_{31} \sin 2\theta \cos 2\varphi\text{)}.$$

Известно, что по совокупности эксплуатационных особенностей (потребность в криогенном охлаждении), по технологии выращивания монокристаллов (коэффициент оптических потерь на длинах волн второй гармоники до 0,5 см⁻¹) и т.д. кристаллы CdGeAs₂ на практике уступают кристаллам ZnGeP₂ [3]. В связи с этим проведем сравнение потенциальной эффективности исследуемых кристаллов по отношению к этому кристаллу – реальному лидеру.

Произведение коэффициента качества кристалла на лучевую стойкость, как и оба параметра в отдельности, пропорциональны эффективности преобразования частоты и демонстрирует более чем 5-кратное превосходство кристаллов HgGa₂S₄ по отношению к ZnGeP₂. Такого же преимущества следует ожидать и от смешанного кристалла Hg_{0,65}Cd_{0,35}Ga₂S₄ из-за близкой нелинейной восприимчивости (исходные кристаллы имеют одинаковую восприимчивость). Благодаря невысоким значениям показателей преломления, близости углов синхронизма к некритичному 90°-му, несмотря на значительно более низкие нелинейные свойства, потенциальная эффективность ГВГ в кристаллах AgGaGeS₄ оказывается в 1,4 раза выше, чем в ZnGeP₂.

В отличие от описанных выше все три новых кристалла, как и кристаллы GaSe, пригодны для запуска ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой твердотельными лазерами и в том числе впервые Nd:YAG-лазером. При этом кристаллы HgGa₂S₄ являются потенциально самыми эффективными. Низкая лучевая стойкость кристаллов GaSe:In по отношению к GaSe обусловлена лишь несовершенством технологии легирования. Ее развитие и хотя бы сохранение уровня лучевой стойкости исходных кристаллов GaSe обусловят преимущества этого кристалла по отношению к ZnGeP₂ при ГВГ СО₂-лазера. Возможность запуска рассматриваемых ПГС обуславливается областью спектральной прозрачности кристаллов.

Таблица 3

Сравнительные характеристики нелинейных кристаллов для ГВГ СО₂-лазеров

Кристалл	Диапазон прозрачности $\Delta\lambda$, мкм	Показатель преломления n (9–11 мкм)	Двулучевое преломление, Δn	Квадратичный нелинейный коэффициент d , пм/В	Эффективный нелинейный коэффициент, d_{eff} , пм/В	Порог разрушения I_d , отн. ед.	Коэффициент качества $M = d^2/n^3$, отн. ед.	$I_d \times M$, отн. ед.
ZnGeP ₂	0,7–12 (2–11,2)	3,1	0,04	$d_{36} = 75$	$\leq 30,5$	1	1	1
CdGeAs ₂	2,4–18 (4,5–16,5)	3,5	0,09	$d_{36} = 236$	104	1,15	8	9,5
AgGaS ₂	0,47–13 (0,53–12,6)	2,34	0,05	$d_{36} = 12$	10	1,05	0,3	0,32
AgGaGeS ₄	0,45–14,5 (0,5–13,5)	2,3	0,06	$d_{32} = 13$ $d_{31} = 8$	9,8	1,6	0,8	1,4
LiInS ₂	0,45–15 0,55–13,5	2,2	0,06	$d_{33} = 12$ $d_{31} = 10$ $d_{32} = 6,5$	10,5	1,3	0,3	0,4
HgGa ₂ S ₄	0,49–15,5 (0,55–13,5)	2,45	0,045	$d_{36} = 32$ $d_{31} = 12$	33	2,2	2,5	5,5

Выводы

Таким образом, по результатам физических свойств малоисследованных нелинейных кристаллов HgGa_2S_4 , новых смешанных нелинейных кристаллов AgGaGeS_4 из семейства $\text{AgGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ при $x = 0,5$ и $\text{Hg}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}\text{Ga}_2\text{S}_4$ из семейства $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$, показана их применимость для запуска эффективных ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой твердотельными лазерами, в том числе впервые $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазером.

Из-за непрозрачности или больших оптических потерь известных кристаллов потенциальное преимущество новых кристаллов продемонстрировано на примере генерации второй гармоники CO_2 -лазера. Для кристаллов HgGa_2S_4 оно пятикратное по отношению к ZnGeP_2 . Очевидно, что доведение технологии выращивания качественных легированных кристаллов $\text{GaSe}:\text{In}$ позволит сделать тот же вывод в их отношении.

Использование преобразователей частоты $\text{Nd}:\text{YAG}$ -лазеров на основе новых кристаллов в среднюю ИК-область спектра в сочетании с существующими преобразователями частоты этих лазеров в УФ-область на LBO, KTA, KTP и BBO позволяет создать источники когерентного излучения диапазона 0,2–12,0 мкм. Такие источники излучения могут быть использованы при создании универсальных газоаэрозольных лидаров.

1. Зуев В.Е., Кабанов М.В., Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Зуев В.В. Эффективные параметрические преобразователи частоты ИК-лазеров и их применение // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 6. С. 1142–1149.
2. Дьякова Ю.Г., Амбарцумян М.А., Белоногова Е.К., Мирошниченко Т.Н. Состояние и перспективы развития лазерной промышленности за рубежом в 2000 г. // Laser News. 2000. № 6. Р. 3–32.
3. Dmitriev V.G., Guzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 413.
4. Андреев Ю.М., Буткевич Л.М., Воеводин В.Г., Войцеховский А.В., Воронков В.П., Вяткин А.П., Елисеев А.А., Зуев В.Е., Зуев В.В., Кабанов М.В., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Морозов А.Н., Петров А.С., Раводина О.В., Серых А.П., Соколова И.В., Солдаткин Н.П. Элементная база оптико-электронных приборов. Томск: МГП «РАСКО», 1992. 294 с.

Yu.M. Andreev, P.P. Geiko. On a possibility to create a laser source of 0.2–12.0 μm range.

Possibilities of creation of fully soling source of the coherent radiation (0.2–12.0 μm) for a general-purpose gas-aerosol lidar by methods of nonlinear crystal optics are considered. It is shown that the use of parametric converters of $\text{Nd}:\text{YAG}$ frequency, holmium and erbium lasers allows its design at present with parameters acceptable for practical implementation. In the middle IR range we propose to use new mixed crystals $\text{AgGa}_x\text{Ge}_{1-x}\text{S}_4$ and $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$, which are as yet poorly studied. Results of thorough study of their linear and nonlinear optical properties are presented. For mastering of the rest of the range under consideration, commercial frequency converters based on LBO, KTA, KTP, and BBO crystals are proposed to use.

5. Ohmer M.C. and Pandey R. Emergence of Chalcopyrites as Nonlinear Optical Materials // MRS Bulletin. 1998. № 7. P. 16–22.
6. Vodopyanov K.L., Voevodin V.G. 2.8 μm laser pumped type I and II travelling-wave optical parametric generator in GaSe // Opt. Commun. 1995. V. 114. Februari 1. P. 333–335.
7. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Панютин В.Л., Пшеничников С.М., Репяхова Т.М., Рыцк О.В., Розенсон А.Э., Троценко Н.К., Устинов Н.Д. Выращивание и оптические свойства тригаллата ртуть // Квант. электрон. 1979. Т. 6. № 8. С. 1807–1809.
8. Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V., Ferneliu N.C., Hopkins F.K. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Opt. Lett. 1997. V. 22. № 11. P. 775–777.
9. Бадиков В.В., Тюлюпа А.Г., Шевырдыаева Г.С., Шеина С.Г. Твердые растворы в системах AgGaS_2 – GeS_2 , AgGaSe_2 – GeSe_2 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 2. С. 248–252.
10. Андреев Ю.М., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Грецин С.Г. Оптические свойства нелинейного кристалла LiInS_2 // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 7. С. 647–648.
11. Vodopyanov K.L., Chazapis V. Extra-wide tuning range optical parametric generator // Opt. Commun. 1997. V. 135. P. 98–102.
12. Андреев Ю.М., Березная С.А., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Кабанов М.В. GaSe:In – перспективный материал для нелинейной оптики // II Межд. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды». Томск: ИОМ СО РАН, 2000. С. 56–57.
13. Andreev Yu.M., Badikov V.V., Geiko P.P., Geiko L.G., Panyutin V.V., Shevyrdyaeva G.S. New nonlinear AgGaS_4 , $\text{AgGaGe}_5\text{S}_{12}$, $\text{AgGaGe}_{1,5}\text{S}_5$, $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$ and HgGa_2S_4 , $\text{Cd}_{0,35}\text{Hg}_{0,65}\text{Ga}_2\text{S}_4$ crystals // Proc. of 5-th Korea-Russia Int. Symp. on Science and Technology. Tomsk: TPU, 2001. P. 290–294.
14. Isaenko L., Vasilieva I., Yelissejev A., Labanov S., Malakhov V., Dovitova L., Zondy J.J., Kavun I. Growth and characterization of LiInS_2 single crystals // J. Cryst. Growth. 2000. V. 218. P. 313–322.
15. Karapuzikov A.I., Malov A.V., Sherstov I.V. Tunable TEA CO_2 for long range DIAL lidar // Infrared Phys. Technol. 2000. V. 41. № 2. P. 77–85.
16. Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Воеводин В.Г., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Иващенко М.В., Карпузиков А.И., Шерстов И.В. Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине волны 9,55 мкм // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 12. С. 1075–1078.