

И. Чу<sup>1</sup>, Ж.-Х. Кан<sup>1</sup>, Т.-Дж. Ванг<sup>1</sup>, Ю.М. Андреев<sup>2</sup>,  
Г.В. Ланский<sup>2</sup>, А.Н. Морозов<sup>3</sup>, С.Ю. Саркисов<sup>2</sup>

## Генераторы второй гармоники на основе кристаллов твердых растворов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ для $\text{CO}_2$ -лидаров

<sup>1</sup>Джилинский университет, г. Чангчунь, КНР

<sup>2</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН,

<sup>3</sup>ОСП «СФТИ ТГУ», г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 29.08.2007 г.

Исследованы условия синхронизма, лучевая стойкость, нелинейные свойства и теплопроводность нелинейных кристаллов твердых растворов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  с отношением смещения  $x \leq 0,4$ . Проведены исследование генераторов второй гармоники перестраиваемых  $\text{CO}_2$ -лазеров на основе кристаллов твердых растворов  $\text{GaSe}_{0,867}\text{S}_{0,133}$ ,  $\text{GaSe}_{0,71}\text{S}_{0,29}$ ,  $\text{GaSe}_{0,6}\text{S}_{0,4}$  и натурные измерения содержания  $\text{CO}$  в атмосфере с их использованием в составе ТТ-лидаров дифференциального поглощения.

### Введение

Решение задачи оперативного контроля газового состава атмосферы является одной из актуальнейших проблем современности в связи с резким ухудшением экологической обстановки, приводящим к неблагоприятным воздействиям на человека и природу. Оптические методы измерений и реализующая их аппаратура, основанная на использовании лазерных источников излучения, широко используются для решения этой задачи. В силу наибольшего сечения взаимодействия оптического излучения с газовыми компонентами атмосферы и простоты соответствующей аппаратуры среди оптических методов явное преимущество имеет метод дифференциального поглощения, что подтверждают и практические результаты.

Контроль уровня концентраций малых газовых компонентов в масштабе реального времени производится в реальной атмосфере в основном с помощью дифференциальных лидаров-газоанализаторов различного типа. Большая часть из них является так называемыми трассовыми измерителями, определяющими усредненные по трассам значения концентраций газов и работающими с использованием зеркальных отражателей или топографических объектов [Topographical Targets (ТТ)] в качестве отражателей (ТТ-лидары) в пределах среднего ИК-диапазона. В этом диапазоне имеются интенсивные разрешенные спектральные структуры и изолированные линии поглощения практически всех газовых компонентов атмосферы, пригодные для проведения измерений [1, 2].

Содержание угарного газа ( $\text{CO}$ ) является объектом пристального внимания, поскольку он относится к числу самых распространенных и токсичных газов атмосферы, содержание которого постоянно пополняется за счет выбросов автотранспорта, про-

мышленных предприятий и естественных выбросов. Для обеспечения высокой, на уровне единиц — десятков  $\mu\text{ppb}$ , точности трассовых измерений при работе на линиях основной полосы излучения  $\text{CO}$  с центром в районе 4,7  $\mu\text{м}$  хорошо себя зарекомендовало применение генераторов второй гармоники (ГВГ) 9- $\mu\text{м}$  полосы излучения перестраиваемых  $\text{CO}_2$ -лазеров низкого давления.

Эти эффективные, надежные и доступные лазеры имеют узкие, порядка  $2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ , ширины линий излучения, отстоящие друг от друга на большое ( $1,5\text{--}2,0 \text{ см}^{-1}$ ) расстояние, спектральное положение которых известно с чрезвычайно высокой точностью. Такие спектральные параметры линий излучения позволяют обойтись без использования сложных оптических систем их формирования, по крайней мере при проведении измерений в условиях приземной атмосферы, и обеспечить управляемый компьютером выбор необходимых линий излучения с помощью простых механических систем на основе шаговых двигателей [3–5]. Энергетических параметров удвоенного по частоте излучения импульсно-периодических  $\text{CO}_2$ -лазеров низкого давления оказывается достаточно для определения надфоновых концентраций  $\text{CO}$ , в том числе и при работе по топографическим объектам, удаленным на расстояние до 100 м [5].

Однако высокие технические и эксплуатационные характеристики  $\text{CO}_2$ -лазеров и высокие потенциальные возможности метода дифференциального поглощения, поддержанные практически идеальным совпадением линий излучения второй гармоники и самых интенсивных линий поглощения [5], не соответствуют распространенности  $\text{CO}_2$ -лидаров с удвоителями частоты для контроля содержания  $\text{CO}$  в атмосфере.

Одной из основных причин такого положения дел являются эксплуатационные недостатки используемых нелинейных кристаллов в качестве генераторов

второй гармоники. Кристаллы  $\text{CdGeAs}_2$  работают лишь при криогенных температурах для уменьшения поглощения свободными носителями зарядов до приемлемого уровня [3]. Кристаллы  $\text{ZnGeP}_2$  требуют угловой настройки на направление синхронизма для всего диапазона генерации в широких пределах  $\pm 45^\circ$ , что вызывает необходимость постоянной подстройки оптического тракта лидаров во время проведения измерений. При этом удвоение частоты линий 10-мкм полосы излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров, необходимое для практически всегда имеющейся потребности расширения номенклатуры контролируемых газов, возможно в них лишь при нагреве до 200–300 °C [6].

Кристаллы  $\text{CdGeAs}_2$  характеризуются высокими, порядка  $1 \text{ см}^{-1}$  и выше, оптическими потерями на длинах волн второй гармоники, а  $\text{ZnGeP}_2$  тем же уровнем потерь на длинах волн фундаментальной полосы излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров, ограничивая эффективность преобразования частот. Оба кристалла непрозрачны на длинах волн лазеров видимого диапазона, что не позволяет использовать их для начальной настройки оптических трактов лидаров и подстройки в процессе измерений. Другие типы нелинейных кристаллов имеют низкие технические и/или эксплуатационные характеристики и не пригодны для работы в составе ТТ-лидаров в рутинном режиме [6].

В данной статье проведены сравнительный анализ возможностей и апробация использования в составе ТТ-лидара дифференциального поглощения в качестве генераторов второй гармоники  $\text{CO}_2$ -лазеров широко используемых нелинейных кристаллов  $\text{GaSe}$  и  $\text{AgGaS}_2$ , малоиспользуемых и новых нелинейных кристаллов  $\text{LiInSe}_2$ ,  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ , а также нелинейных кристаллов твердых растворов  $\text{AgGaGe}_x\text{S}_{2(1+x)}$ , отношение смещения  $x = 1$ ;  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ,  $x = 0,11$ , и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $x = 0,133, 0,29$  и  $0,4$ . С использованием ГВГ на основе  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  проведены натурные измерения содержания  $\text{CO}$  в атмосфере.

## 1. Экспериментальное исследование генераторов второй гармоники

В качестве источников накачки нелинейных кристаллов использованы два типа перестраиваемых с помощью дифракционных решеток  $\text{CO}_2$ -лазеров низкого давления собственного изготовления, параметры которых оптимизированы для проведения трассовых измерений с использованием зеркальных отражателей и топографических объектов в качестве отражателей соответственно.

Первый лазер работает на смеси  $\text{Xe}:\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:2,5:2,5:17,5$  с общим давлением 20 торр в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов до 600 Гц. Высокостабилизированный обтюратор, с вариациями частоты модуляции в пределах  $\leq 0,5$  Гц, установленный в фокусе внутрезонаторной линзовой системы, позволяет получить импульсы излучения с длительностью лидирующих пиков  $\sim 120$  нс и пиковой мощностью 0,1–1 кВт на различных линиях излучения. При этом в азотном «хвосте» импульса длительностью 5–6 мкс содержится около половины общей энергии импульса [7].

Второй лазер, имея пассивную механическую, температурную, магнитоотрицательную и пьезоэлектрическую стабилизацию длины резонатора, работает на смеси  $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:1:6$  с рабочим давлением 15 торр со средней выходной мощностью до 5 Вт в  $\text{TEM}_{00}$ -режиме. Тот же обтюратор при внerezонаторном использовании позволяет получить высокостабилизированное по несущей частоте квазисинусоидальное излучение и использовать селективные нановольтметры Unipan 237 (Польша) для высокочастотных измерений электрических сигналов [8].

Выбор линий излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров осуществляется с помощью управляемого компьютером позиционирующего устройства RCA100, Zolix Instruments Co., Ltd, КНР, с угловой ошибкой позиционирования  $\pm 4,5''$ , позволяющей обеспечить настройку на желаемые линии генерации и максимизировать выходные энергетические параметры лазеров.

Генератор второй гармоники собран по традиционной оптической схеме. Подстройка нелинейного кристалла на направление синхронизма осуществляется также с помощью позиционирующего устройства RCA100, что позволило снизить общую ошибку определения углов синхронизма до приемлемого уровня  $\pm 10'$ .

Для определения спектральных характеристик генераторов второй гармоники и проведения лидарных измерений выбор линий излучения производился с помощью управляемого компьютером УФ-ДИК-монокроматора SBP300, Zolix Instruments Co., Ltd, КНР, с решеткой 66 штр./мм. Линза из  $\text{ZnSe}$  с фокусным расстоянием 100 мм использована для фокусировки пучков накачки в кристаллы, установленные в печи с контролируемой температурой в пределах от комнатной до 300 °C с точностью  $\sim 1$  °C. Печь использована для определения температурной дисперсии условий синхронизма.

Импульсы излучения регистрировались с помощью охлаждаемого жидким азотом КРТ-фоторезистора с чувствительной площадью размером 0,5×0,5 мм и постоянной времени  $\sim 8$  нс и пироэлектрическим детектором PCI-L-3, Vigo System S. A. (Польша): область спектральной чувствительности 2–12 мкм, размер чувствительной площадкой 1×1 мм, постоянная времени  $< 1$  нс. Временная форма зарегистрированных импульсов анализировалась с помощью цифрового двухканального осциллографа TDS3052, Tektronix Inc., с полосой пропускания 500 МГц и постоянной времени 1,3 нс. Энергия импульсов измерялась калиброванным пироэлектрическим детектором.

В качестве ГВГ использованы элементы миллиметровых размеров из кристаллов  $\text{GaSe}$ ,  $\text{LiInSe}_2$ ,  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{AgGaS}_2$  и твердых растворов нелинейных кристаллов  $\text{AgGaGe}_x\text{S}_{2(1+x)}$ ,  $x = 1$ ,  $\text{Hg}_{0,79}\text{Cd}_{0,11}\text{Ga}_2\text{S}_4$  ( $\text{HgGa}_2\text{S}_4 : \text{CdGa}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ ,  $x = 0,11$ ),  $\text{GaSe}_{0,867}\text{S}_{0,133}$ ,  $\text{GaSe}_{0,71}\text{S}_{0,29}$ ,  $\text{GaSe}_{0,6}\text{S}_{0,4}$  ( $\text{GaSe}:\text{GaS} \rightarrow \text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $x = 0,133, 0,29$  и  $0,4$ ).

В химическом составе выращенных и использованных кристаллов твердых растворов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ ,  $x = 0,133 \div 0,4$ , определенном методом электронной

эмиссионной спектроскопии с помощью электронно-эмиссионного микроскопа JEO 1430 (Япония), отмечено ~1%-е снижение содержания  $S$  по отношению к составу ростовой заправки и такого же уровня вариации ее содержания в объеме кристаллов. При  $x \leq 0,4$  кристаллы сохраняют нецентросимметричную точечную группу симметрии  $\bar{6}2m$  и  $\epsilon$ -структуру (определены Transparency Electron Microscopy (TEM) и Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) методами), трансформируясь при  $x > 0,4$  в непригодные центросимметричные или смешанные варианты структуры. Коротковолновая граница спектра прозрачности кристаллов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  смещается с длины волны 0,62 мкм при  $x = 0$  до длины волны 0,52 мкм при увеличении  $x$  до 0,4. Семейство диаграмм зависимости нанотвердости как функций веса индентора и степени легирования, а также отношения смещения подтвердили, что при  $x > 0,4$  определенно приостанавливается рост нанотвердости и происходит изменение структуры смешанных кристаллов.

Образцы всех кристаллов изготовлены с ориентацией для ГВГ 9-мкм полосы излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров по I типу трехчастотных взаимодействий, кроме слоистых кристаллов GaSe и  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ , изготовленных методом отслоения. Их оптическая ось направлена ортогонально слоям роста. Все кристаллы характеризуются коэффициентом оптических потерь в области максимальной прозрачности в пределах  $\alpha \leq 0,05 \text{ см}^{-1}$ , что определено калориметрическим методом измерения по времени установления стационарной температуры вакуумированных кристаллов под действием излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера достаточно высокой (ваттного уровня) мощности [9]. С помощью спектрофотометра Shimadzu UV 3101PC (рабочий диапазон 0,3–3,2 мкм) установлено также, что спектр прозрачности исследованных кристаллов начинается с длин волн 0,35–0,62 мкм по 10%-му уровню.

Влиянием оптических потерь на эффективность ГВГ в образцах нелинейных кристаллов такого оптического качества и толщиной 2–3 мм можно пренебречь, все они позволяют использовать излучение He–Ne с длиной волны 0,63 мкм и полупроводниковых лазеров около 0,7 мкм для настройки оптического тракта лидаров. Исключение составляет лишь кристалл  $\text{LiInSe}_2$ , характеризующийся существенным коэффициентом оптических потерь  $(0,5 \pm 0,05) \text{ см}^{-1}$  на длинах волн 9-мкм полосы излучения  $\text{CO}_2$ -лазера, снижающим эффективность генерации второй гармоники, и непрозрачностью на длинах волн 10-мкм полосы излучения, что, в совокупности, делает его не привлекательным для применений в составе  $\text{CO}_2$ -лидаров.

Известно, что эффективность процессов параметрического преобразования частоты в оптически качественных нелинейных кристаллах с подходящим спектром прозрачности определяется, прежде всего, нелинейными оптическими и тепловыми свойствами, а также лучевой стойкостью. Исследование лучевой стойкости кристаллов  $\text{Hg}_{0,89}\text{Cd}_{0,11}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ,  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$ ,  $\text{AgGaGeS}_4$ ,  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$  и GaSe по методике, изложенной в работе [8], показало, что ее значения соотносятся

как 1:1,1:0,83:0,84:0,88:0,43 для длины волны 9,6 мкм. При этом соотношение значений коэффициента качества  $M = d^2/n^3 = 1:0,97:0,06:0,08:0,11:1,28$ , где  $d$  – коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка, а  $n$  – среднее значение показателя преломления кристаллов на длинах волн взаимодействующих излучений.

При определении коэффициента качества значения коэффициента нелинейной восприимчивости второго порядка кристаллов было принято равным широко используемым значениям [10], а для кристалла твердого раствора  $\text{Hg}_{0,89}\text{Cd}_{0,11}\text{Ga}_2\text{S}_4$   $M = 111 \text{ пм}^2/\text{В}$  рассчитано методом средневзвешенного квадрата с использованием данных по исходным кристаллам [11]. Для кристаллов GaSe, имеющих большой разброс значений коэффициента нелинейной восприимчивости [10], принято значение  $d_{22} = 54 \text{ пм}^2/\text{В}$ .

Можно предположить, что при доработке ростовой технологии лидирующее положение в очередности наиболее перспективных займут кристаллы твердых растворов  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ . При замене атомов ртути на более легкие атомы кадмия должна увеличиваться теплопроводность, а значит, и лучевая стойкость при практически идентичных нелинейных свойствах исходных кристаллов  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{CdGa}_2\text{S}_4$  [11].

В свежизготовленных образцах GaSe оптические пробы чаще всего наблюдались в объеме кристаллов, а не на их входной поверхности. При этом объемная лучевая стойкость была в 1,3–3 раза ниже поверхностной лучевой стойкости. Внутренние пробы в выращенных кристаллах  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  исчезли, скорее всего, из-за исчезновения микрополостей в их слоистой структуре. Лучевая стойкость неполированных поверхностей образцов кристаллов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  при  $x \geq 0,133$ , изготовленных методом отслоения, оказалась почти в 2 раза выше по отношению к стойкости чистых кристаллов GaSe и близкой к лучевой стойкости кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$ , являющихся так называемым «стандартом нелинейных кристаллов среднего ИК-диапазона» [12]. Лучевая стойкость не увеличивалась с ростом отношения смещения  $x$ .

Отметим, что эффективность преобразования частот прямо пропорциональна значению  $M$  [10], а предельная эффективность преобразования частот – произведению лучевой стойкости на коэффициент качества в предположении идентичности тепловых свойств рассматриваемых кристаллов. Из расчета значений коэффициента качества с учетом полученных данных о лучевой стойкости и больших оптических потерь в кристаллах  $\text{LiInSe}_2$  следует, что рассматриваемые кристаллы, в порядке привлекательности для применения в ТТ-лидарах, располагаются в следующей очередности:

$$\text{HgGa}_2\text{S}_4 : \text{Hg}_{0,89}\text{Cd}_{0,11}\text{Ga}_2\text{S}_4 : \text{GaSe}_{1-x}\text{S} : \text{AgGaS}_2 = \\ = 1,07 : 1 : 0,55 : 0,03.$$

Все они являются одноосными кристаллами. Очевидно, что кристаллы  $\text{AgGaS}_2$  выпадают из числа перспективных для лидарных применений.

Теплопроводность является следующим важным параметром нелинейных кристаллов, определяющим значение предельной эффективности преобразования

**Теплопроводность нелинейных кристаллов**

Кристалл		$Cd_{0,11}Hg_{0,89}Ga_2S_4$	$HgGa_2S_4$	GaSe	$GaSe_{1-x}S_x$	$AgGaS_2$	$AgGaGeS_4$	$LiInSe_2$
Теплопроводность, Вт/(см·К)	$\parallel C$ $\perp C$	$0,057 \pm 0,009$	$0,039 \pm 0,004$	$0,162$ $0,020$	$0,162 \pm 0,1$ $0,086 \pm 0,03$	$0,009 \pm 0,001$	$0,014 \pm 0,002$	$0,014$ $0,015$

частоты и место кристаллов в прикладных устройствах. Чем ниже теплопроводность, тем при меньших значениях интенсивности накачки в кристалле образуется тепловая линза, приводящая к разрушению выходной поверхности. Результаты измерений теплопроводности параллельно ( $\parallel C$ ) и перпендикулярно ( $\perp C$ ) оптической оси, проведенных с помощью измерителя теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400 по тщательно откорректированной методике с погрешностью не хуже  $\pm 15\%$  [13], представлены в таблице.

Видно, что максимальной теплопроводностью среди исследуемых кристаллов обладают кристаллы GaSe и  $GaSe_{1-x}S_x$ , превосходя остальные в 5–10 раз и более и уступая из известных кристаллов примерно в два раза лишь кристаллам  $ZnGeP_2$  ( $0,365$  Вт/(см·К)) [10]. Заметных изменений теплопроводности вдоль слоев роста кристаллов  $GaSe_{1-x}S_x$  с ростом  $x$  до 0,4 не установлено, а ортогонально им она возрастает четырехкратно.

Отмеченное выше сохранение уровня лучевой стойкости кристаллов  $GaSe_{1-x}S_x$  при вариациях  $x$  можно объяснить этими особенностями изменения теплопроводности. При неизменной теплопроводности вдоль слоев роста и наличии малого градиента интенсивности пучка накачки ортогонально слоям роста в оптически качественных кристаллах, а значит, и малого градиента температуры вдоль направления распространения пучка, важными оказываются лишь теплопроводность и диффузия тепла в плоскости слоев роста к периферийной боковой части кристаллов. Из данных о теплопроводности также следует, что по потенциальной и особенно по предельной эффективности ГВГ двухосные нелинейные кристаллы  $LiInSe_2$  и  $AgGaGeS_4$  не представляют интереса для применения в ТТ-лидарах.

Таким образом, учитывая улучшение лучевой стойкости кристаллов твердых растворов  $GaSe_{1-x}S_x$  по отношению к чистым кристаллам GaSe, сохранение и даже некоторое увеличение теплопроводности, меньший уровень оптических потерь ( $0,1$  см<sup>-1</sup> против  $0,57$ – $1,0$  см<sup>-1</sup>) и меньшие значения показателей преломления на длинах волн  $CO_2$ -лазеров по отношению к кристаллам  $ZnGeP_2$  примерно на 10%, можно заключить, что они способны претендовать на лидирующее положение в списке наиболее перспективных кристаллов среднего ИК-диапазона. Окончательный вывод об их месте может быть сделан после изучения нелинейных свойств и условий фазового синхронизма, определяющих значение эффективности нелинейной восприимчивости.

Отметим, что улучшение нелинейных оптических свойств кристаллов GaSe путем легирования серой и индием позволило получить ~80%-е увеличение эффективности генерации второй гармоники в легированных кристаллах в сравнении с чистыми кристаллами GaSe [4,5]. При этом 8-кратное увеличение

твердости и снижение спайности слоев сделали трудноосуществимым расслоение по слоям роста и улучшили эксплуатационные характеристики рабочих элементов вне лабораторных условий, а также позволили проводить их механическую обработку, в том числе и полировку. Таким образом, стало возможным изготовление образцов кристаллов любой ориентации.

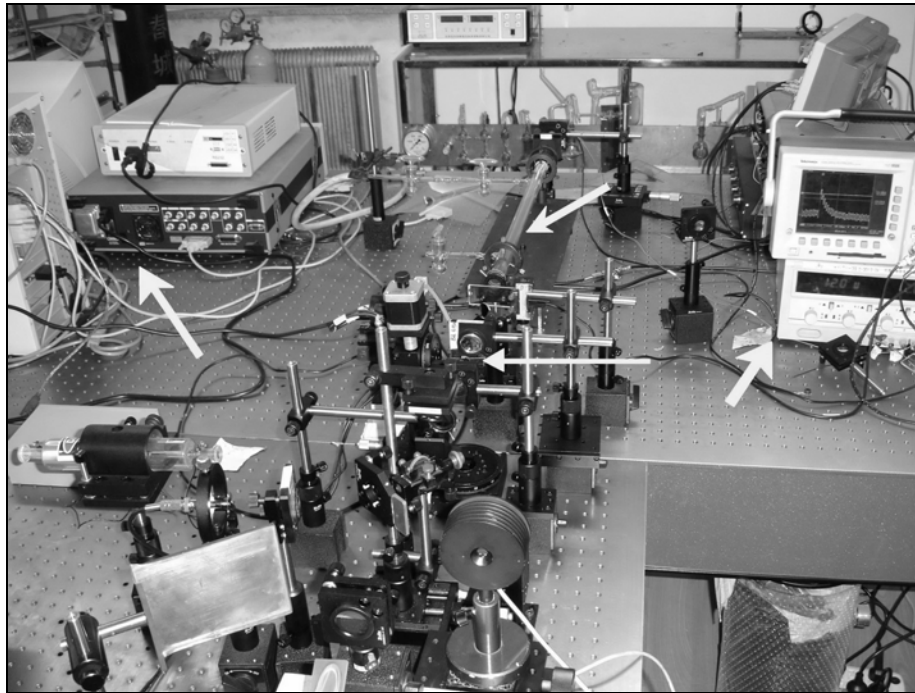
Сравнение результатов экспериментального измерения скорости изменения углов синхронизма при ГВГ  $CO_2$ -лазеров в кристаллах  $GaSe_{1-x}S_x$  с ростом  $x$  показало, что оно происходит почти в 3 раза слабее, чем это следует из результатов модельных оценок с использованием данных о дисперсионных свойствах кристаллов GaSe [9] и GaS [14]. Однако для чистых кристаллов соответствие экспериментальных результатов и результатов оценок более чем хорошее. Это говорит о корректности имеющихся данных о дисперсионных свойствах кристаллов GaSe и их некорректности для кристаллов GaS.

Сравнение эффективности ГВГ 9-мкм полосы излучения  $CO_2$ -лазеров и результатов модельных оценок нелинейных коэффициентов по методике [15] показало, что хорошее соответствие получается в предположении того, что с ростом отношения смещения  $x$  коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка кристаллов GaSe принимает свое истинное значение порядка  $70$ – $75$  пм<sup>2</sup>/В, не маскированное дефектами спайности. Тогда ~40%-е падение значения коэффициента нелинейной восприимчивости, обусловленное заменой 40% атомов селена на атомы серы ( $x = 0,4$ ), практически компенсируется 30–40%-м ростом коэффициента нелинейной восприимчивости второго порядка GaSe.

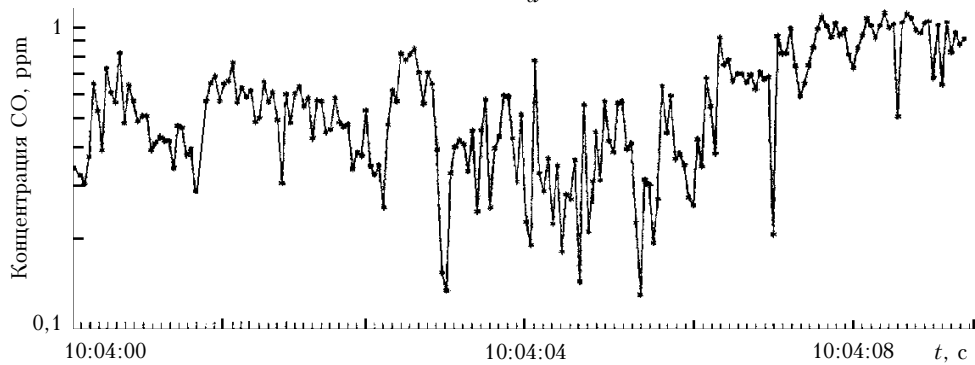
Можно предположить, что качественная полировка кристаллов  $GaSe_{1-x}S_x$  может привести к существенному росту их лучевой стойкости и дополнительному росту эффективности ГВГ, всегда отмечающейся у других кристаллов. В любом случае при приемлемых для внелабораторного использования механических свойствах и спектре прозрачности, практически идентичном спектру конкурирующих кристаллов  $HgGa_2S_4$  и  $Hg_{1-x}Cd_xGa_2S_4$  [16], кристаллы  $GaSe_{1-x}S_x$  имеют огромное преимущество по отношению к ним. Оно заключается в простоте технологии выращивания, большом выходе качественных кристаллов и, как следствие, меньшей стоимости (в несколько раз). Они позволяют использовать лазеры видимого диапазона для настройки оптических трактов преобразователей частоты на их основе и устройств прикладной оптики, оснащенных ими в процессе работы.

## 2. Применение кристаллов в составе ТТ-лидара

Генераторы второй гармоники  $CO_2$ -лазеров первого и второго типа были апробированы в составе



*a*



*б*

Рис. 1. Действующий макет лабораторного ТТ-лидара. Стрелками указаны: узел ГВГ в центре, кювета с газом в центре вверху, цифровой монохроматор и электроника соответственно слева и справа вверху (*a*); пример результатов кратковременных натуральных измерений CO в атмосфере (*б*)

ТТ-лидара дифференциального поглощения для контроля содержания угарного газа в атмосфере. Действующий макет ТТ-лидара был сначала испытан в лабораторных условиях (рис. 1, *a*), где показал свою работоспособность в кюветных измерениях [17] с использованием импульсно-периодического лазера с внутрирезонаторной модуляцией излучения [7], а затем был собран в передвижном фургоне с использованием лазера с внерезонаторной квазисинусоидальной модуляцией.

Суточный ход содержания CO в атмосфере крупного промышленно центра проведен с использованием CO<sub>2</sub>-лазера с квазинепрерывной модуляцией добротности при длине измерительной трассы 1 км и зеркального отражателя в режиме полного перехвата зондирующего пучка излучения по методике из [6]. Настройка всего оптического тракта осуществлялась с помощью гелий-неонового лазера мощностью 1 мВт.

Пример результатов измерений в масштабе реального времени показан на рис. 1, *б*. Ошибка измерений, определенная с помощью вносимой калибровочной кюветы с известным количеством детектируемого газа, в первых экспериментах не превысила  $\pm 4$  ppb · км. Рабочие образцы кристаллов твердых растворов GaSe<sub>0,867</sub>S<sub>0,133</sub>, GaSe<sub>0,71</sub>S<sub>0,29</sub> и GaSe<sub>0,6</sub>S<sub>0,4</sub> не показали признаков разрушения после многочисленных транспортировок лидаров и недельных циклов испытаний в работе в полевых условиях, краткосрочно прерываемых отладкой аппаратуры.

### Заключение

Впервые проведено исследование физических свойств нелинейных кристаллов твердых растворов, полученных по схеме GaSe:GaS  $\rightarrow$  GaSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>,  $0,133 \leq x \leq 0,4$ , определяющих эффективность параметрического преобразования частот, а также техни-

ческие и эксплуатационные характеристики генераторов второй гармоники на их основе. Генераторы второй гармоники апробированы в составе мобильных трассовых измерителей угарного газа атмосферы.

Увеличение нанотвердости кристаллов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  до 8 раз при увеличении отношения смещения до  $x = 0,4$ , сдвиг коротковолнового края поглощения с 0,62 до 0,52 мкм, увеличение коэффициента нелинейной восприимчивости до 70–75 пм/В, лучевой стойкости до уровня лучевой стойкости кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  и теплопроводности ортогонально слоям роста в 4 раза обеспечили сохранение эффективности генерации частоты второй гармоники  $\text{CO}_2$ -лазеров в  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $0,133 \leq x \leq 0,4$ ) по отношению к чистым слоистым кристаллам  $\text{GaSe}$ , при росте отношения смещения  $x$ , а также значительное превосходство по эксплуатационным характеристикам. Стали возможными механическая обработка кристаллов: изготовление образцов требуемой ориентации и полировка, а также применение в составе мобильных лидарных систем.

Установлена конкурентоспособность по эффективности генерации второй гармоники по отношению к другим известным нелинейным кристаллам среднего ИК-диапазона:  $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaGeS}_4$ ,  $\text{LiInSe}_2$ ,  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  и  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ . Преимуществом этих кристаллов по отношению к кристаллам  $\text{ZnGeP}_2$  являются: возможность использования лазеров видимого диапазона спектра для настройки как генераторов второй гармоники, так и всего оптического тракта лидаров в процессе эксплуатации, а также низкая коммерческая стоимость и доступность. Такое положение делает актуальным проведение дополнительных исследований по доопределению условий фазосогласования как функции отношения смещения, зависимости лучевой стойкости от качества полировки рабочих поверхностей, сравнительных исследований эффективности генерации второй гармоники в идентичных экспериментальных условиях по отношению к широко используемым нелинейным кристаллам и долговременных эксплуатационных характеристик кристаллов твердых растворов.

Авторы Ю.М. Андреев и Г.В. Ланский благодарят за частичную финансовую поддержку данной работы Президиум СО РАН в рамках проекта 30.3.2 программы 30.3 СО РАН и РФФИ в рамках гранта № 07-02-92001-ННС\_а и 05-02-98005-р\_об, а Г.В. Ланский также Президиум СО РАН за персональную финансовую поддержку в рамках постановления № 465 от 21.12.2006 г.

1. *Laser monitoring of the atmosphere*. Topics in Applied Physics. V. 14 / Ed. E.D. Hinkley. Berlin; New York; Heidelberg: Springer-Verlag, 1976. 380 p.
2. *Laser remote gas analysis* / Ed. R.M. Measures. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: John Wiley & Sons, 1988. 546 p.

Y. Qu, Z.-H. Kang, T.-J. Wang, Yu.M. Andreev, G.V. Lanskii, A.N. Morozov, S.Yu. Sarkisov.  **$\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  second harmonic generators for  $\text{CO}_2$ -laser lidars.**

Phase matching conditions, damage threshold, nonlinear and thermal properties of solid solution crystals  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  with mixing ratio  $x \leq 0.4$  are studied. Tunable  $\text{CO}_2$  laser SHG with  $\text{GaSe}_{0.867}\text{S}_{0.33}$ ,  $\text{GaSe}_{0.71}\text{S}_{0.29}$  and  $\text{GaSe}_{0.6}\text{S}_{0.4}$  are studied and CO content in the atmosphere is measured with their use in TT differential absorption lidar.

Генераторы второй гармоники на основе кристаллов твердых растворов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  для  $\text{CO}_2$ -лидаров

3. Killinger D.K., Menyuk N., DeFeo W.E. Remote sensing of CO using frequency-doubled  $\text{CO}_2$  laser radiation // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 36. N 6. P. 402–405.
4. Андреев Ю.М., Зуев В.Е., Кабанов М.В., 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.
5. Андреев Ю.М., Васин И.Л., Гейко П.П., Долгий С.И., Зуев В.В., Зырянов О.Я., Романовский О.А., Смирнов С.В., Шубин С.Ф. Зондирование газовых компонент и метеорологических величин атмосферы методом дифференциального поглощения в среднем ИК-диапазоне // Результаты комплексных экспериментов «Вертикаль-86» и «Вертикаль-87». ТНЦ СО РАН. Томск, 1989. 103 с.
6. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Горбеев В.А., Ланская О.Г., Петухов В.О., Солдаткин Н.П., Тихомиров А.А. Лидарные системы и их оптико-электронные элементы. Томск: ИОА СО РАН, 2004. 525 с.
7. Wang T.-J., Gao J.-Y., He Q.-Y., Ma T., Jiang Y., Kang Z.-H. Analysis of the dynamics of a mechanical Q-switched  $\text{CO}_2$  laser: six-temperature model // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P073102.
8. Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Воеводин В.Г., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Иващенко М.В., Карпузинов А.И., Шерстов И.В. Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине волны 9,55 мкм // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 12. С. 1075–1078.
9. Barnes N.P., Eckhard R.C., Gettemy D.J., Edgett L.B. Absorption coefficients and the temperature variation of the refractive index difference of nonlinear optical crystals // IEEE J. Quantum Electron. 1979. V. QE-15. N 10. P. 1074–1076.
10. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Springer-Verlag, 1999. 413 p.
11. Takaoka E., Kato K. Tunable IR generation in  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  // OSA Tech. Digest. CLEO '98. 1998. Washington. DC. Paper CFH7. P. 253–254.
12. Schunemann P. Nonlinear crystals provide high power for the mid-IR // Laser Focus World. 1999. N 4. P. 85–90.
13. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Кабанов М.В. Новые кристаллы для перестраиваемых по частоте лазеров // Автометрия. 2004. Т. 40. № 5. С. 119–133.
14. Аллахвердиев К.Р., Гулиев Р.И., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В. Исследование линейных и нелинейных оптических свойств кристаллов  $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$  // Квант. электрон. 1982. Т. 9. № 7. С. 1483–1485.
15. Samanta L.K., Ghosh D.K., Bhar G.C. Linear, nonlinear optical, and related properties of some mixed  $\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{-C}_2^{\text{VI}}$  chalcopyrites // Phys. Rev. 1987. V. 35. N 9. P. 4519–4521.
16. Wang T.-J., He Q.-Y., Kang Z.-H., Zhang H.-Z., Jiang Y., Feng Z.-S., Gao J.-Y., Andreev Yu., Lanskii G., Atuchin V., Parasyuk O. Sellmeier equations for green, yellow and orange colored  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  crystals // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P181913.
17. Qu Y., Kang Z.-H., Wang T.-J., Jiang Y., Andreev Y.M., Gao J.-Y. The detection of carbon monoxide by the second harmonic generation of  $\text{CO}_2$  laser // Laser Phys. Lett. 2006. V. 4. N 3. P. 238–241.