

## Нелинейные кристаллы для параметрической генерации света в ближнем и среднем ИК диапазоне

*В. С. Айрапетян<sup>1</sup>, А. В. Макеев<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup> Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск, Российская Федерация  
\* e-mail: makeeffsan@yandex.ru

**Аннотация.** Представлен обзор и сравнительный анализ нелинейных оптических кристаллов с широким диапазоном прозрачности. Сделан вывод о возможности создания на их основе высокоэффективных параметрических генераторов света среднего и дальнего ИК диапазона для лидарных систем.

**Ключевые слова:** нелинейный кристалл, лидар, перестраиваемый генератор света, оксидные кристаллы, халькогенидные кристаллы, селенидные кристаллы

## Nonlinear crystals for parametric light generation in the near and middle IR range

*V. S. Ayrapetyan<sup>1</sup>, A. V. Makeev<sup>1\*</sup>*

<sup>1</sup> Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation  
\* e-mail: makeeffsan@yandex.ru

**Abstract.** A review and comparative analysis of nonlinear optical crystals with a wide transparency range is presented. The conclusion is made about the possibility of creating on their basis highly efficient parametric light generators in the middle and far infrared range for lidar systems.

**Keywords:** nonlinear crystal, lidar, tunable light generator, oxide crystals, chalcogenide crystals, selenide crystals

### *Введение*

Основным способом охвата ближнего и среднего ИК-диапазонов с плавной и дискретной перестройкой частоты является параметрический генератор света (ПГС).

Основными требованиями к нелинейным кристаллам (НК), используемыми для параметрического преобразования являются [1–3]:

- 1) широкий диапазон прозрачности от 1 до 10 мкм;
- 2) высокая лучевая стойкость к импульсному излучению (не менее 250 МВт/см<sup>2</sup>) и теплопроводность не хуже 2 Вт/(мК);
- 3) величина компонент тензора квадратичной нелинейной восприимчивости на уровне 10 пм/В;
- 4) возможность получения кристаллов требуемой геометрической формы;
- 5) стабильность свойств материала во внешней среде.

## *Обзор НК для параметрической генерации света в ближнем и среднем ИК диапазонах*

Группа оксидных кристаллов, таких как:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ ,  $\text{KTiOPo}_4$  (КТР),  $\text{KTiOAsO}_4$  обладают высокими значениями лучевой стойкости до  $0,2\text{--}0,25 \text{ ГВт/см}^2$  при накачке ( $\lambda_n$ ) на  $1,064 \text{ мкм}$  импульсом ( $t$ )  $10 \text{ нс}$  (GTR-КТР) [1, 9]. Однако диапазон прозрачности таких НК ограничивается  $4,5 \text{ мкм}$  [3–5], что не позволяет использовать их для охвата среднего ИК-диапазона. Для расширения длинноволновой границы перестройки возможно использование полупроводниковых кристаллов. Так, представителем класса сульфидов является кристалл тиогаллата серебра  $\text{AgGaS}_2$  (AGS). Этот одноосный отрицательный кристалл характеризуется диапазоном прозрачности от  $0,53$  до  $12 \text{ мкм}$ , обладает лучевой стойкостью  $200 \text{ МВт/см}^2$  на  $\lambda_n = 1,064 \text{ мкм}$ ,  $t = 10 \text{ нс}$ , теплопроводностью на уровне  $1,5 \text{ Вт/(мК)}$  в направлении, перпендикулярном оптической оси, и  $1,4 \text{ Вт/(мК)}$  в направлении, параллельном оптической оси [6]. Кристалл тиогаллата ртути  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  (HGS). HGS прозрачен в спектральном диапазоне от  $0,5$  до  $13 \text{ мкм}$ , в отличие от AGS лучевая стойкость составляет  $136 \text{ МВт/см}^2$  ( $\lambda_n = 1,064 \text{ мкм}$ ;  $t = 8 \text{ нс}$ ), однако теплопроводность в направлении, перпендикулярном оптической, оси составляет  $2,36 \text{ Вт/(мК)}$  и  $2,85 \text{ Вт/(мК)}$  в направлении, параллельном оптической оси [7]. Кристалл тиогаллата кадмия-ртути  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  представляет собой твердый раствор и прозрачен в спектральном диапазоне от  $0,45 \text{ мкм}$  до  $13 \text{ мкм}$ . Коэффициент эффективной нелинейности для реализации не критичного фазового синхронизма первого типа определяется компонентой тензора квадратичной нелинейности  $d_{36} = 22,9 \text{ пм/В}$ . Кристалл  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  прозрачен в рекордно широком спектральном диапазоне от  $1 \text{ мкм}$  до  $60 \text{ мкм}$  [9]. Однако, этот кристалл не получил широкого применения, так как обладает малым коэффициентом квадратичной нелинейности:  $1 \text{ пм/В}$ .

Кристалл тиогаллата лития  $\text{LiGaS}_2$  (LGS) обладает несколько меньшей прозрачностью в длинноволновой части спектра (от  $0,33$  до  $11,6 \text{ мкм}$ ) [8], лучевая стойкость  $240 \text{ МВт/см}^2$  ( $\lambda_n = 1,064 \text{ мкм}$ ;  $t = 10 \text{ нс}$ ). Другой литий содержащий кристалл  $\text{LiInS}_2$  (LIS) с диапазоном прозрачности от  $0,35$  до  $12 \text{ мкм}$  и нелинейным коэффициентом  $d_{31} = 8,3 \text{ пм/В}$  обладает рекордным значением лучевой стойкости  $1 \text{ ГВт/см}^2$  ( $\lambda_n = 1,064 \text{ мкм}$ ;  $t = 10 \text{ нс}$ ). Тиогаллат бария  $\text{BaGaS}_7$  (BGS) прозрачен в спектральном диапазоне от  $0,5$  до  $9,4 \text{ мкм}$ , порог лучевой стойкости  $264 \text{ МВт/см}^2$  ( $\lambda_n = 1,064 \text{ мкм}$ ;  $t = 14 \text{ нс}$ ). Технология выращивания HGS, LGS, BGS является очень сложной, их выпуск осуществляют только специализированные лаборатории, что ограничивает их широкое применение. В данном классе коммерчески доступным является только кристалл AGS.

Кристалл селеногаллата серебра  $\text{AgGaSe}_2$  (AGSE) относится к классу селенидов. Спектр пропускания от  $0,73$  до  $18 \text{ мкм}$  и коммерческая доступность делают возможным его применение для параметрической генерации в среднем ИК-диапазоне. Его порог оптического разрушения составляет  $350 \text{ МВт/см}^2$  на  $\lambda_n = 1,064 \text{ мкм}$ ,  $t = 10 \text{ нс}$  [9], теплопроводность  $1,1 \text{ Вт/(мК)}$  в направлении, перпендикулярном оптической оси, и  $1 \text{ Вт/(мК)}$  в направлении, параллельном оптиче-

ской оси, при температуре 293 К. В отличие от AGS AGSE обладает меньшим углом сноса ( $0,68^\circ$  против  $0.76^\circ$ , на  $\lambda=5,3$  мкм). Недостатком является невозможность накачки неодимовым лазером. Кристалл  $\text{AgGaSe}_x\text{S}_{2(1+x)}$  прозрачен в диапазоне от 0,45 до 14,5 мкм и обладает несколько более высокой нелинейностью  $d_{33}=18$  пм/В. [5] Кристалл арсенида галлия GaAs имеет коэффициент теплопроводности 55 Вт/(мК), и диапазон прозрачности от 1 до 15 мкм. Кристаллы GaP, InAs, InP, InSb. Такие структуры фактически являются аналогами кислородсодержащих РДС-кристаллов. Подобные структуры обладают широким диапазоном прозрачности от 1 до 18 мкм, высокой эффективной нелинейностью – порядка 60 пм/В, а также высокой теплопроводностью – порядка 46 Вт/(м·К). Высокая теплопроводность кристалла является важным условием для генерации в непрерывном и высокочастотном режимах. Из перечисленных в данном абзаце периодически поляризованных структур только GaP могут быть использованы в устройствах преобразования частоты с накачкой лазерами с длиной волны 1 мкм. Кристалл селеногаллата бария  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  (BGSe) прозрачен в диапазоне от 0,5 до 18 мкм, порог поверхностного пробоя 225,6 МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_n=1,053$  мкм;  $t=10$  нс.). Данный кристалл обладает низким коэффициентом теплопроводности 0,56 Вт/(мК). Среди бариевых галогенидов также синтезирован кристалл  $\text{BaGaGeSe}_6$  с диапазоном прозрачности от 0,58 до 12 мкм с порогом поверхностного разрушения 300 МВт/см<sup>2</sup> на  $\lambda_n=1,053$  мкм,  $t=17$  нс [8]. Селенид кадмия CdSe имеет очень широкий диапазон прозрачности от 0,71 до 24 мкм, относительно высокую нелинейность  $d_{31}=18$  пм/В, лучевая стойкость 60 МВт/см<sup>2</sup> на  $\lambda_n=10,6$  мкм,  $t=200$  нс, у данного кристалла высокая теплопроводность 6,9 Вт/(мК) в направлении, перпендикулярном оптической оси, и 6,2 Вт/(мК) в направлении, параллельном оптической оси, при температуре 293 К [7]. Данный кристалл является коммерчески доступным. Отрицательный одноосный слоистый полупроводниковый кристалл селенида галлия GaSe также обладает широким диапазоном прозрачности от 0,62 до 20 мкм, из-за особенности его строения кристалл сложно ориентировать. Ориентация возможна только в плоскости 001 [13]. Также кристалл обладает низкой лучевой стойкостью 30 МВт/см<sup>2</sup> на  $\lambda_n=1,064$  мкм,  $t=10$  нс [7]. Селенид цинка ZnSe обладает диапазоном прозрачности от 0,62 до 19 мкм, порог оптического разрушения очень низкий: 2–3 КВт/см<sup>2</sup>, что делает его мало пригодным для ПГС с высокой выходной энергией излучения. Литийсодержащий халькогенид  $\text{LiInSe}_2$  имеет диапазон прозрачности от 0,43 до 13 мкм. Нелинейность на уровне 12 пм/В для компонента тензора  $d_{31}$ , однако данный кристалл обладает высоким порогом оптического разрушения 500 МВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda_n=1,053$  мкм;  $t=10$  нс). Другим представителем литийсодержащих халькогенидов является  $\text{LiGaSe}_2$  кристалл характеризуется диапазоном прозрачности от 0,37 до 13,2 мкм. И меньшими чем у  $\text{LiInSe}_2$  нелинейно-оптическими свойствами ( $d_{31}=9,9$  пм/В).

Класс фосфидов наиболее ярко представляет фосфид германия цинка  $\text{ZnGeP}_2$  (ZGP). Данный кристалл распространен при параметрической генерации в среднем ИК-диапазоне, благодаря полному исследованию его свойств, обработке технологии выращивания и коммерческой доступности. Диапазон про-

зрачности лежит в области от 0,74 до 12 мкм [6]. Лучевая стойкость 60 МВт/см<sup>2</sup> на  $\lambda_n = 10,6$  мкм,  $t = 100$  нс, теплопроводность очень высокая 36 Вт/(мК) в направлении, перпендикулярном оптической оси, и 35 Вт/(мК) в направлении, параллельном оптической оси, при температуре 293 К [16], нелинейность высокая ( $d_{36} = 75$  пм/В на 9,6 мкм). Низкое пропускание ZGP в диапазоне до 2 мкм осложняет накачку ПГС широко используемыми для этой цели неодимовыми лазерами. Халькопирит фосфид кадмия кремния CdSiP<sub>2</sub> обладает еще более высокой нелинейностью ( $d_{31} = 84$  пм/В) теплопроводность составляет 13,6 Вт/мК [10]. Существенным недостатком является диапазон пропускания от 0,5 до 9 мкм, при этом эффективная область генерации ограничена 6 мкм в длинноволновой части [11].

## Результаты

Основные характеристики рассмотренных кристаллов систематизированы и представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики НК среднего и дальнего ИК-диапазона

Кристалл	Структура кристалла	Оптическая симметрия	Диапазон прозрачности (мкм)	Теплопроводность максимальная (Вт/(мК))	Оптическая нелинейность (пм/В)	Порог повреждений (МВт/см <sup>2</sup> )
AGS	Тетраго-нальная, 42m	Одноосный отрицательный	0,5–12	1,5	12,5	350
HGS	Тетраго-нальная, класс симметрии 4	Одноосный отрицательный	0,5–13	2,85	31,5	136
LGS	Ромби-ческая, 2v	Одноосный отрицательный	0,33–11,6	19	5	240
LIS	Ортором-бическая, mm2	Отрицательный двухосный	0,3–12	21	9,35	1000
BGS	Ромби-ческая, 2v	Одноосный отрицательный	0,5–9,4	16	6	286
AGSE	Тетраго-нальная, 42m	Отрицательный одноосный	0,73–18	1,1	33	350
AgGaSe <sub>x</sub> S <sub>2(1-x)</sub>	Тетраго-нальная	Отрицательный одноосный	0,9–17	1,3	26	340
BGSe	Моно-клонная C <sub>s</sub> m	Двухосный кристалл	0,5–18	0,56	14,2	225,6
BaGaGeSe <sub>6</sub>	Моно-клонная	Двухосный кристалл	0,58–12	15,7	24,3	300
CdSe	Гексаго-нальная, P6 <sub>3</sub> mc	Отрицательный одноосный	0,71–24	6,9	18	60
GaSe	Гексаго-нальная, 62m	Отрицательный одноосный	0,62–20	16,2	63	30
GaAs	Гексаго-нальная	Отрицательный одноосный	0,7–19	2,1	4,7	17
ZnSe	Кубическая	Отрицательный одноосный	0,62–19	5,7	26	0,002
LiInSe <sub>2</sub>	Гексаго-нальная, mm2	Отрицательный одноосный	0,43–13	19	12	500
LiGaSe <sub>2</sub>	Тетраго-нальная	Отрицательный одноосный	0,37–13,2	21,3	9,9	350

Кристалл	Структура кристалла	Оптическая симметрия	Диапазон прозрачности (мкм)	Теплопроводность максимальная (Вт/(мК))	Оптическая нелинейность (пм/В)	Порог поврежденный (МВт/см <sup>2</sup> )
ZGP	Тетраго-нальная, 42m	Одноосный положительный	0,74–12	36	75	60
CdSiP <sub>2</sub>	Группа I-42d	Отрицательный одноосный	0,5–9	13,6	84	120
GaP	Кубическая	Отрицательный одноосный	1,2–18	46	60	60
InAs	Гексаго-нальная	Отрицательный одноосный	0,9–18	46	28	45
InP	Кубическая, структура сфалерита	Отрицательный одноосный	1,3–18	46	18	57
InSb	Кубическая сингония	Отрицательный одноосный	1,2–18	46	10	54
Tl <sub>4</sub> HgI <sub>6</sub>	Нецентросимметричная	Отрицательный одноосный	0,8–60	5,4	1	12

Почти все рассмотренные кристаллы полностью перекрывают обозначенный диапазон 1–10 мкм. В связи с поставленной задачей достижения высоких энергетических характеристик наиболее важными характеристиками будут являться лучевая стойкость и коэффициент теплопроводности, характеристики НК по данным критериям представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Классификация кристаллов по эффективной нелинейности показана на рис. 3.

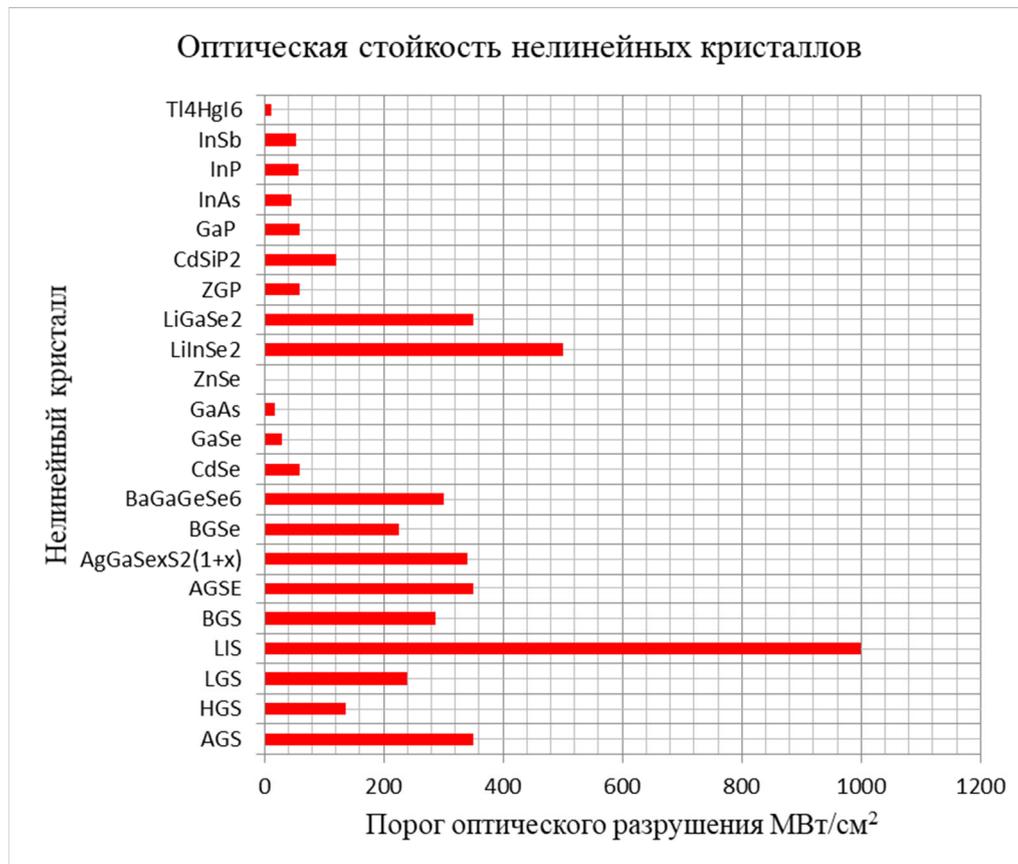


Рис. 1. Порог лучевой стойкости НК

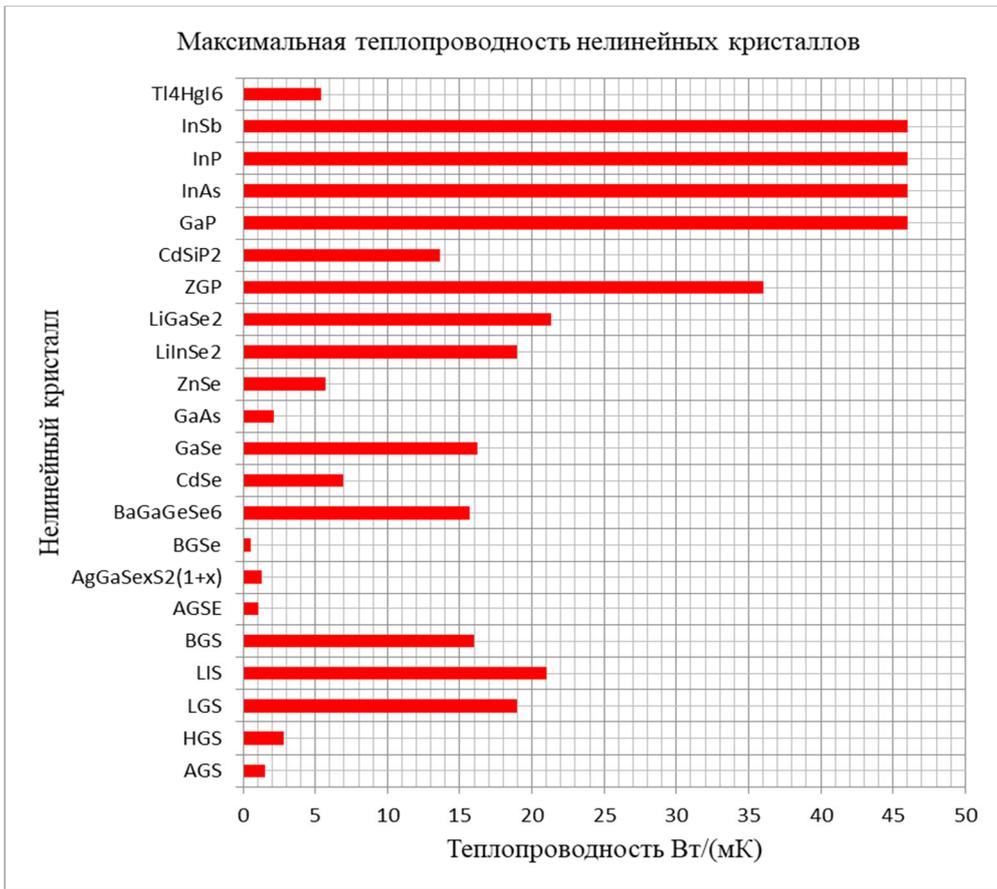


Рис. 2. Теплопроводность НК

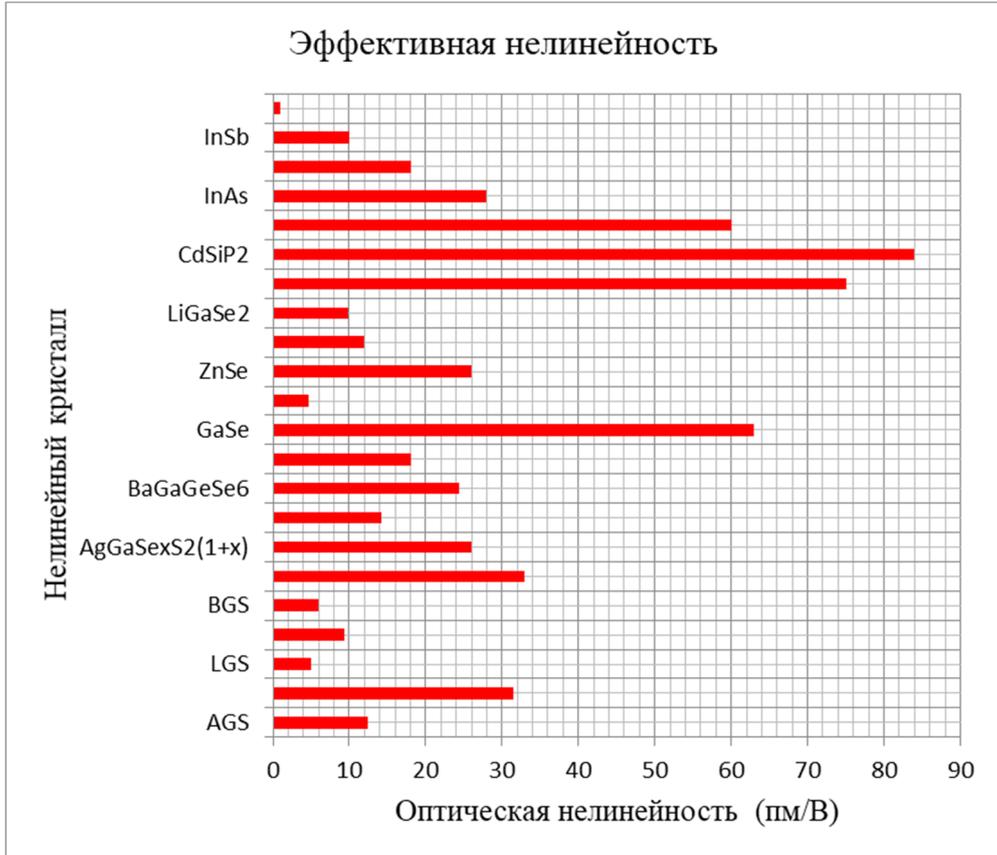


Рис. 3. Классификация НК по эффективной нелинейности

## *Заключение*

Таким образом, спектральные и физико-химические параметры вновь синтезированных нелинейно-оптических кристаллов позволяют разрабатывать высокоинтенсивные перестраиваемые по частоте источники света с узкой спектральной шириной излучения в ближнем и среднем ИК диапазонах длин электромагнитных волн.

## *Благодарности*

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №19-45-700003).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Айрапетян В. С., Маганакова Т. В. Обнаружение и измерение параметров наркотических веществ с помощью перестраиваемого ИК-лазера / Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2014. X Междунар. науч. конгр.: Междунар. науч. конф. «СибОптика-2014»: сб. материалов в 2 т. (Новосибирск, 8–18 апреля 2014 г.). Новосибирск: СГГА, 2014. – Т. 2. – С. 199–204.
2. Айрапетян В. С., Маганакова Т. В. Лазерное зондирование в задаче обнаружения и измерения параметров наркотических веществ // Вестник СГГА. – 2014. – Вып. 2 (26). – С. 40–46.
3. Айрапетян В. С., Маганакова Т. В. Расчет концентрации наркотических веществ методом дифференциального поглощения и рассеяния / Интерэкспо ГЕО-Сибирь-2015. XI Междунар. науч. конгр.: Междунар. науч. конф. «СибОптика-2015»: сб. материалов в 3 т. (Новосибирск, 13–25 апреля 2015 г.). – Новосибирск: СГУГиТ, 2015. – Т. 1. – С. 141–147.
4. Webber, M.E.; Pushkarsky, M.; Patel, C.K.N. Optical detection of chemical warfare agents and toxic industrial chemicals: Simulation. *J. Appl. Phys.* 2005, 97, 113101.
5. Boyko, A.A.; Marchev, G.M.; Petrov, V.; Pasiskevicius, V.; Kolker, D.B.; Zukauskas, A.; Kostyukova, N.Y. Intracavity-pumped, cascaded AgGaSe<sub>2</sub> optical parametric oscillator tunable from 5.8 to 18  $\mu\text{m}$ . *Opt. Express* 2015, 23, 33460–33465.
6. Vodopyanov, K.L.; Ganikhanov, F.; Maffettone, J.P.; Zwieback, I.; Ruderman, W. ZnGeP<sub>2</sub> optical parametric oscillator with 3.8–12.4  $\mu\text{m}$  tunability. *Opt. Lett.* 2000, 25, 841–843.
7. Chen, Y.; Liu, G.Y.; Yang, C.; Yao, B.Q.; Wang, R.X.; Mi, S.Y.; Yang, K.; Dai, T.Y.; Duan, X.M.; Ju, Y.L. 1 W, 10.1  $\mu\text{m}$ , CdSe optical parametric oscillator with continuous-wave seed injection. *Opt. Lett.* 2020, 45, 2119–2122.
8. Zhao, B.R.; Chen, Y.; Yao, B.Q.; Yao, J.Y.; Guo, Y.W.; Wang, R.X.; Dai, T.Y.; Duan, X.M. High-efficiency, tunable 8-9  $\mu\text{m}$  BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped at 2.1  $\mu\text{m}$ . *Opt. Mater. Express* 2018, 8, 3332–3337.
9. Mackanos M. A. W., Simanovskii D., Joos K. M., Schwettman H. A., Jansen E. D. Mid infrared optical parametric oscillator (OPO) as a viable alternative to tissue ablation with the free electron laser (FEL) // *Lasers Surg. Med.* 2007. Vol. 39. P. 230–236.
10. Bigotta S., Stoppler G., Schoner J., Schellhorn M., Eichhorn M. Novel non-planar ring cavity for enhanced beam quality in high-pulse-energy optical parametric oscillators // *Opt. Materials Express*. 2014. Vol. 4, N 3. P. 411–423.
11. Gerhards, M. High energy and narrow bandwidth mid IR nanosecond laser system. *Opt. Commun.* 2004, 241, 493–497.

© В. С. Айрапетян, А. В. Макеев, 2022