

Ю.М. Андреев¹, В.В. Бадиков², П.П. Гейко¹, С.Г. Гречин³, В.В. Ефименко²,
Т.Д. Ефименко², В.Л. Панютин², А.А. Тихомиров¹, А.В. Шайдуко¹

Генерация второй гармоники ТЕА–СО₂-лазера в LiInSe₂

¹Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

²Кубанский государственный университет, г. Краснодар

³Институт радиоэлектроники и лазерных технологий, г. Москва

Поступила в редакцию 13.01.2004 г.

Исследованы оптические свойства, теплопроводность и лучевая стойкость нового нелинейного кристалла LiInSe₂ точечной группы симметрии mm2. По нулевому уровню красный образец кристалла прозрачен в диапазоне 0,4–13,5 мкм. Его лучевая стойкость к излучению 30-нс импульсов ТЕА–СО₂-лазера в 1,7 раза превосходит лучевую стойкость кристаллов ZnGeP₂ и составляет (248 ± 16) МВт/см². Теплопроводность составляет (0,014 ± 0,002) Вт/(с²·К). Впервые реализована генерация второй гармоники ТЕА–СО₂-лазера. Для линии излучения с длиной волны 9,55 мкм внешняя эффективность генерации второй гармоники составила 1,5% по энергии и 2,6% по пиковой мощности при интенсивности накачки 38,5 МВт/см², а для линии с длиной волны 9,26 мкм – 4,3% по пиковой мощности. Приведены угловые и спектральные зависимости эффективности генерации второй гармоники.

Введение

Нелинейные кристаллы, прозрачные в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах, по крайней мере, до 12–14 мкм и имеющие высокое двулучепреломление, привлекательны в силу ряда причин. Такие кристаллы позволяют создать полностью твердотельные источники излучения среднего ИК-диапазона, например перестраиваемые параметрические генераторы света и генераторы разностной частоты, с накачкой излучением Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 1,06 мкм) или фемтосекундных Ti:sapphire- (0,7–1,1 мкм) и Cr:forsterite- (1,25–1,32 мкм) лазеров. С использованием разработанных к настоящему времени преобразователей частоты в УФ- и видимую области спектра становится возможной создание полностью твердотельных источников работающих, в диапазоне от 0,2 до 12–14 мкм. Системы с такими широкополосными источниками излучения способны решать многие прикладные задачи оптики атмосферы.

В настоящее время лазеры, работающие в коротковолновой части ближнего ИК-диапазона, используются для накачки таких кристаллов, как AgGaS₂ (диапазон прозрачности 0,47–13,0 мкм) и Ag₃AsSe₃ (0,6–13,0 мкм). Однако эти кристаллы имеют невысокие нелинейные и тепловые свойства, относительно невысокую лучевую стойкость, а в итоге и низкую эффективность преобразования частоты [1, 2]. Не являясь двухосными, они имеют ограниченные возможности в преобразовании частот существующих фемтосекундных лазеров.

К числу перспективных кристаллов, подходящих для решения рассматриваемой проблемы, от-

носится малораспространенный кристалл LiInSe₂ точечной группы симметрии mm2, относящийся к семейству тройных полупроводников типа I–II–VI₂. В предшествующих работах исследована физическая природа различных фаз этого кристалла [3] и их трансформация под действием давления [4, 5], определены пьезоэлектрические и электрооптические коэффициенты [6], а также электрические свойства [7, 9].

Инфракрасные и рамановские частоты установлены в работе [8]. Ряд работ посвящен определению группы симметрии [6–10] и коротковолновой границы спектра прозрачности (ширины запрещенной зоны) [3, 7, 9–13], в том числе с использованием тонких (300 мкм) образцов при комнатной и криогенной (85 К) температурах [12]. Согласно [7, 9] выращенные кристаллы имеют проводимость *n*-типа, равную 10¹¹–2,67·10¹¹ Ом·см. По поздним данным ширина запрещенной зоны лежит в пределах от 2,83 до 2,9 эВ при комнатной температуре и равна 2,99 эВ при температуре 80 К [5, 12].

В зависимости от цвета кристалла коротковолновая граница спектра прозрачности реальных образцов кристаллов LiInSe₂ лежит в пределах 0,438–0,775 мкм, сдвигаясь в длинноволновую область с изменением окраски от желтой к красной. Такое изменение цвета и соответствующий сдвиг коротковолнового края спектра пропускания кристалла, согласно [3, 7, 13], указывают на обеднение кристалла литием и приводят к появлению включений второй фазы – LiIn₅Se₈ [3], по данным [10], селеном, а [13] – селеном и литием. Авторы работ [14, 15] изменили цвет кристалла LiInSe₂ от темно-красного до желтого путем оптической засветки, которая, по их мнению, привела к изменению заряда точечных

дефектов. Теоретические оценки коэффициентов квадратичной нелинейной восприимчивости показали, что они должны быть близки к соответствующим коэффициентам кристалла $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, т.е. иметь значения d_{31} и d_{32} примерно 12–16 пм/В [1, 7].

В последнее время четыре группы исследователей [16, 17], [18–20], [21] и [22] продолжили изучение физических свойств кристаллов LiInSe_2 . В работе [16] экспериментально определены значения коэффициентов нелинейной восприимчивости второго порядка $d_{31} = 10,6$ и $d_{32} = 6,3$ пм/В, установленные данные по ширине запрещенной зоны близки к данным [5, 12]. В работе [20] определены иные значения коэффициентов $d_{31} = 12,2$ и $d_{32} = 10,8$ пм/В, а в работе [21] они полагаются равными соответственно 20,0 и 17,0 пм/В из общезначимых соотношений. Сообщается также об исследовании некоторых параметров генератора второй гармоники (ГВГ) фемтосекундных импульсов излучения генератора бегущей волны на основе кристалла ВВО [16], а в [20] о ГВГ $\text{TEA}-\text{CO}_2$ -лазеров. В настоящей статье приведены результаты исследования оптических свойств, теплопроводности и лучевой стойкости кристалла LiInSe_2 , а также проверки дос-

товерности полученных данных на примере ГВГ мини- TEA и $\text{TEA}-\text{CO}_2$ -лазера на его основе.

1. Линейные оптические свойства

В данной статье исследования проведены с использованием образца кристалла LiInSe_2 ярко красного цвета с размерами $10,3 \times 8 \times 6,2$ мм и ориентацией $\theta = 30^\circ$ в плоскости XZ в оптической системе координат (отсчет угла от оси Z). Образец выращен вертикальным методом Бриджмена с температурным градиентом в зоне кристаллизации $20^\circ\text{C}/\text{см}$ при скорости протяжки 6 мм/день. Диапазон прозрачности образца определен в поляризованном свете с помощью спектрофотометров Shimadzu UV-3101PC (рабочий диапазон 0,3–3,2 мкм) и Specord 80M IR (2,5–25,0 мкм). Дисперсионные свойства и коэффициенты Сельмейера A, B, C, D и E найдены для спектральной области 0,5–10,0 мкм с использованием гониометра-спектрофотометра ГС-5, а постоянные решетки – методом рентгеноструктурного анализа с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ на установке ДРОН-2 [22]. Сводные данные о линейных оптических свойствах представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Сводные данные о свойствах и параметрах монокристаллов LiInSe_2						
$\Delta\lambda$, мкм	Коэффициенты Сельмейера				d_{ij} , пм/В	Постоянные решетки, Å
	Коэффициент	n_x	n_y	n_z		
0,59–13,5 (0%)	A	5,3726641	5,9556272	6,0160955	$d_{31} = \pm 12,6$ $d_{32} = \pm 6,3$	$a = 7,23; b = 8,45; c = 6,82.$ $X - b, Y - a, Z - c.$ На $\lambda = 1,06$ мкм: $2V_z = 127,5^\circ;$ $n_x = 2,30; n_y = 2,34; n_z = 2,35.$ На $\lambda = 9,55$ мкм $2V_z = 125,5^\circ$
	B	0,0861000	0,0950574	0,0885707		
0,605–12,2 (10%)	C	-0,2148902	-0,2352307	-0,2398973		
	D	274,89	489,27	493,78		
	E	-86,338910	-357,58333	-368,73216		

Примечание. $\Delta\lambda$ – спектральный диапазон прозрачности по нулевому (0%) и десятипроцентному (10%) уровням; уравнение Сельмейера имеет вид $n^2 = A + C/(B - \lambda^2) + E/(D - \lambda^2)$; X, Y и Z – оптические оси; a, b и c – постоянные решетки и оси кристаллофизической системы координат; V_z – угол между осью Z и оптической осью; n_x, n_y и n_z – главные показатели преломления. В оптической системе координат принято соотношение $n_x < n_y < n_z$, причем, $n_y \approx n_z$.

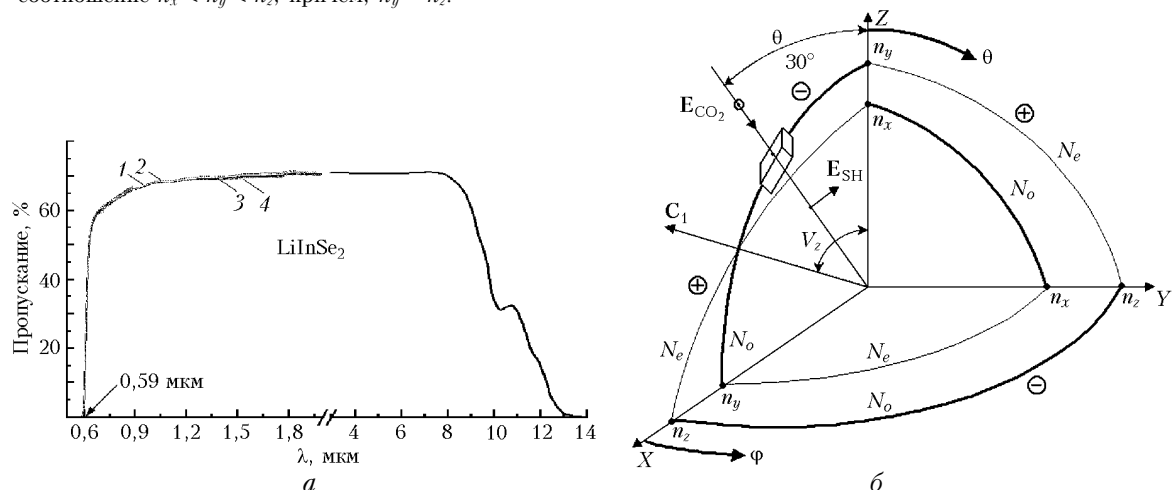


Рис. 1. Спектр пропускания кристалла LiInSe_2 толщиной 6,2 мм для двух разнесенных точек на входной поверхности (1, 2 и 3, 4) и волн o - (1, 3) и e - (2, 4) поляризации (а); двойная поверхность показателей преломления (б): C_1 – оптическая ось; N_o и N_e – показатели преломления обыкновенной и необыкновенной волн; n_x, n_y, n_z – значения показателей преломления в направлении осей x, y и z ; \oplus и \ominus – секторы, в пределах которых кристалл является положительным или отрицательным; V_z – угол между оптической осью и осью Z ; ϕ и θ – углы синхронизма в плоскости XY и XZ, YZ соответственно; E_{CO_2} и E_{SH} – направления излучения накачки и второй гармоники и их поляризации; θ – угол среза синхронизма для ГВГ излучения на $\lambda = 9,55$ мкм

Коротковолновая граница спектра прозрачности по нулевому уровню измерений не зависит от поляризации падающего света. В прилегающей части спектра прозрачности $\leq 0,9$ мкм заметный, до 30%, вклад в ослабление излучения дает рассеяние на микровключениях. Вариации прозрачности в различных точках засветки входной поверхности кристалла не превысили 2%. Коэффициент оптических потерь в области максимальной прозрачности кристалла не превышает $0,1 \text{ см}^{-1}$, а на длинах волн 9,55 и 10,6 мкм составляет 0,55 и $1,2 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Имеющие место незначительные перепады в ходе коротковолновой части кривой прозрачности обусловлены сменой оптических элементов в спектрофотометре Shimadzu UV-3101PC.

2. Теплопроводность

Теплопроводность и теплоемкость являются важными характеристиками нелинейных кристаллов, поскольку определяют процессы образования градиента температуры и тепловой линзы, обуславливающих нарушение условий синхронизма и ограничивающих мощность накачки вследствие пробоя выходной поверхности кристалла. Данные о теплоемкости для кристаллов LiInSe_2 можно найти в работе [23], в частности при комнатной температуре она равна $0,34 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$. Для сравнения теплоемкость Te , CdGeAs_2 , ZnGeP_2 , Tl_3AsSe_3 , AgGaSe_2 , GaSe и CdSe составляет соответственно 0,21; 0,3; 0,463; 0,19; 0,3; 0,35 и 0,0875 (LN) $\text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})$.

Измерение теплопроводности проведено методом динамического калориметрирования с помощью измерителя теплопроводности ИТ- λ -400 (точность измерений $\pm 10\%$). Градуировка измерителя осуществлена при помощи образцовых мер теплопроводности из плавленого кварца и меди. Контрольные измерения проведены с использованием кристалла AgGaS_2 с хорошо известной теплопроводностью $0,015 \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$ [24]. Влияние несовпадения площади сечения кристалла со стандартной измерительной площадкой прибора на точность измерений учтено аналитически. При этом выражение для общего теплового сопротивления промежутка между площадкой — источником тепла и приемным стержнем рассмотрено по аналогии с электрическим сопротивлением двух параллельных цепей, а теплопроводность воздуха при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ принята равной $0,00026 \text{ Вт}/(\text{см} \cdot \text{К})$. Дополнительная ошибка измерений не превысила $\pm 2\%$. Измеренное значение теплопроводности составило $(0,014 \pm 0,002) \text{ Вт}/(\text{см}^2 \cdot \text{К})$, что близко к значению теплопроводности кристалла AgGaS_2 . Несмотря на то что по значению теплопроводности кристаллы LiInSe_2 уступают кристаллам ZnGeP_2 в 25,7 раза, они по этому параметру превосходят кристаллы Te в 7 раз, Tl_3AsSe_3 в 4 раза, а AgGaSe_2 в 1,3 раза.

3. Лучевая стойкость

Максимальная эффективность преобразования частоты определяется значением произведе-

ния $M \cdot I_d$, где I_d — лучевая стойкость кристалла (с учетом действия тепловой линзы), а $M = d_{eff}^2/n^3$ — коэффициент качества кристалла, пропорциональный эффективности преобразования частоты, d_{eff} — эффективный коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка, n — среднее значение показателя преломления для взаимодействующих длин волн. Порог разрушения кристаллов LiInSe_2 определен с помощью TEA-CO₂-лазера, работающего на линии излучения 9P(20) с длиной волны излучения 9,55 мкм, в сравнении с рядом других нелинейных кристаллов при идентичных условиях эксперимента и после идентичной механической обработки кристаллов. Процедура измерений описана в работе [4]. Лазер излучал до 560 мДж энергии в (30 ± 2) -нс импульсах (FWHM) в TEM₀₀-режиме с содержанием около 90% общей энергии импульсов в их лидирующем пике.

Порог разрушения по повторно измеренным данным составил $(248 \pm 16) \text{ МВт}/\text{см}^2$, что в 1,6–1,8 раза превысило лучевую стойкость таких широко используемых кристаллов, как CdGeAs_2 (157 ± 13), ZnGeP_2 (142 ± 9), AgGaSe_2 (139 ± 6), AgGaS_2 (149 ± 6) $\text{МВт}/\text{см}^2$ и на 9% лучевую стойкость нового кристалла AgGaGeS_4 (230 ± 9), компенсируя в соответствующее число раз преимущества последних по нелинейным свойствам.

4. Условия согласования фаз

Из анализа возможностей выполнения условий фазового синхронизма следует, что ГВГ реализуется в кристалле LiInSe_2 в широком диапазоне длин волн от 1,84 до 10 мкм, а в предположении корректности уравнений Сельмейера для больших длин волн, вплоть до 11,87 мкм. Для иллюстрации в табл. 2 приведены диаграммы переходов между стереографическими проекциями направлений синхронизма для ГВГ в объеме кристалла.

В верхней строке табл. 2 указаны типы стереографических проекций в соответствии с принятой системой классификации [25], а во второй строке тип взаимодействия и длины волн (нм), на которых происходит переход от одного типа проекции к другому.

Генерация второй гармоники возможна также при взаимодействиях во всех трех главных плоскостях кристалла (рис. 2,а). В плоскости XY реализуются ГВГ по sff- и fsf-типам взаимодействия в диапазоне длин волн 2,62–8,45 мкм с $d_{eff} = d_{32} \sin^2\phi + d_{31} \cos^2\phi$ при варьировании угла ϕ в пределах 0 – 90° . Примерно в пределах того же спектрального диапазона реализуются те же типы взаимодействия в плоскости YZ с $d_{eff} = d_{32} \sin\theta$ при варьировании угла θ в пределах 0 – 90° , а в плоскости XZ-взаимодействие sff-типа с $d_{eff} = d_{31} \sin\theta$ при $\theta < V_z$. При $\theta > V_z$ двулучепреломление оказывается недостаточным для реализации ГВГ по взаимодействию sff- и fsf-типов с $d_{eff} = d_{31} \sin\theta$.

Из рис. 2,а видно, что уравнение Сельмейера, полученное в данной работе, и уравнение Сельмейера

Диаграммы переходов между стереографическими проекциями направлений синхронизма для ГВГ в кристалле LiInSe_2

Тип	00	00–10	10	10–30	30	30–31	31	31–33	33	33–31	31	31–30	30	30–10	10	10–00	00
sff						2628,0		3051,1		7107,5		8278,5					
ssf		1841,5		2064,2										10523		11871	

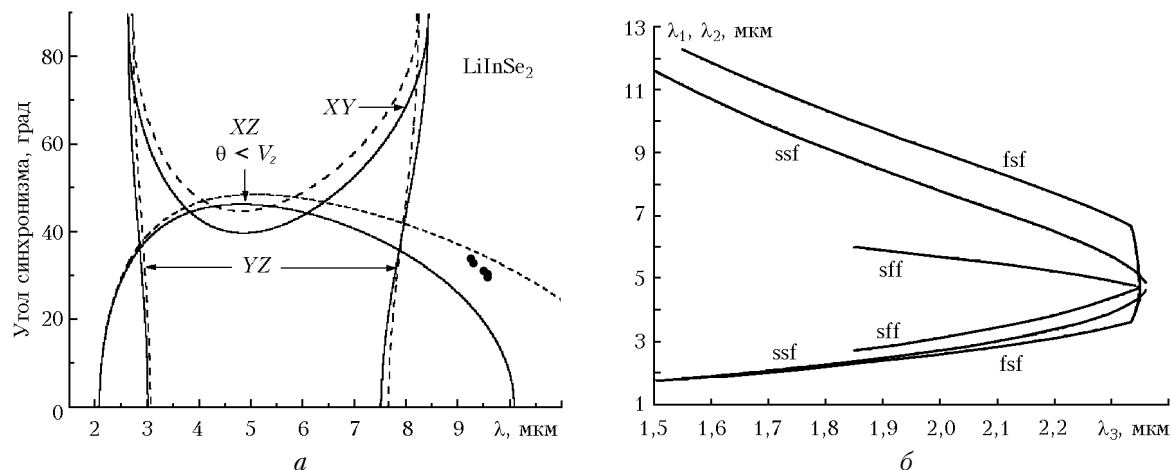


Рис. 2. Кривые фазового синхронизма для генерации второй гармоники в главных плоскостях кристалла LiInSe_2 согласно данным настоящей работы (сплошные линии) и данным работы [16] (штриховые), точки – наши экспериментальные данные (а). Зависимости длин волн λ_1 и λ_2 фемтосекундных импульсов излучения накачки, для которых в плоскости XU имеет место режим генерации излучения на суммарной частоте с компрессией длительности импульсов, от длины волны λ_3 излучения на суммарной частоте (б)

из работы [16] дают близкие результаты за исключением длинноволновой части кривых синхронизма в плоскости XZ . В наибольшей степени экспериментальные данные по ГВГ CO_2 -лазера совпадают с оценками по уравнениям Сельмейера, полученными авторами работы [22].

Важным является тот факт, что благодаря большому двулучепреломлению параметрическая генерация света в кристаллах LiInSe_2 реализуется с накачкой излучением всех твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона по крайней мере в пределах спектрального диапазона, для которого определены уравнения Сельмейера.

Групповой синхронизм в направлении фазового синхронизма, как необходимое условие для ГВГ фемтосекундных импульсов с сохранением их временной формы, выполняется для спектральной области 3,05–7,11 мкм. Одним из возможных режимов преобразования частоты фемтосекундных импульсов является режим, при котором групповая расстройка скоростей для двух пар взаимодействующих волн имеют противоположные знаки, т.е. $(1/v_1 - 1/v_3) = -(1/v_2 - 1/v_3)$. При соответствующем выборе предварительной временной задержки между импульсами на входе кристалла, интенсивностей импульсов и длины кристалла возможно получение преобразования частоты с компрессией длительности импульсов.

На рис. 2, б для примера, представлены зависимости длин волн λ_1 и λ_2 смешиваемых излучений от длины волны генерируемого излучения λ_3 , для

которых в плоскости XU имеет место режим генерации суммарной частоты с компрессией длительности. Необходимо отметить, что этот режим достигается для всех возможных типов взаимодействия. Согласно оценкам одной из реализаций этого режима является преобразование при генерации суммарной частоты 100-фс импульсов излучений на длинах волн $\lambda_1 = 11,598$ и $\lambda_2 = 1,7228$ мкм. При интенсивности 10 ГВт/см^2 и использовании кристалла длиной 16 мм эффективность преобразования по энергии составляет 28%. Но при этом длительность импульса уменьшается в 10 раз и пиковая мощность возрастает в 4 раза (эффективность преобразования по мощности составляет около 200%).

5. Эксперимент

Оценки потенциальной эффективности ГВГ- CO_2 -лазера в LiInSe_2 в сравнении с широко используемыми кристаллами ZnGeP_2 и AgGaS_2 , LiInS_2 и рядом других малораспространенных и новых кристаллов приведены в табл. 3. При оценке эффективности ГВГ в плоскости XZ использовано экспериментально определенное значение угла синхронизма 30° (см. ниже), а не результаты оценок 18° по определенным уравнениям Сельмейера. В скобках при d_{eff} указаны плоскость и тип взаимодействия. Из-за невозможности выполнения условий фазосогласования в LiInS_2 для ГВГ- CO_2 -лазера приведены данные для оценки параметров ГВГ излучения CO -лазера.

Параметры и потенциальная эффективность нелинейных кристаллов при ГВГ линии излучения 9P(20) CO₂-лазера с длиной волны излучения 9,55 мкм

Кристалл	$\Delta\lambda$, мкм	n	B	d_{ij} , пм/В	$\theta(\varphi)$, град	d_{eff} (тип взаимодействия)	M_{sh} , (пм/В) ²	M' , %	I_d , отн. ед.	$M' \cdot I_d$, %
LiInSe ₂	0,59–13,5	2,241	0,044	$d_{31}=12,2$ $d_{32}=10,8$	— — 30	$d_{31}\cos^2\varphi+d_{32}\sin^2\varphi$ (XY, sff и fsf) $d_{32}\sin\theta$ (YZ, sff и fsf) $d_{31}\sin\theta$ (XZ, $\theta < V_z$, ssf)	— — 6,1	— — 7	1,7	— — 11,9
LiInS ₂ (CO-лазер)	0,34–13,2	2,156	0,053	$d_{31}=6,2$ $d_{32}=5,4$	63 — 40,5	$d_{31}\cos^2\varphi+d_{32}\sin^2\varphi$ (XY, sff и fsf) $d_{32}\sin\theta$ (YZ, sff и fsf) $d_{31}\sin\theta$ (XZ, ssf)	3,1 — 4,0	3,5 — 1,6	1,7	6,0 — 2,8
ZnGeP ₂	0,7–12,0	3,10	0,04	$d_{36}=75$	68,6	$d_{36}\sin 2\theta\cos 2\varphi$ (I)	87,2	100	1	100
AgGaS ₂	0,47–13,0	2,36	0,053	$d_{36}=11,7$	58	$d_{36}\sin\theta\sin 2\varphi$ (I)	7,5	8,6	1,3	11,2
HgGa ₂ S ₄	0,49–15,5	2,362	0,045	$d_{36}=35,2$ $d_{31}=11,7$	72,6	$d_{36}\sin\theta\sin 2\varphi+d_{31}\sin\theta\cos 2\varphi$ (I) $d_{31}\sin 2\theta\sin 2\varphi-d_{36}\sin 2\theta\cos 2\varphi$ (II)	95,3 12,4	109 13,4	2,2	240,3 29,4
Hg _{1-x} Cd _x Ga ₂ S ₄ ($x = 0,1$)	0,46–15,0	2,301	0,024	$d_{36}=34,1$ $d_{31}=11,3$	90	$d_{36}\sin\theta\sin 2\varphi+d_{31}\sin\theta\cos 2\varphi$ (I) $d_{31}\sin 2\theta\sin 2\varphi-d_{36}\sin 2\theta\cos 2\varphi$ (II)	106,4	122	1,9	232
AgGaGe _x S _{2(1+x)} ($x = 1$)	0,45–14,5	2,246	0,057	$d_{31}=8$ $d_{32}=13$	— 61,5 56,5	$d_{32}\cos^2\varphi+d_{31}\sin^2\varphi$ (XY, ssf) $d_{32}=\sin\theta$ (YZ, ssf) $d_{31}=\sin\theta$ (XZ, ssf)	— 11,8 3,2	— 13,5 3,7	1,6	— 21,6 5,9

Примечание. $\Delta\lambda$ — диапазон прозрачности по «0» уровню; n — значение показателей преломления на длине волны 9,55 мкм; B — максимальное двулучепреломление; d_{ij} — коэффициенты тензора нелинейной восприимчивости; M_{sh} и M' — абсолютное и нормированное значение коэффициента качества для ГВГ излучения с длиной волны 9,55 мкм.

Таким образом, потенциальные эффективности ГВГ CO₂-лазеров на основе ряда кристаллов определены с учетом полученных данных по лучевой стойкости, условиям синхронизма и по нелинейным свойствам кристаллов LiInSe₂. Кроме того, полагалось, что оптические потери различных кристаллов близки на длинах волн 9-мкм полосы излучения CO₂-лазера.

Из табл. 3 следует, что кристаллы LiInSe₂ существенно уступают по эффективности ГВГ CO₂-лазера кристаллам HgGa₂S₄, Hg_{0,9}Cd_{0,1}Ga₂S₄ и ZnGeP₂, но не уступают кристаллам AgGaS₂ и в 2 раза превосходят кристаллы LiInS₂.

Генерация второй гармоники получена для всех линий 9-мкм полосы ТЕА и мини-ТЕА–CO₂-лазеров [2, 20] при углах синхронизма, на 10–12° отличающихся от расчетных значений по полученным уравнениям Сельмейера и на 3–4° от оценок с использованием данных работы [16] (см. рис. 2,а). Пример зависимости энергии второй гармоники от угловой отстройки от направления синхронизма приведен на рис. 3,а, от длины волны — на рис. 3,б.

Эффективность удвоения частоты линии 9R(22) CO₂-лазера с длиной волны излучения 9,26 мкм является максимальной и равна $(4,3 \pm 0,2)\%$, что в 8,2 раза ниже эффективности кристаллов HgGa₂S₄ [20], но находится в хорошем соответствии с ожидаемым результатом. Спад эффективности ГВГ для излучений с меньшими длинами волн обусловлен уменьшением энергетических параметров излучения CO₂-лазеров, а двукратный спад на больших длинах волн, неизменный в диапазоне 9,3–9,6 мкм, увеличением оптических потерь в кристалле, с одной стороны, и ростом мощности излучения — с другой.

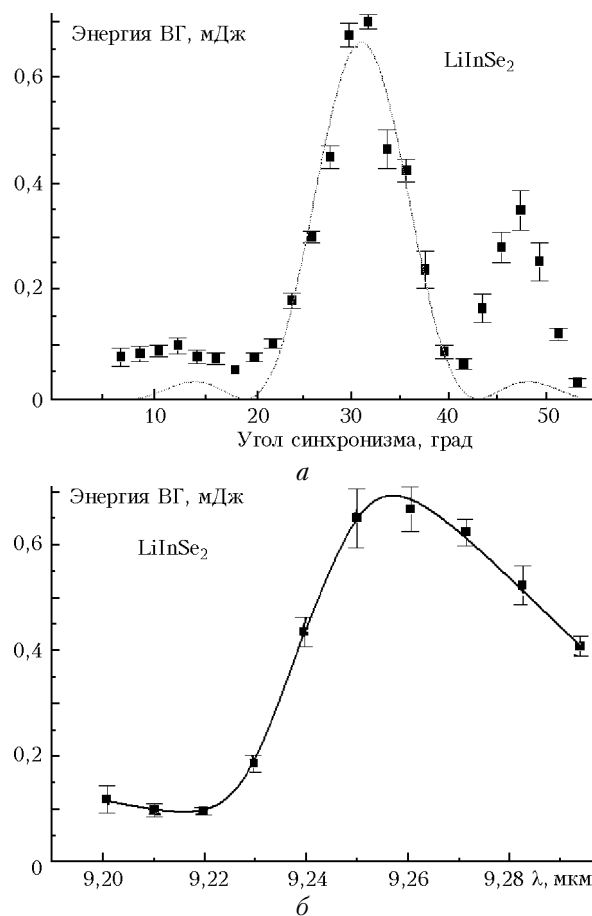


Рис. 3. Зависимость энергии второй гармоники линии 9R(22) CO₂-лазера при комнатной температуре от угловой отстройки от направления синхронизма, кривая — результат оценок (а) и от длины волны накачки, кривая — аппроксимация методом наименьших квадратов (б)

Так, внешняя эффективность ГВГ линии излучения $9P(20)$ с длиной волны излучения $9,55 \text{ мкм}$ (ранее использовалась авторами как опорная при сравнении эффективностей ГВГ различных кристаллов [20]) по пиковой мощности составила лишь $(2,6 \pm 0,1)\%$, а по энергии $(1,50 \pm 0,04)\%$ при интенсивности накачки $(38,5 \pm 0,4) \text{ МВт/см}^2$. Эта интенсивность составляет лишь 16% от порога пробоя поверхности кристалла для исключения влияния тепловых процессов на результаты измерений. Максимальное значение энергии второй гармоники в этом случае достигло $(7,2 \pm 0,1) \text{ мДж}$, а пиковой мощности — $(45,6 \pm 0,21) \text{ кВт/см}^2$.

Заклучение

Область спектральной прозрачности и большое двулучепреломление двухосных кристаллов LiInSe_2 позволяют реализовать ГВГ всех распространенных лазеров среднего ИК-диапазона, включая ГВГ CO_2 -лазера. Однако по совокупности физических свойств такие генераторы заметно уступают ГВГ CO_2 -лазера на основе кристаллов ZnGeP_2 , HgGa_2S_4 (в $8,2$ раза) и $\text{Hg}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Ga}_2\text{S}_4$, а следовательно, и кристаллам CdGeAs_2 . Их эффективность идентична эффективности кристаллов AgGaS_2 и в 2 раза превосходит эффективность кристаллов LiInS_2 . Достоинством кристаллов LiInSe_2 является возможность запуска параметрических генераторов света среднего ИК-диапазона с накачкой излучением твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона, включая Nd:YAG -лазер, с более чем двухкратной эффективностью по сравнению с используемыми кристаллами AgGaS_2 и LiInS_2 . Особо следует отметить потенциальное преимущество кристаллов LiInSe_2 в преобразовании частоты фемтосекундных импульсов излучения по сравнению со всеми известными кристаллами как в пределах среднего ИК-диапазона, так и в прямом преобразовании излучения фемтосекундных Ti:sapphire - и Cr:forsterite -лазеров в средний ИК-диапазон.

1. *Gurzadyan G.G., Dmitriev V.G., Nikogosyan D.N.* Handbook on Nonlinear Optical Crystals. New-York; Berlin: Springer-Verlag, 1999. 413 p.
2. *Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Воеводин В.Г., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Иващенко М.В., Карпузи́ков А.И., Шерстов И.В.* Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине $9,55 \text{ мкм}$ // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 12. С. 1075–1078.
3. *Weise S.* Zuchtung und Charakterisierung von Kristallen im System $\text{Li}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3$: Diss. Abstracts. Friburg: University Friburg, 2001. 4 p.
4. *Greuling B.* Pressure-induced phase transformation in LiInSe_2 // Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. № 2. P. K27–K29.
5. *Beister H.J., Ves S., Honle W., Syassen K., Kuhn G.* Structural phase transitions and optical absorption of LiInSe_2 under pressure // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 12. P. 9635–9642.
6. *Negran T.J., Kasper H.M., Glass A.M.* Pyroelectric and electrooptic effects in LiInS_2 and LiInSe_2 // Mat. Res. Bull. 1973. V. 8. № 6. P. 743–747.

7. *Kamijoh T., Kuriyama K.* Single crystal growth and characterization of LiInSe_2 // J. Cryst. Growth. 1981. V. 51. № 1. P. 6–10.
8. *Eifler A., Reide V., Wenger S., Weise S., Nowak E., Sprinz D., Lippold G., Grill W.* Infrared and Raman study of lattice vibrations of LiInSe_2 single crystals // Proc. of 10-th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds. Shtuttgart: Shtuttgart University, 1995. P. 359–362.
9. *Kamijoh T., Kuriyama K.* Annealing effects on electrical properties of LiInSe_2 // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. № 2. P. 1102–1103.
10. *Kamijoh T., Kuriyama K.* Single crystal growth and characterization of LiInSe_2 // J. Cryst. Growth. 1981. V. 46. № 6. P. 801–803.
11. *Kuriyama K., Igarashi Y., Nakamura F., Okada A.* Epitaxial growth of LiInSe_2 on $\{111\}$ A oriented GaP by a hot wall technique // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 48. № 18. P. 1199–1201.
12. *Eifler A., Reide V., Wenger S., Weise S., Nowak E., Kramer V.* Optical band gap of LiInSe_2 single crystals // Proc. of 10-th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds. Shtuttgart: Shtuttgart University, 1995. P. 363–366.
13. *Smith C.J., Lowe C. W.* Stoichiometric effects on the optical properties of LiInSe_2 // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 10. P. 5102–5104.
14. *Horig W., Neuman H., Kuhn G.* The fundamental absorption edge of LiInSe_2 // Phys. Stat. Sol. (b) 1984. V. 121. P. K55–K58.
15. *Isaenko L., Yeliseev A., Zondy J.J., Knippels G., Thenot I., Lobanov S.* Growth and characterization of single crystals of ternary chalcogenides for laser applications // Optoelectron. rev. 2001. V. 9. № 2. P. 135–142.
16. *Isaenko L., Yeliseev A., Lobanov S., Petrov V., Rortermund F., Slekys G., Zondy J.J.* LiInSe_2 : A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 12. P. 9475–9480.
17. *Isaenko L.I.* Performing of new nonlinear LiInS_2 and LiInSe_2 crystals for estimation of their application outlooks // ISTC Project 2006. 2003. 3 p.
18. *Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Гейко П.П., Гейко Л.Г., Ефименко В.В., Ефименко Т.Д., Иващенко М.В., Карпузи́ков А.И., Панютин В.Л., Шерстов И.В.* Новый нелинейный кристалл LiInSe_2 для лидарных применений // III Междунар. симпозиум «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Матер. докл. Томск: ИОМ СО РАН, 2002. С. 61–62.
19. *Andreev Yu.M., Badikov V.V., Geiko P.P., Efimenko V.V., Efimenko T.D., Ivaschenko M.V., Karapuzikov A.I., Panyutin V.L., Sherstov I.V.* Possibilities and experimental investigation of parametric frequency converters with LiInSe_2 , AgGaGeS_4 , HgGa_2S_4 and $\text{Hg}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}\text{Ga}_2\text{S}_4$ crystals // Proc. of the VI Russian-Korean International Symposium on Science and Technology (KORUS-2002). Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2002. V. 1. P. 303–306.
20. *Кабанов М.В., Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Гейко П.П.* Параметрические преобразователи частоты на основе новых нелинейных кристаллов // Изв. вузов. Физ. 2003. Т. 46. № 8. С. 84–94.
21. *Badikov V.V., Chizikov V.I., Efimenko V.V., Panyutin V.L., Shevyrdyaeva G.S. and Scherbakov S.I.* Optical properties of lithium indium selenide // Opt. Mater. 2003. V. 23. P. 575–581.
22. *Popov V.V., Trocenko H.C., Atuchin V.V.* Growth and optical properties of LiInSe_2 and $\text{LiIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0,5$). T. Cryst. Growth (in pres) and Int. Conf. on

- Materials for Advanced technol. (ICMAT 2003). Singapore, 2003. Report H13-3.
23. *Kuhn G., Piri E., Neuman H., Nowak E.* Heat capacity of LiInS_2 , LiInSe_2 and LiInTe_2 between 200 and 550 K // *Cryst. Res. Technol.* 1987. V. 22. № 2. P. 265–269.
24. *Beasley J.D.* Thermal conductivities of some novel nonlinear optical materials // *Appl. Opt.* 1994. V. 33. № 6. С. 1000–1003.
25. *Гречин С.Г., Гречин С.С., Дмитриев В.Г.* Полная классификация типов взаимодействия при генерации второй гармоники в двухосных нелинейных кристаллах // *Квант. электрон.* 2000. Т. 30. № 5. С. 377–386.

Yu.M. Andreev, V.V. Badikov, Geiko P.P., S.G. Grechin, V.V. Efimenko, T.D. Efimenko, V.L. Panyutin, A.A. Tikhomirov, A.V. Shaiduko. **TEA CO₂ laser second harmonic generation in LiInSe₂.**

Optical properties, damage threshold and thermal conductivity of a new LiInSe_2 nonlinear crystal of the mm2 point symmetry group are investigated. Transparency range of the red colored crystal is 0.4–13.5 μm at the zero level. Its damage level is $248 \pm 16 \text{ MW/cm}^2$ at 30 ns pulsed TEA CO₂ laser pump, that is, 1.7 times of the ZnGeP_2 damage threshold. Thermal conductivity is $0.014 \pm 0.002 \text{ W/cm}^2 \cdot \text{K}$. TEA CO₂ laser second harmonic generation is realized for the first time. For the emission line at 9.55 μm , the external energy conversion efficiency is 1.5% in energy and 2.6% in peak power at the pump intensity of 38.5 MW/cm^2 , and it is 4.3% in peak power for the emission line at 9.26 μm . Second harmonic generation efficiency versus pump incident alignment angle and wavelength is represented.