

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

**КОНВЕРСИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА в ZnGeP<sub>2</sub> в ДАЛЬНЮЮ ИНФРАКРАСНУЮ ОБЛАСТЬ***Институт оптического мониторинга СО РАН, Томск*

Поступила в редакцию 29.03.99 г.

Принята к печати 30.03.99 г.

На основании систематизированных данных о линейных оптических свойствах монокристаллов ZnGeP<sub>2</sub> впервые проанализированы все возможности преобразования излучения CO<sub>2</sub>-лазеров в дальнюю ИК- и СВЧ-области. Установлены коэффициенты дисперсионных уравнений Сельмейера в дальнем ИК-диапазоне. Вычислены кривые синхронизма и угловые ширины синхронизма для генерации прямой и обратной волн. Указана принципиальная возможность применения преобразованного излучения для контроля содержания HF, NH<sub>3</sub>, HCl, HOCl, OH и HBr в газовых смесях.

Как известно, дальний инфракрасный (ДИК) или субмиллиметровый диапазон содержит разрешенные вращательные спектры поглощения многих молекулярных газовых компонент атмосферы и чрезвычайно привлекателен для газоанализа, спектроскопии дипольных и неполярных жидкостей, твердых тел. С другой стороны, долгие годы существует проблема создания перестраиваемых узкополосных источников излучения этого диапазона с достаточной выходной мощностью. Газовые лазеры ДИК-диапазона излучают лишь на отдельных фиксированных длинах волн. С помощью нескольких типов очень сложных в техническом отношении ламп обратной волны (ЛОВ) удается перекрыть диапазон 0,2–10 мм при малой (0,5–40 мВт) выходной мощности излучения (0,5–40 мВт), однако это не решает все существующие проблемы. Кроме того, для практической реализации ЛОВ спектрофотометров необходимы дополнительные устройства управления и контроля амплитуды, фазы, поляризации излучения, определения спектральных параметров излучения, а также высокочувствительные детекторы. Как следствие, спектрофотометры на основе этих источников до сих пор являются уникальными устройствами лабораторного типа и имеют огромную стоимость.

В 1972 г. в работе [1] впервые сообщено о генерации перестраиваемого узкополосного,  $\Delta\nu = 10^{-3}$ , излучения диапазона 70–110 мкм с выходной мощностью до 1,7 мВт методами нелинейной оптики с выполнением условий фазового синхронизма. В монокристалле ZnGeP<sub>2</sub> смешивалось излучение двух дискретно перестраиваемых по частоте CO<sub>2</sub>-лазеров. Следует особо отметить, что преобразование осуществлялось без традиционной для этого диапазона криогенной техники и использования сверхпроводящих магнитов. Повторение этого эксперимента позволило получить импульсы ДИК-излучения с пиковой мощностью свыше 1 Вт [2, 3].

Такой источник излучения имеет ряд отличительных особенностей. Во-первых, он дает возможность плотного, с шагом до  $10^{-3}$  см<sup>-1</sup>, перекрытия всего ДИК-диапазона линиями излучения на разностной частоте двух CO<sub>2</sub>-лазеров низкого давления или гибридных CO<sub>2</sub>-лазеров. Во-вторых, не требует дополнительных устройств для формирования и контроля спектральной ширины линий излучения: она

представляет собой в  $\sqrt{2}$  раз уширенную линию излучения лазера, которая, в свою очередь, определена физическими параметрами лазера и равна  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>-1</sup> для лазера без селекции частоты. Эта ширина может быть уменьшена до  $10^{-6}$  см<sup>-1</sup> при применении средств стабилизации амплитуды и частоты излучения лазера, селекции мод излучения [4]. В-третьих, не требует специальных устройств для контроля спектрального положения линий излучения, так как они хорошо известны для лазера указанных типов и легко контролируются с помощью дифракционной решетки и обыкновенных шаговых двигателей и, при необходимости, пьезокорректором. В совокупности такой источник субмиллиметрового диапазона и спектрофотометры на его основе представляются как простые, относительно дешевые и надежные устройства.

Несмотря на привлекательность, рассматриваемый источник субмиллиметрового излучения является практически не изученным устройством ни в теоретическом, ни в экспериментальном плане.

Целью данной работы являются систематизация имеющихся данных об оптических свойствах кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> в средней ИК- и ДИК-областях спектра, проведение оценок возможностей реализованного ранее и всех других допустимых типов преобразователей частоты CO<sub>2</sub>-лазеров в ДИК-диапазон.

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости монокристаллов ZnGeP<sub>2</sub> определялись для обыкновенной и необыкновенной волн ИК- и СВЧ-излучения по стандартной процедуре из данных о коэффициентах пропускания и отражения 405-мкм пластинки ZnGeP<sub>2</sub>. В субмиллиметровой области использовался ЛОВ-спектрометр «Эпсилон» [5]. Спектральные зависимости показателей преломления для обыкновенной (o) и необыкновенной (e) волн в среднем и дальнем ИК-диапазонах аппроксимированы дисперсионными уравнениями Сельмейера вида

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

где  $\lambda$  выражено в мкм.

Установленные нами для ДИК и полученные в работе [6] для ИК-диапазонов константы Сельмейера приведены в

табл. 1. Типичные зависимости коэффициентов поглощения для ИК-области приведены в [3], а для ДИК – на рис. 1.

Таблица 1

Константы уравнений Сельмейера для ИК- и ДИК-диапазонов

ZnGeP <sub>2</sub>		A	B	C	D	E
ИК	o	4,5069	5,2334	0,1343	1,7367	750
(1–12 мкм)	e	4,6613	5,3153	0,1430	1,6982	750
ДИК	o	10,4810	0,9340	1811,0	0	–
(0,1–8) мкм	e	11,1790	0,4330	2952,0	0	–

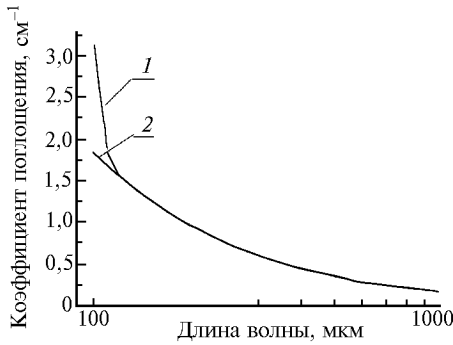


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения для обыкновенной (1) и необыкновенной (2) волн в дальнем ИК-диапазоне

Из рассчитанных нами кривых фазового синхронизма (рис. 2) следует возможность реализации четырех типов коллинеарного взаимодействия:

$$\mathbf{k}_{1e} - \mathbf{k}_{2o} = \mathbf{k}_{3o}, \quad \mathbf{k}_{1e} - \mathbf{k}_{2o} = \mathbf{k}_{3e};$$

$$\mathbf{k}_{1o} - \mathbf{k}_{2e} = \mathbf{k}_{3e}, \quad \mathbf{k}_{1o} - \mathbf{k}_{2e} = \mathbf{k}_{3o}.$$

Здесь  $\mathbf{k}_i$  – волновые векторы излучения накачки ( $i = 1, 2$ ) и генерируемого излучения ( $i = 3$ ). Первые два описывают генерацию прямых, а вторые два – обратных волн ДИК-излучения.

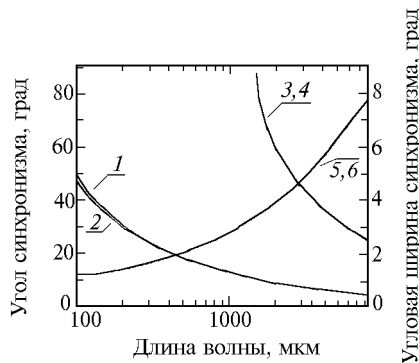


Рис. 2. Кривые синхронизма для генерации разностных частот излучения CO<sub>2</sub> для взаимодействий e–o→e (1) и e–o→o (2) прямых, а также o–e→o (3) и o–e→e (4) обратных волн накачки; спектральные зависимости угловых ширин синхронизма для взаимодействий e–o→e и o–e→o (5, 6)

Рассматриваемый в этой работе кристалл ZnGeP<sub>2</sub> точечной группы симметрии  $\bar{4}2m$  обладает третьим по величине коэффициентом квадратичной нелинейной восприимчивости  $d_{14} = d_{36} = 7,5 \cdot 10^{-11}$  м/В из всех известных кри-

сталлов. Поскольку в исследуемом трехчастотном взаимодействии между излучением накачки и генерируемой волной лежит фундаментальная полоса поглощения кристалла, то условия симметрии Клейнмана оказываются нарушенными. При этом эффективные коэффициенты квадратичной нелинейной восприимчивости определяются:  $d_{\text{эф}} = -d_{36} \sin \theta \sin 2\varphi$  и  $d_{\text{эф}} = (d_{14} + d_{36}) \sin \theta \cos \theta \cos 2\varphi = d_{14} \sin 2\theta \cos 2\varphi$  – для первых двух типов взаимодействий;  $d_{\text{эф}} = d_{14} \sin 2\theta \cos 2\varphi$  и  $d_{\text{эф}} = -d_{14} \sin \theta \sin 2\varphi$  – для генерации обратных волн. Здесь  $\theta$  – угол между оптической осью и волновыми векторами накачки;  $\varphi$  – угол между кристаллографической плоскостью XZ и плоскостью kZ.

В приближении плоских волн и заданного поля накачки эффективности преобразования по мощности оценивались по следующей формуле:

$$\eta = \frac{P_3}{\sqrt{P_1 P_2}} = \frac{4\pi d_{\text{эф}}^2}{\epsilon_0 c n_1 n_2 n_3 (r_1 + r_1)^2} \frac{\sqrt{P_1 P_2} L^2}{\lambda_3^2} \sin^2(\Delta k L / 2) T_1 T_2 T_3 K,$$

где  $P_1, P_2$  – мощности накачки;  $r_1$  и  $r_2$  – эффективные радиусы пучков накачки по уровню 1/2;  $L$  – длина кристалла;  $\Delta k$  – фазовая расстройка взаимодействующих волн;  $T_i = 4n_i / (n_i + 1)^2$  – пропускание входной и выходной граней кристалла при нормальном падении с учетом френелевских потерь;

$$K = e^{-\alpha_3 L} \frac{1 + e^{-\Delta \alpha L} - 2e^{(-\Delta \alpha L)/2} \cos(\Delta k L)}{(\Delta k L + 0,5 \Delta \alpha L)},$$

где  $\Delta \alpha = \alpha_1 + \alpha_2 - \alpha_3$ . Для исключения диафрагменного апертурного эффекта и повышения эффективности преобразования радиусов для пучков  $r_1$  и  $r_2$  должно быть выполнено условие  $r_1 = r_2 > L_p / \pi$  ( $\rho$  – угол двулучепреломления). Так как угловые ширины синхронизма (см. рис. 2) составляют единицы градусов и превышают разницу углов синхронизма, то одновременно должны генерироваться как обыкновенная, так и необыкновенная ДИК-волны. Это справедливо для обеих пар взаимодействий. При слабом истощении накачки данный эффект увеличивает общую эффективность преобразования.

При использовании субнаносекундных лазеров и лазеров с синхронизацией мод достижима эффективность преобразования до 2,5% (плотность мощности накачки  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>). Однако, как известно, уменьшение длительности импульса приводит к увеличению спектральной ширины излучения и сохранить ее на уровне  $10^{-3}$  см<sup>-1</sup> в этом случае невозможно.

Для ТЕА-лазеров и непрерывного излучения эффективность может составить до 0,1 и  $5 \cdot 10^{-4}$ % соответственно (плотность мощности накачки  $5 \cdot 10^7$  и  $2 \cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>).

Дальнейшее повышение эффективности ограничено разогревом кристалла, формированием тепловой линзы с последующим пробоем поверхности. Оценки проведены для коротковолновой части субмиллиметровой области спектра. Когда длина волны генерируемой разностной частоты становится сравнимой с радиусами пучков накачки  $r_1$  или  $r_2$ , дифракционные эффекты усиливаются и приближение плоских волн теряет смысл.

Применимость рассматриваемого источника ДИК-излучения для анализа состава газовых смесей иллюстрируется рис. 3, на котором представлена полученная с помощью атласа HITRAN-96 спектральная зависимость коэффициентов поглощения некоторых газов в ДИК-области.

В табл. 2, носящей иллюстративный характер, приведены некоторые совпадения разностных частот CO<sub>2</sub>-лазеров и интенсивных линий поглощения газов.

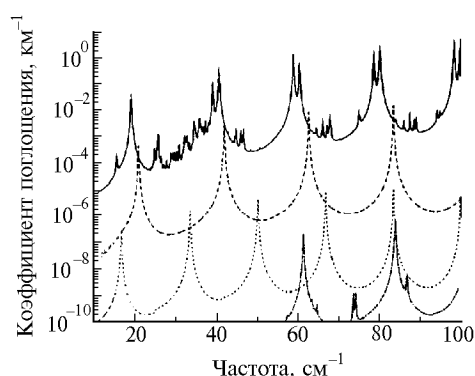


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициентов поглощения для NH<sub>3</sub> (сплошная), HCl (штриховая), HBr (пунктирная) и OH (штрихпунктирная) при концентрациях 1 ppm

Таблица 2

**Совпадение частот преобразованного излучения CO<sub>2</sub>-лазеров и линий поглощения**

Комбинация линий CO <sub>2</sub> -лазеров	Чистота ДИК-излучения, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Центр линейного поглощения, $\nu$ , см <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	Интенсивность линий,	Газ
				$\frac{\text{см}}{\text{молек.}} \cdot 10^{20}$	
9P(2)–9P(46)	41,109	41,111	0,002	98,80	HF
9R(32)–9P(44)	62,576	62,584	0,008	24,92	HCl
9R(50)–9P(32)	59,313	59,312	0,001	1,72	HOCl
9P(18)–9R(4)	83,892	83,869	0,023	76,1	OH
9P(40)–10P(38)	98,365	98,348	0,015	44,7	NH <sub>3</sub>
9R(8)–10R(12)	99,915	99,915	0,000	12,10	HBr

При разработке реальной спектральной аппаратуры и газоанализаторов атмосферы следует учесть сильную интерференцию со стороны паров H<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>, значительно уменьшающуюся при переходе в СВЧ-диапазон.

Представляется интересным также суммирование в кристаллах ZnGeP<sub>2</sub> излучения CO<sub>2</sub>-лазеров и СВЧ-излучения, дающее возможность прецизионной отстройки частоты преобразованного излучения от спектрального жестко фиксированного положения линий излучения CO<sub>2</sub>-лазеров и работы в режиме быстрого свипирования преобразованной частоты. Возможность осуществления этого преобразования подтверждается запуском генератора разностной частоты.

Таким образом, на основании сводных данных о линейных оптических свойствах кристаллов ZnGeP<sub>2</sub> определены уравнения Сельмейера для ДИК-области спектра. С их помощью впервые предсказана возможность преобразования излучения CO<sub>2</sub>-лазеров в ДИК-область с выполнением условий синхронизма для четырех типов взаимодействий, позволяющих довести эффективность преобразований до уровня единиц процентов.

1. Boyd G.D., Bridges T.J., and Patel C.K.N. // Appl. Phys. 1972. V. 21. N 11. P. 553–555.
2. Аполлонов В.В., Грибенюков А.И., Короткова В.В., Суздальцев А.Г., Шакир Ю.А. // Квантовая электроника. 1996. Т. 23. N 6. С. 483–484.
3. Andreev Yu.M., Apollonov V.V., Shakir Yu.A., Verozubova G.A., and Gribenyukov A.I. // J. of the Korean Physical Society. 1998. V. 33. P. 320–325.
4. Андреев Ю.Н., Карапузиков А.И., Разенков И.А., Шелевой К.Д., Шерстов И.А. // 1-я Междунар. конф. «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Тезисы докл. Томск: Изд-во «Спектр», 1998. С. 15–18.
5. Войцеховский В.В., Волков А.А., Командин Г.А., Шакир Ю.А. // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. N 7. С. 2199–2202.
6. Bhar C., Ghosh G. // J. Opt. Soc. Am. 1979. V. 69. N 5. P. 730–733.

*P.P. Geiko, A.I. Gusamov, V.M. Petrov, Yu.M. Andreev.* **Conversion of CO<sub>2</sub>-laser Radiation into Far IR Region Using ZnGeP<sub>2</sub> Crystal.**

All possibilities of CO<sub>2</sub>-laser frequency conversion into FIR and SHF ranges have been analyzed on the basis of systematized data on linear optical properties of ZnGeP<sub>2</sub> single crystals for the first time. The coefficients of dispersion Sellmeier equations for FIR range have been determined. Phase-matching curves and phase-matching angular widths for both direct and backward waves have been calculated. A principal possibility of application of the emission converted is shown to control HF, NH<sub>3</sub>, HCl, HOCl, OH, and HBr content in gas mixtures.