

УДК 535:530.182

## Оптические свойства нового нелинейного кристалла $\text{AgGaGeS}_4$

Ю. М. Андреев, Л. Г. Гейко, П. П. Гейко

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск, Россия

В. В. Бадиков

Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

С. Г. Гречин

НИИ радиоэлектроники и лазерной техники МГТУ  
им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия

*Приведены результаты исследования оптических свойств нового, смешанного нелинейного двухосного кристалла точечной группы симметрии  $mm2$   $\text{AgGaGeS}_4$ , являющегося твердым раствором  $\text{AgGaS}_2$ — $\text{GeS}_2$  при соотношении смещения  $x = 0,5$ . Кристалл прозрачен в диапазоне  $0,45$ — $13,5$  мкм. Порог разрушения для излучения ТЕА  $\text{CO}_2$  лазера в  $1,6$  раза выше по сравнению с кристаллами  $\text{ZnGeP}_2$ . Установлены коэффициенты уравнения Селмейера для диапазона  $0,45$ — $11,5$  мкм и значения коэффициентов тензора нелинейности восприимчивости.*

Большой уровень оптических потерь в коротковолновой части спектра прозрачности высокоэффективных кристаллов среднего и ближнего ИК-диапазонов, например  $\text{CdGeAs}_2$  и  $\text{ZnGeP}_2$ , является сдерживающим фактором в создании коммерческих параметрических генераторов света (ПГС) среднего ИК-диапазона с накачкой излучением твердотельных Nd:YAG, гольмиевых и эрбиевых лазеров. Этому же препятствуют низкие нелинейные свойства таких кристаллов как  $\text{AgGaS}_2$  и  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ , прозрачных в видимом диапазоне спектра и не имеющих коротковолнового плеча поглощения на длинах волн упомянутых лазеров. Кроме того, в последних из-за недостаточного двулучепреломления не удается реализовать и эффективные ап-конвертеры излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров в видимый диапазон спектра при взаимодействии  $10,6+0,53 \rightarrow 0,505$  мкм. Это представляет практический интерес для визуализации излучения и его

перевода в область длин волн максимальной чувствительности фотоумножителей.

В связи с этим большой интерес представляют твердые растворы кристаллов  $\text{AgGaS}_2$  ( $A^{I\text{B}^{\text{III}}}\text{C}_2^{\text{IV}}$ ) с  $\text{GeS}_2$  ( $A^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ ), обладающие более высоким двулучепреломлением и нелинейными свойствами по сравнению с исходными кристаллами при схожем спектре прозрачности. Кристаллы этого типа размером  $10 \times 15 \times 2,1$  мм выращивали из элементов полупроводниковой чистоты методом Бриджмена-Стокбаргера. Их оптические свойства и условия синхронизма мало изучены и упоминаются, насколько нам известно, только в работах [1–4]. В этих работах приводятся результаты исследования оптических свойств и вариаций относительного изменения содержания исходных химических компонентов в кристалле  $\text{AgGaGeS}_4$  ( $x = 0,5$ ), а также его лучевой стойкости и условий фазового синхронизма.

Кристалл  $\text{AgGaGeS}_4$  является двухосным, имеет пространственную группу симметрии  $Fdd2$ , точечную группу симметрии  $mm2$ . Параметры элементарной ячейки изменяются от  $a = 6,85$ ,  $b = 12,05$ ,  $c = 22,95$  Å для  $x = 0,17$  до

$a = 6,88$ ;  $b = 11,85$ ;  $c = 22,66$  Å при  $x = 0,54$ . Существенным недостатком этих кристаллов является то, что при используемой технологии выращивания большинство из них имеет неоднородности в виде свилей. Результаты микрорентгеноструктурного анализа показали, что с точностью  $\pm 3$  % состав объемных монокристаллов, как правило, соответствует стехиометрическому.

Фазовый состав отожженных образцов  $\text{AgGaGeS}_4$  исследован на установке "ДРОН-2" ( $\text{Cu K}_\alpha$ -излучение) и на поляризационном микроскопе "МИН-8" с использованием петрографического анализа. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{AgGaS}_2$ — $\text{GeS}_4$  характеризуется наличием области твердых растворов тетрагональной модификации ( $\alpha$ ) на основе  $\text{AgGaS}_2$  и ромбической модификации ( $\beta$ )  $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_{(1-x)}\text{S}_4$ , где  $x = 0,17 \leq x \leq 0,54$  при  $T = 1103$  К. Твердые растворы  $\beta$ -фазы плавятся в узком интервале температур  $\pm 10$  К. Однофазные области разделены двухфазными полями. Химические формулы ряда кристаллов этого семейства установлены в результате рентгенографического анализа набора интенсивностей, полученных на автодифракторе "Синтекс P1", а также по данным микрорентгеновского анализа на микроанализаторе MS-46 фирмы Самеса. Установлено в частности, что на примитивную ячейку  $\text{AgGaGeS}_4$  приходится три химические формулы. Согласно рентгеноструктурному анализу, эти твердые растворы образуются за счет изоморфной замены ионов  $\text{Ce}^{4+}$  на  $\text{Ga}^{3+}$  с весом  $1/2$ , которые заполняют катионную подрешетку  $\text{GeS}_2$ . Недостающая валентность компенсируется Ag.

Визуально кристалл имеет слабожелтую окраску и ясно различимые свили практически по всему объему. Для определения спектров прозрачности в видимой и ближней ИК-областях спектра был использован оптический спектрофотометр Shimadzu UV-3101PC с применением диафрагмы  $\varnothing 2$  мм и поляризационной приставки. В среднем ИК-диапазоне спектры определялись с помощью спектрофотометров Specord 75 IR и Specord 80. На рис. 1, а представлена детализированная коротковолновая часть спектра прозрачности для восьми различных направлений в поперечном сечении кристалла, а на рис. 1, б — полный спектр прозрачности. На вставке рис. 1, а показаны положения выбранных направлений в образце.

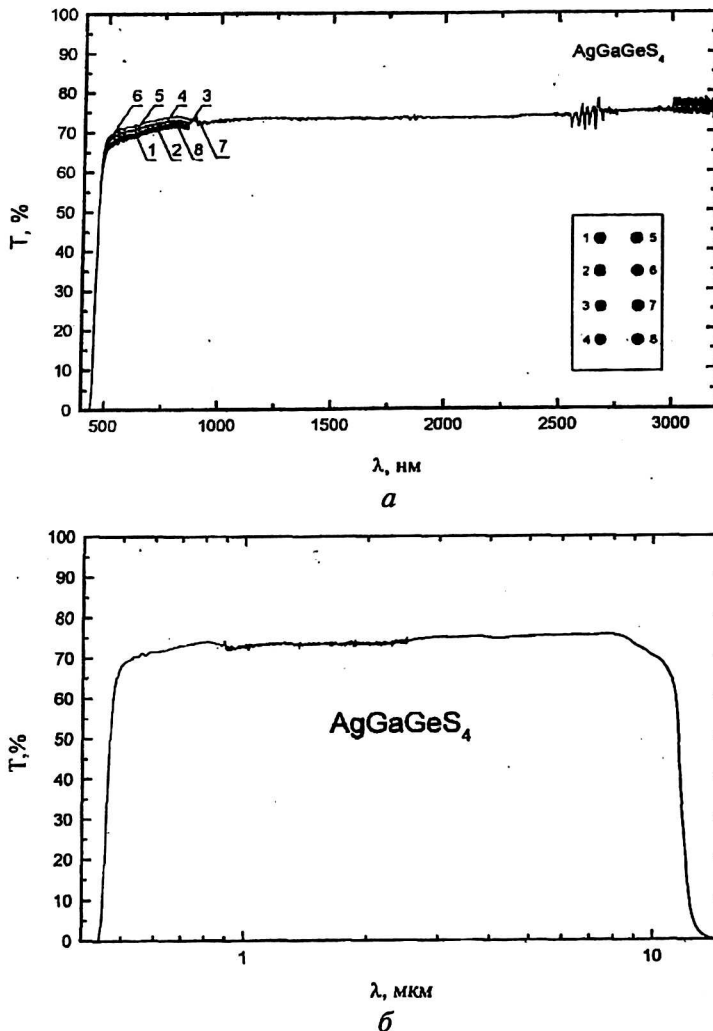


Рис. 1. Спектр прозрачности кристалла  $\text{AgGaGeS}_4$ :  
 а — коротковолновая часть; б — полный

Коротковолновая граница спектра прозрачности по “0” уровню находится в районе 0,44 мкм, а длинноволновая — в районе 14 мкм. По 10%-му уровню границы лежат в пределах 0,445—11,9 мкм. Наличие четкой коротковолновой границы говорит об однородности состава кристалла в различных его участках. Поляризационной зависимости спектра прозрачности в этой области не обнаружено, фоновый пик слабо идентифицируется у длинноволновой границы из-за ограниченной толщины кристалла и невысокой интенсивности. Коротко- и длинноволновые спектры хорошо согласуются в диапазоне 0,9—14 мкм. Верхнее значение коэффициента поглощения в окне максимальной прозрачности, в том числе определенного с помощью прямых измерений на длинах волн He—Ne-лазера, можно оценить как 0,2—0,3 см<sup>-1</sup>. Вариации коэффициента пропускания в различных точках не превысили 0,9 %, что также говорит о достаточно высокой однородности кристалла. Пиков поглощения в районе 2 мкм, характерных для смешанных кристаллов  $\text{AgGa}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Se}_2$  [5] и наблюдаемых нами в кристаллах  $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$  для близких к  $x = 0,5$  отношений смешения также не обнаружено. На длинах волн полосы CO<sub>2</sub>-лазера оптические потери несколько ниже, чем у кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  и  $\text{LiInS}_2$ .

Микрорентгеновский электронно-эмиссионный анализ выполнен с помощью электронного микроскопа фирмы Jeol (Япония) со спектроскопической приставкой фирмы Link (Германия). Относительные вариации содержания компонент кристалла в различных участках поверхности кристалла, согласно вставке на рис. 1, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вариации относительного содержания химических элементов кристалла  $AgGaGeS_4$  в точках 1—8 (вставка на рис. 1, а) поверхности

Точка	Ag	Ga	Ge	S <sub>4</sub>
1	94,56	95,05	100	99,68
2	100	92,67	96,26	97,83
3	92,75	100	98,34	100
4	97,23	94,76	98,96	99,27
5	94,84	99,71	97,72	99,02
6	96,89	96,38	98,65	99,23
7	95,32	90,57	96,37	99,75
8.	96,92	96,86	93,77	99,15
S <sub>III</sub>	99,24	95,75	97,51	99,24
Δ, %	3,82	4,25	2,49	0,76

Максимальное содержание той или иной химической компоненты в какой-либо точке исследования условно принято за 100 %. Содержание элемента в других точках оценивалось по отношению к данной точке. Размер изме-

рительной площадки 1,2x1 мм, глубина анализа — 50 Å. Полученные результаты не противоречат ранее описанной схеме образования кристаллической решетки [1]. Содержание серы в решетке остается неизменным в различных участках, содержание взаимозаменяемых при смешении компонент варьируется. Неучет данных для одной из каждой совокупности точек, характеризующейся наибольшим отклонением результата от усредненного значения S<sub>III</sub> более чем на 20 %, уменьшает вариацию Δ для оставшихся данных. При усреднении данных по большому количеству точек подтверждается и степень стехиометричности состава, определенная ранее. Значения коэффициентов тензора нелинейности восприимчивости второго порядка  $d_{31} = 8$  и  $d_{32} = 12$  п.м/В (точность определения ±15 %) получены из сравнительных измерений эффективности генерации второй гармоники (ГВГ) методом тонкого клина (5°). Коэффициенты  $d_{14} = d_{36}$  опорных клиньев из ZnGeP<sub>2</sub> принимались равными 75 п.м/В.

Значения главных показателей преломления определялись на призмах, вырезанных из монокристаллов. Из-за малых размеров выращенных монокристаллов измерение дисперсионных зависимостей показателей преломления в диапазоне 0,4—18 мкм проведено с помощью малоразмерных призм с гранью 5 мм на установке, созданной на базе ИК-спектрометра ИКС-21, монохроматора МДР-2 и гониметра-спектрометра ГС-5 [3]. Погрешность измерений составила ±2,5·10<sup>-4</sup>. Коэффициенты уравнения Селмейера, имеющего вид  $n^2 = A + B/(C+\lambda^2) + D\lambda^2$ , определены методом угла наименьшего отклонения с помощью призм и представлены в табл. 2 для диапазона 0,45—11,5 мкм.

Таблица 2

Коэффициенты Селмейера для монокристалла  $AgGaGeS_4$

Параметр	x	y	z
A	5,34460	5,31103	5,07772
B	0,17565	0,18103	0,16277
C	-0,07214	-0,06927	-0,06148
D	-0,00255	-0,00231	-0,00157

Дисперсионные зависимости для показателей преломления представлены на рис. 2. В кристаллофизической системе координат имеет место соотношение  $n_x > n_y > n_z$  (обратная оптическая установка).

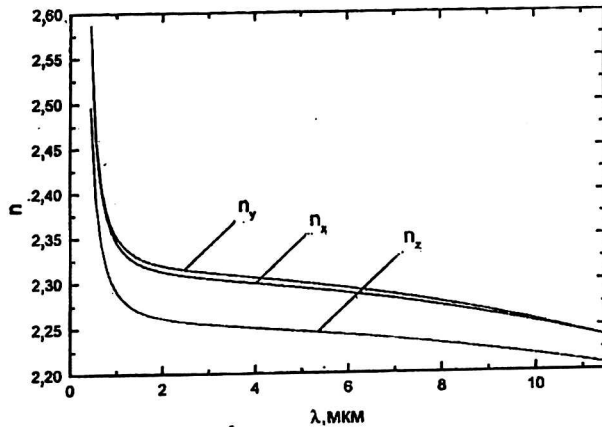


Рис. 2. Дисперсионные зависимости показателей преломления

Двулучепреломление в окне максимальной прозрачности лежит в пределах 0,06, что выше, чем у исходного двулучепреломляющего кристалла  $\text{AgGaS}_2$  (до 0,05). Рассчитанные условия синхронизма для ПГС с накачкой излучением неодимового и медного лазеров представлены на рис. 3, из которого следует, что возможны реализации как генерации второй гармоники, так и параметрической генерации в широкой спектральной области. Согласно традиционной классификации типов взаимодействия в двуосных кристаллах для генерации второй гармоники могут быть реализованы два типа взаимодействия: *ssf* (slow-slow-fast) и *sff* (slow-fast-fast). В табл. 3 приведены распределения направления фазового синхронизма для генерации второй гармоники и длины волн, на которых происходят переходы для обоих типов синхронизма. В скобках указано название оптической оси, вдоль которой имеет место фазовый синхронизм для соответствующего типа взаимодействия.

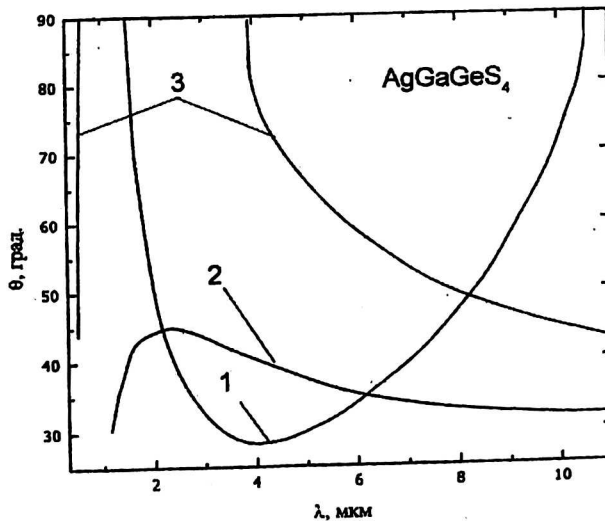


Рис. 3. Кривые фазового синхронизма для:  
1 — ГВГ; 2 — ПГС с накачкой излучением  $\text{YAG:Nd}$  ( $\lambda = 1064$  нм);  
3 — лазера на парах  $\text{Cu}$  ( $\lambda = 1064$  нм)

Таблица 3

Диаграммы направлений фазового синхронизма для генерации второй гармоники

Переход	Диаграммы	$\lambda$ , мкм	
		ssf	sff
00—10		1,4544 (y)	
10—30		1,5367 (z)	
30—31			2,03044 (y)
31—33			2,1715 (z)
33—31			8,4097 (z)
31—30			8,7136 (y)
30—10		10,937 (z)	
10—00		11,04 (y)	

На рис. 4 представлены зависимости длин волн излучения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  от длины волны  $\lambda_3$  ( $\lambda_1^{-1} + \lambda_2^{-1} = \lambda_3^{-1}$ ), для которых в направлении фазового синхронизма sff-типа (кривые 1, 3, 5, 7), fsf-типа (2, 6, 8) и ssf-типа (4) в плоскости  $xz$  выполняется условие группового синхронизма. Номера кривых рис. 4 соответствуют следующим комбинациям для взаимодействующих волн:  $s_1 - f_3 - (1, 4)$ ;  $s_2 - f_3 - (2)$ ;  $s_1 - f_2 - (3)$ ;  $s_2 - f_3 - (5)$ ;  $f_1 - f_3 - (6)$ ;  $f_2 - f_3 - (7)$  и  $f_1 - s_2 - (8)$ . Эти результаты показывают, что в широком диапазоне длин волн возможно преобразование частоты фемтосекундных импульсов.

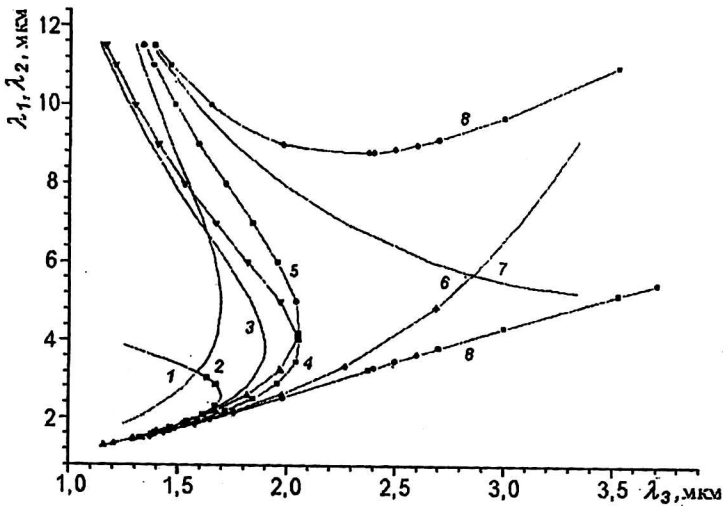


Рис. 4. Спектральная зависимость группового синхронизма для взаимодействующих волн

Лучевая стойкость кристаллов  $AgGaGeS_4$  определилась в сравнении с другими кристаллами в идеальных условиях эксперимента. В качестве источника накачки использовался ТЕА  $CO_2$ -лазер со стабильными параметрами, не имеющий азотного "хвоста" излучения [6]. Соотношение лучевой стойкости

кристаллов  $ZnGeP_2 : AgGaS_2 : AgGaGeS_4 = 1 : 1,05 : 1,62$  и составляет 142, 149 и 230 МВт/см<sup>2</sup>, соответственно.

Компоненты тензора нелинейной восприимчивости определены в сравнительном эксперименте по ГВГ. По совокупности полученных данных проведен сравнительный анализ возможностей ряда распространенных кристаллов среднего ИК и малоиспользуемых кристаллов прозрачных, в том числе и в видимой области спектра (табл. 4).

Таблица 4

Сравнительные характеристики нелинейных кристаллов для ГВГ CO<sub>2</sub>-лазеров

Кристалл	$\Delta\lambda$ , мкм	$n_{9-11}$	$\Delta n$	$d$ , п.м/В	$d_{eff}$	$d_{eff}$ , п.м/В	$I_{th}$ , отн. ед.	$M$ , отн. ед.	$I_{th} \times M$ , отн. ед.
ZnGeP <sub>2</sub>	0,7—12 (2—11,2)	3,1	0,04	$d_{36} = 75$	$d_{36} \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\varphi$	$\leq 30,5$	1	1	1
CdGeAs <sub>2</sub>	2,4—18 (4,5—16,5)	3,5	0,09	$d_{36} = 236$	$d_{36} \cdot \sin 2\theta \cdot \cos 2\varphi$	104	1,15	8	9,5
AgGaS <sub>2</sub>	0,45—13 (0,53—12,6)	2,34	0,05	$d_{36} = 12$	$d_{36} \cdot \sin \theta \cdot \sin 2\varphi$	10	1,05	0,3	0,32
AgGaGeS <sub>4</sub>	0,45—14,5 (0,5—13,5)	2,3	0,06	$d_{32} = 13$ $d_{31} = 8$	$d_{32} \cdot \cos^2 \varphi +$ $+ d_{31} \cdot \sin^2 \varphi (xy)$	9,8	1,6	0,8	1,4
LiInS <sub>2</sub>	0,45—15 (0,55—13,5)	2,2	0,06	$d_{33} = 12$ $d_{31} = 10$ $d_{32} = 6,5$	$d_{32} \cdot \cos^2 \varphi +$ $+ d_{31} \cdot \sin^2 \varphi (xz)$	10,5	1,3	0,3	0,4
HgGa <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	0,49—15,5 (0,55—13,5)	2,45	0,04 5	$d_{36} = 32$ $d_{31} = 12$	$d_{36} \cdot \sin 2\varphi +$ $+ d_{31} \cdot \cos 2\varphi$	33	2,2	2,5	5,5

Таким образом, проведенные исследования расширили немногие известные данные о кристалле AgGaGeS<sub>4</sub>. Показано, что наряду с расширением области прозрачности и увеличением двулучепреломления, этот кристалл имеет лучевую стойкость в 1,6 раза выше по сравнению с кристаллами ZnGeP<sub>2</sub>. По совокупности свойств, включая широкий диапазон прозрачности, отсутствие пиков поглощения на длинах волн твердотельных лазеров и возможность выполнения условий синхронизма, этот кристалл превосходит все известные кристаллы по возможностям создания ряда параметрических преобразователей частоты. К ним относятся не только ПГС с накачкой твердотельными лазерами, но также ап-конвертеры излучения CO<sub>2</sub>-лазеров в видимый диапазон и, скорее всего, удвоители частоты последних. Следует отметить возможность создания ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой излучением лазеров видимого диапазона, в частности лазера на парах меди. Имеется возможность создания преобразователей частоты пико- и фемтосекундных импульсов.

### Литература

1. Бадиков В. В., Тюлюна А. Г., Шевырдяева Г. С., Шеина С. Г. // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. С. 248.
2. Бадиков В. В., Троценко Н. К., Тюлюна А. Г., Шевырдяева Г. С. // Тез. Всес. конф. "Материалы для оптоэлектроники". — Ужгород, 1980. С. 56.
3. Победимская Е. А., Алимова А. А., Белов Н. В., Шевырдяева Г. С. // В сб. Оптические свойства и условия роста тиогалатов серебра и ртути. — М. 1982/Деп. в ВИНТИ. № 6319. С. 59.
4. Бадиков В. В., Тюлюна А. Г., Шевырдяева Г. С. Получение и некоторые свойства селеногерманатогалата серебра // Тез. 7-й Всес. конф. по росту кристаллов. — М., 1988. Т. III. С. 164.
5. Андреев Ю. М., Батулин И. В., Гейко П. П., Гусамов А. И. // Квантовая электроника. 1999. Т. 29. С. 66.
6. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Воеводин В. Г., Гейко Л. Г., Гейко П. П., Иващенко М. В., Карапузииков А. И., Шерстов И. В. Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине волн 9,55 мкм // Там же (в печати).

## Optical properties of new nonlinear $\text{AgGaGeS}_4$ crystal

*Yu. M. Andreev, L. G. Geiko, P. P. Geiko*  
Institute for Optical Monitoring SB RAS, Tomsk, Russia

*V. V. Badikov*  
Kuban State University, Krasnodar, Russia

*S. G. Grechin*  
Bauman State Technical University, SRI Radioelectronics and Laser Technology, Moscow, Russia

*Investigation results of optical properties of new mixed nonlinear bixial  $\text{AgGaGeS}_4$  crystal are represented. The crystal is solide solution  $\text{AgGaS}_2:\text{GeS}_2$ , transparent at 0.45–13.5  $\mu\text{m}$  spectral range and belongs to  $mm2$  point group symmetry. Damage threshold is 1.6 times higher than  $\text{ZnGeP}_2$  crystal has under pulse TEA  $\text{CO}_2$ -laser pumpe. Sellmeier coefficients for spectral range 0.45–11.5  $\mu\text{m}$  and second order non-linear susceptibility are determined.*