

# 单晶 $\text{AgGaSe}_2$ 红外倍频器\*

程干超 杨琳 史保森 吴海信 程宁

(中国科学院安徽光机所, 合肥 230031)

**提要** 采用竖式布里奇曼法生长了若干优质的  $\phi 20 \times 80 \text{ mm}$   $\text{AgGaSe}_2$  单晶体。经过  $\text{Ag}_2\text{Se}$  共存下退火的样品, 其通光波段透过率几乎都达到反射极限。计算了 I 型和 II 型红外倍频器的角度调谐特性曲线, 利用上述晶体制备了  $10.6 \mu\text{m}$  辐射的 I 型相位匹配倍频器。在一台 TEA  $\text{CO}_2$  激光器的  $10.6 \mu\text{m}$  倍频实验中测得相位匹配角为  $56.1^\circ$ , 接收角参数  $\Delta\theta \cdot L$  为  $1.04^\circ \cdot \text{cm}$ 。

**关键词**  $\text{AgGaSe}_2$ , 红外倍频器, 相位匹配

## 1 引言

稀土离子 Ho, Tm, Er 激活介质输出  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  激光<sup>[1]</sup>, 进而利用非线性晶体  $\text{LiNbO}_3$ , KTP 的 OPO 技术可以获得  $1 \sim 4 \mu\text{m}$  的调谐激光<sup>[2]</sup>。这是目前固体激光系统输出的最长波长。光谱学、遥感、雷达和测距及军事激光对抗期待  $5 \sim 20 \mu\text{m}$  长波长的红外光源<sup>[3,4]</sup>。目前较成熟的光源之一是  $\text{CO}_2$  激光器, 其输出谱线可在  $8.7 \sim 11.8 \mu\text{m}$  范围调谐。如果用非线性晶体对这些谱线进行二倍频、三倍频谱波变换, 便可获得  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  的宽带调谐光源, 广泛用于上述各领域。 $\text{AgGaSe}_2$  是当今国际上公认的  $1 \sim 20 \mu\text{m}$  波段有效的优良非线性材料之一, 是用于  $\text{CO}_2$  激光频率转换的首选晶体<sup>[5]</sup>。据我们所知, 国外用  $\text{AgGaSe}_2$  作  $\text{CO}_2$  激光倍频已获得 14% 的内部能量转换效率<sup>[5]</sup>, 而三倍频的转换效率已达 30%<sup>[6]</sup>。

$\text{AgGaSe}_2$  为黄铜矿型的 I - III - VI<sub>2</sub> 族半导体, 在  $0.7 \sim 18 \mu\text{m}$  波段有良好的透光性能, 大的非线性系数 ( $d_{36}$  为 KDP 的 90 倍)。该材料色散较小, 而双折射也合适, 故其谐波变换的波长范围很宽 ( $3 \sim 13 \mu\text{m}$ )。

我们生长了若干优质的  $\text{AgGaSe}_2$  单晶体, 设计制备了用于  $\text{CO}_2$  激光倍频的 I 型匹配  $\text{AgGaSe}_2$  红外倍频器。本文将报道器件的制作及性能测试的初步结果。

## 2 单晶制备

光学品质优良的  $\text{AgGaSe}_2$  单晶是采用竖式布里奇曼法生长的<sup>[7]</sup>, 晶体棒尺寸为直径  $\sim 20 \text{ mm}$ , 长  $\sim 80 \text{ mm}$ 。进而将晶体在  $800^\circ\text{C}$  温度  $\text{Ag}_2\text{Se}$  共存下退火处理 80 h, 以消除内部的光散射颗粒, 改善红外光谱的透过率。

我们在 HG-1 型红外光学装置上测试了晶体样品的丝网成像图, 从图上可以看出单晶的

\* 本工作得到国家自然科学基金和“863”计划资助。

光学质量是均匀的。

用 UV-360 型和 PE-599B 型分光光度计测量了晶体样品的光谱特性, 见图 1。可看出除  $14.5 \mu\text{m}$  附近有弱的三声子吸收外, 在  $0.7 \sim 18 \mu\text{m}$  范围内  $\text{AgGaSe}_2$  都有很高的光谱透过率。

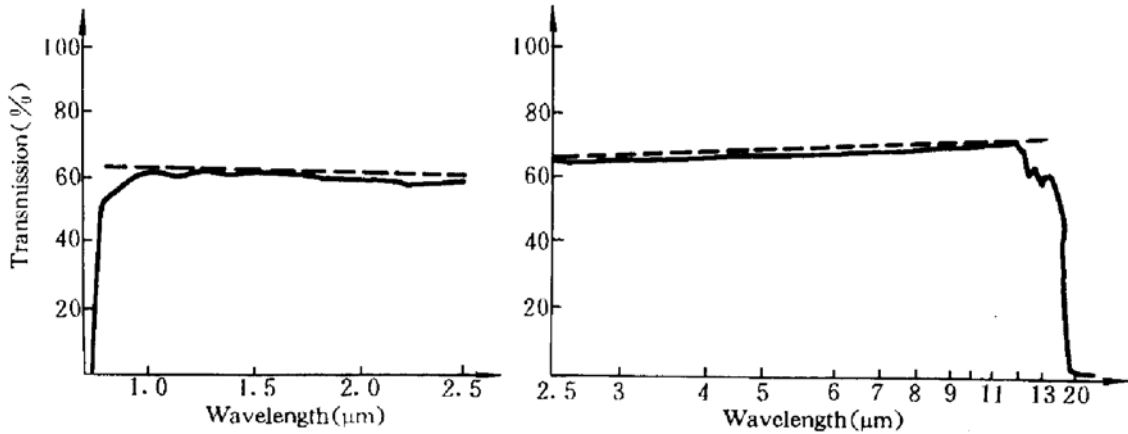


Fig. 1 Optical transmission spectra for  $\text{AgGaSe}_2$  sample (12 mm thick), and the dashed lines represent the reflectivity loss for transmission calculated after the data of G. D. Boyd<sup>[8]</sup>

### 3 倍频器设计

在单光轴或双光轴晶体中, 由于色散造成的基频光和倍频光的相位失配通常用波数差  $\Delta k = 4\pi/\lambda_1(n_1 - n_2)$  表示, 式中  $\lambda_1$  为基频光波长,  $n_1$  和  $n_2$  分别为基频和倍频光的折射率。使这两束光相速度相同, 相位达到匹配的办法是利用晶体的自然双折射来补偿色散。这些晶体在一个给定的传播方向, 对应于两个允许的正交偏振态有两种折射率  $n_e$  和  $n_o$ , 恰当选择偏振态和传播方向, 便能获得  $\Delta k = 0$ , 这就是折射率匹配, 是设计和制作倍频器的方法依据。

$\text{AgGaSe}_2$  为负单轴晶体, 寻常折射率  $n_o$  大于非常折射率  $n_e$ , 在透光域为正常色散。G. Boyd 等<sup>[8]</sup>测定了  $\text{AgGaSe}_2$  在  $0.72 \sim 13.5 \mu\text{m}$  范围的主折射率。H. Kildal 等<sup>[9]</sup>将这些折射率数据拟合成一个如下的 Sellmeier 方程

$$n^2 = A + \frac{B}{1 - (D/\lambda)^2} + \frac{C}{1 - (E/\lambda)^2} \quad (1)$$

上式中的 Sellmeier 系数值列于表 1。

Table 1  $\text{AgGaSe}_2$  Sellmeier coefficient

	A	B	C	D ( $\mu\text{m}$ )	E ( $\mu\text{m}$ )
$n_o$	3.9362	2.9113	1.7954	0.38821	40
$n_e$	3.3132	3.3616	1.7677	0.38201	40

在极坐标中单轴晶的非常折射率  $n_e(\omega, \theta)$  表示为

$$n_e(\omega, \theta) = \left[ \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(\omega)} \right]^{-1/2} \quad (2)$$

负单轴晶 I 类 ( $oo - e$ ) 和 II 类 ( $eo - e$ ) 二倍频相位匹配条件分别为

$$n_e(2\omega, \theta_m) = n_o(\omega) \quad (3)$$

$$n_e(2\omega, \theta_m) = [n_e(\omega, \theta_m) + n_o(\omega)]/2 \quad (4)$$

上述式中  $\omega$ ,  $2\omega$  为基频光、倍频光角频率,  $\theta$  为基频光波法线与光轴夹角,  $\theta_m$  为相位匹配时的夹

角。

AgGaSe<sub>2</sub> 的双折射  $n_e - n_o$  约为  $-0.032$ , 可以补偿其透光波段内的光色散, 实现相位匹配。根据 Sellmerier 色散方程(1), 能计算出分布于整个 AgGaSe<sub>2</sub> 晶体透光波段上的一些主要基频光波长及其倍频光波长的主折射率值, 进而根据(2), (3)和(4)式可计算出不同基频光波长下实现 I 类、II 类相位匹配的匹配角。我们在计算机上完成了上述计算, 绘制出了不同波长下的相位匹配曲线, 如图 2 所示。由此可以看出, AgGaSe<sub>2</sub> 用于红外倍频的基波范围为  $3 \sim 12.8 \mu\text{m}$  (I 类),  $4.6 \sim 8 \mu\text{m}$  (II 类), 匹配角范围为  $40 \sim 90^\circ$  (I 类),  $66 \sim 90^\circ$  (II 类)。AgGaSe<sub>2</sub> 用于 CO<sub>2</sub> 激光倍频只能选择 I 类相位匹配, 对 10P(20) 线  $10.6 \mu\text{m}$ , 我们计算出匹配角  $\theta_m = 55.02^\circ$ , 在这个传播方向,  $n_e^{2\omega}(\theta_m) = n_o^\omega$ , 如图 3 所示。

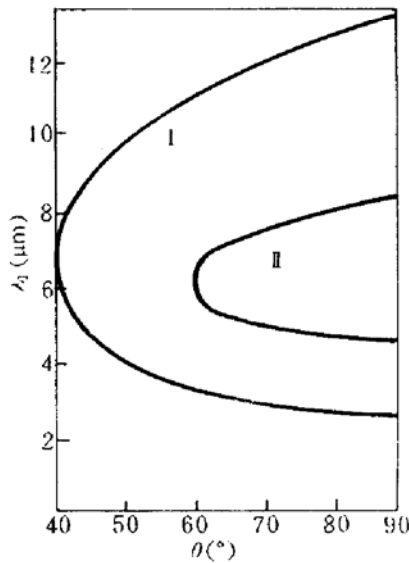


Fig. 2 Phase-matching angle  $\theta_m$  versus  $\lambda_1 = 2\lambda_2$  for phase-matched frequency doubling in AgGaSe<sub>2</sub>, curves shown are for both type-I ( $o + o \rightarrow e$ ) and type-II ( $o + e \rightarrow e$ ) phase matchings

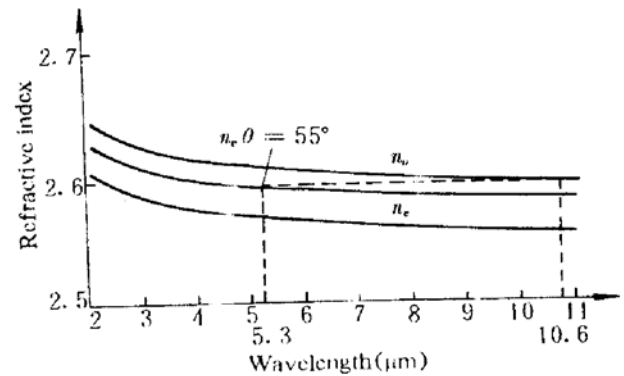


Fig. 3 Type I phase matching for frequency doubling of the  $10.6 \mu\text{m}$  CO<sub>2</sub> laser using AgGaSe<sub>2</sub> crystals. The crystal is oriented at  $\theta = 55^\circ$  (calculated after the data of H. Kildal<sup>[7]</sup>)

按照上述设计思想, 我们对优选出的 AgGaSe<sub>2</sub> 晶体棒用 X 射线定向仪定向, 然后切割、研磨, 最后进行通光端面的抛光。制成的倍频器尺寸为  $8 \times 10$  (光孔)  $\times 12$  (长度) mm, 通光面法线与光轴的夹角  $\theta = 55^\circ$ , 晶体定向的精度为  $\pm 0.3^\circ$ 。

#### 4 倍频性能

倍频实验的详情已在文献[10]中报道。 $10.6 \mu\text{m}$  红外光源来自一台 TEA CO<sub>2</sub> 激光器, 脉冲频率为 1 pps, 脉宽为 150 ns, 输出能量为  $15 \sim 50 \text{ mJ}$ 。我们固定基频光能量输入在 30 mJ, 测量了倍频器的相位匹配接收角, 如图 4 所示, 12 mm 长倍频器的外接收角为  $2.25^\circ$ , 内接收角为  $0.87^\circ$ 。实验测得 AgGaSe<sub>2</sub> 晶体的相位匹配角为  $56.1^\circ$ 。

相位匹配角的实验值与计算值有差别, 这是由于 AgGaSe<sub>2</sub> 存在一个富 Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  $\sim 1\%$  的固溶区引起折射率的微小变化所致。文献也曾报道实验值从  $55^\circ$  到  $57 \pm 0.5^\circ$ <sup>[3,11]</sup>。

接受角  $\Delta\theta$  是倍频器对基频光束偏离匹配角  $\theta_m$  造成倍频效率下降程度的衡量, 与倍频器长度  $L$  有关。通常用参数  $\Delta\theta \cdot L$  来标志特定材料的这一本征性质。大的  $\Delta\theta \cdot L$  值意味着入射角的

微小偏差不致引起倍频效率大幅度下降,倍频容易实现,对基频光束的发散度限制也有所宽容。我们测得的  $\Delta\theta \cdot L$  值为  $1.04^\circ \cdot \text{cm}$ ,与 R. C. Eckardt<sup>[5]</sup> 报道的  $1.0^\circ \cdot \text{cm}$  很接近。 $\text{AgGaSe}_2$  折射率对温度的变化率很小( $\sim 0.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ),室温倍频实验的温度稳定性很好。

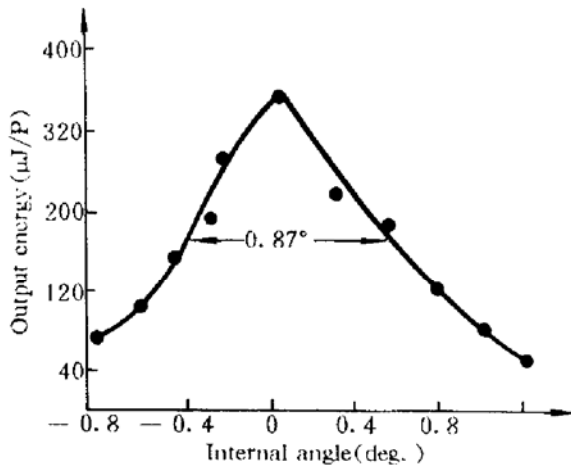


Fig. 4 Angular dependence of frequency doubled output energy for a 30 mJ/pulse input of the  $10.6 \mu\text{m}$  radiation in a 12 mm long  $\text{AgGaSe}_2$  crystal. The phase matching angle is about  $56.1^\circ$

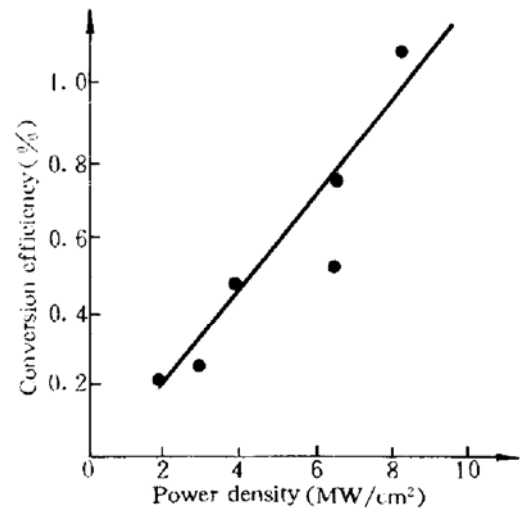


Fig. 5 Conversion efficiency vs power density of the pump light from a TEA  $\text{CO}_2$  laser at  $10.6 \mu\text{m}$

倍频器的转换效率随基频光功率密度增加呈上升趋势,如图 5。然而效率的上升受到晶体表面损伤的限制。当  $10.6 \mu\text{m}$  功率密度增至  $11 \text{MW}/\text{cm}^2$  时,10~12 个脉冲后晶体的后表面开始出现灰色的损伤斑,而前表面仍完好。初步分析,这是由于晶体的热透镜效应引起的。文献报道  $\text{AgGaSe}_2$  的表面损伤阈值  $10\sim 30 \text{MW}/\text{cm}^2$ <sup>[9,12]</sup>。良好的表面抛光质量和镀光学增透膜将显著提高损伤阈值。在国内, $\text{AgGaSe}_2$  的机械抛光也是初次尝试。目前国际上认为红外材料的表面损伤主要是由于表面的光能量吸附,一些主要国家都投入力量进行研究,预期不久的将来可以得到解决。值得注意的是, $\text{AgGaS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$  晶体的体损伤阈值很高,超过  $300 \text{MW}/\text{cm}^2$ 。

**感谢** 杨立书副研究员帮助测量了倍频器数据,刘来保副研究员为晶体进行 X 射线定向。在此一并致谢。

### 参 考 文 献

- 1 J. Hecht. Rare earths create useful long-wavelength lasers. *Laser Focus World*, 1993, **29** : 135
- 2 W. Bosenberg, D. Guyer, D. Lowenthal. Parametric optical generation; from research to reality. *Laser Focus World*, 1992, **28** : 165
- 3 R. L. Byer, E. K. Gustafson, R. Trebino. Tunable solid-state lasers for Remote Sensing, Springer Series in Opticscience, **51** : 139
- 4 J. R. Hobbs. Infrared lasers may foil missile guidance. *Laser Focus World*, 1993, **29** : 31
- 5 R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer. Efficient second harmonic generation of  $10 \mu\text{m}$  radiation in  $\text{AgGaSe}_2$ . *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(8) : 786
- 6 K. Kato. High-efficiency frequency tripling of  $\text{CO}_2$  laser rad radiation in tandem  $\text{AgGaSe}_2$ . to be published.
- 7 J. C. Brice. The growth of crystals from liquids. Amsterdam; North-Holland, 1973. 207
- 8 G. D. Boyd, H. M. Kasper, J. H. Mcfee. Linear and nonlinear optical properties of some ternary selenides. *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, **QE-8** : 900

- 9 H. Kildal, J. C. Mikkelsen. The nonlinear optical coefficient, phase-matching, and optical damage in the chalcopyrite AgGaSe<sub>2</sub>. *Opt. Commun.*, 1973, 9(3): 315
- 10 杨立书, 程干超, 杨琳. 在 AgGaSe<sub>2</sub> 中 TEA CO<sub>2</sub> 激光的倍频产生. *光学学报*, 1995, 15(3): 374
- 11 R. L. Byer, M. M. Chey, R. L. Herbst. Second harmonic generation and infrared mixing in AgGaSe<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, 24(2): 65
- 12 R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer. Broadly tunable infrared parametric oscillator using AgGaSe<sub>2</sub>. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 49(11): 608

## Infrared Frequency Doublers of AgGaSe<sub>2</sub> Crystals

Cheng Ganchao Yang Lin Shi Baoshen Wu Haixin Cheng Ning

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica, Hefei 230031)

**Abstract** Several high quality crystals of AgGaSe<sub>2</sub> have been grown utilizing the vertical Bridgman technique. Boule sizes were typically 20 mm in diameter and 80 mm long. The optical transmission of AgGaSe<sub>2</sub> samples annealed in the presence of Ag<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> is essentially reflection-limited over most of its transmission ranges. Calculations were made of the angular tuning characteristics of infrared frequency doublers using type I and type II processes. The frequency doublers of 10.6 μm radiation for type I phase matching were built from these crystals. The phase matching angle measured experimentally is 56.1°, and the acceptance angle parameter  $\Delta\theta \cdot L$  is 1.04° · cm in a frequency doubling experiment of the 10.6 μm radiation from a TEA CO<sub>2</sub> laser.

**Key words** infrared frequency doubler, phase matching