

大功率 CO₂ 激光器倍频晶体综述

罗旭 冯驰 陈欣 惠勇凌 姜梦华 雷訇 李强

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 介绍了中红外激光的产生方式以及各种中红外激光器的特点。结合 CO₂ 激光器倍频产生中红外的优点,重点讨论了 CO₂ 激光器倍频晶体的性能。对常用的双折射相位匹配(BPM)倍频晶体和准相位匹配(QPM)倍频晶体性能进行了比较分析。展望了高功率 CO₂ 倍频激光器的发展需要解决的问题及可能的技术途径。

关键词 非线性光学; CO₂ 激光器; 倍频; 准相位匹配; 中红外

中图分类号 O437.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.090005

Review of Frequency Doubling Crystal in High Power CO₂ Lasers

Luo Xu Feng Chi Chen Xin Hui Yongling Jiang Menghua Lei Hong Li Qiang

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract The methods to produce mid-infrared lasers and the features of different mid-infrared lasers are introduced. Combined with the advantages of the second harmonic generation in CO₂ laser, the performance of frequency doubling crystals in the CO₂ laser are mainly discussed. The performances of the most widely used birefringent phase matching (BPM) and quasi phase matching (QPM) frequency doubling crystals are compared and analyzed. The problems and probable techniques for the development of second harmonic generation in CO₂ laser are previewed.

Key words nonlinear optics; CO₂ laser; frequency doubling; quasi-phase matching; mid-infrared

OCIS codes 190.4400; 160.4330; 140.3515

1 引言

波长为 3~5 μm 的中红外激光在大气中具有吸收和散射小的特性,在光谱学、遥感、计量、环境监测等方面得到广泛应用。高功率的中红外激光在大气中的传输距离远,有非常广阔的应用前景,如长距离红外凝视成像、激光雷达、红外对抗等。

中红外激光有多种产生方式,总体上可以分为能级跃迁方式和非线性方式两种^[1]。能级跃迁方式主要有 HF 和 DF 化学激光器、自由电子激光器、泛频 CO 激光器、半导体激光器和光纤激光器。HF 和 DF 化学激光器通过化学反应来实现粒子数反转产生中红外激光,输出功率可达兆瓦量级,但需要大型的真空泵,消耗昂贵气体进行化学反应,废弃物毒性很强,主要用于大功率激光武器的研制,并以进一步提高输出功率和光束质量为发展方向^[2]。自由电子激光器能把相对论电子束的能量转换成相干辐射中红外,不存在击穿的问题,可以长时间不间断工作,未来的自由电子激光器将向着短波长、小体积和高效率方向发展^[3]。这两种激光器可以产生兆瓦量级中红外激光,但由于体积庞大,价格昂贵,仅在一些特定的需求下应用。

泛频 CO 激光器输出波长范围 2.6~4.2 μm,目前泛频输出功率可达百瓦^[4],转换效率高,而且光束质量好,但是 CO 泛频受激跃迁比基频跃迁的增益系数小 1~2 个数量级^[5],并且必须工作在 100 K 以下才能

收稿日期: 2012-04-16; **收到修改稿日期**: 2012-05-03; **网络出版日期**: 2012-06-26

基金项目: 北京市自然科学基金(4112005)资助课题。

作者简介: 罗旭(1988—),男,硕士研究生,主要从事能量光电子技术与系统方面的研究。

E-mail: luoxu@emails.bjut.edu.cn

导师简介: 李强(1965—),男,博士,教授,主要从事大功率固体激光技术与加工系统等方面的研究。

E-mail: ncltlq@bjut.edu.cn

保证较高的电光效率。半导体激光器有量子阱激光器和量子级联激光器(QCL)两种,铽化物量子阱激光器能够获得中红外激光,低温条件下可以达到瓦级输出,由于大多铽化物室温下增益系数不高,加上铽化物器件工艺不成熟等因素,室温下功率较低;QCL的工作原理不同于传统量子阱半导体激光器,输出波长与有源区量子阱厚度有关,目前有效输出波长范围 $4.3\sim 24.0\ \mu\text{m}$,可通过改变温度或电流进行调谐,室温下可以输出瓦级中红外激光,由于QCL材料加工精度在单原子层水平,技术难度大。经过多年的发展,部分QCL在国外已经进入工业化^[6]。光纤激光器具有光束质量好、体积小、转换效率高、散热效果好等优点,它可以通过掺杂 Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} 等重金属元素获得中红外辐射,但由于 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段内激发态的无辐射跃迁几率高,上能级寿命短,因此效率不高,室温下 $1.90\sim 3.05\ \mu\text{m}$ 效率相对较高。为了降低无辐射跃迁的影响,中红外波段光纤多采用低声子能量的氟化物玻璃光纤和硫属化物玻璃光纤,而这两种低声子能量光纤制备工艺不成熟,中红外光纤的质量、耐久性、热导性能并不优秀^[7],目前 $3\ \mu\text{m}$ 附近中红外输出功率为几十瓦。上述3种中红外激光器目前正处于发展阶段,泛频CO激光器需要在低温下才能高效运转,同时需要抑制基模输出,室温运转功率不高;半导体激光器铽化物量子阱器件和QCL材料制备工艺不成熟,输出功率低,光束质量不高;光纤激光器中红外波段光纤质量不高,室温下 $3\sim 5\ \mu\text{m}$ 波段效率较低,并且难于获得短脉宽、高峰值功率输出。随着研究的不断深入,新材料和新技术不断涌现,它们将在中红外应用领域发挥各自的优势。

非线性方式是采用已有的技术成熟的激光源,通过非线性频率变换产生中红外激光,其中研究最多的是光学参量振荡器(OPO)和CO₂激光器倍频两种方式。采用全固态激光抽运的光学参量振荡器调谐范围宽,能够继承全固态激光器体积小、效率高、性能稳定以及光束质量高的优点,一直是国内外研究的热点^[8],目前为止报道的最高输出功率能达到 $30\ \text{W}$ ^[9]。光学参量振荡器目前实用的非线性晶体主要有掺氧化镁的周期极化铌酸锂(MgO:PPLN)和 ZnGeP_2 。 MgO:PPLN 由于需要周期极化,受到击穿阈值的限制,厚度大多不超过 $2\ \text{mm}$,使用功率不高; ZnGeP_2 对波长在 $2\ \mu\text{m}$ 以下的红外光吸收强烈,因此研究高功率、高光束质量的波长 $2\ \mu\text{m}$ 以上的抽运源成为发展的关键。另一种通过非线性频率变换获得中红外激光的方法是对CO₂激光进行倍频。CO₂激光器最主要的优点是功率大、效率高,电光转换效率能够超过 30% ,并且相干性好,工作稳定,能实现单模运转。随着横向激励高气压(TEA)CO₂激光器的出现,CO₂激光器实现了高功率脉冲输出,目前的TEA CO₂激光器已经形成系列化商品,峰值功率可达 $10^{10}\ \text{W}$,脉宽在纳秒量级,频谱范围宽,同时能够实现波长的连续可调,为CO₂激光器的非线性光学研究奠定了基础。CO₂激光器是技术相对成熟的抽运源,工作寿命已经可以超过 $20000\ \text{h}$,维护费用低,对CO₂激光有效倍频是产生高功率、高平均功率、宽频带中红外激光的重要手段。

本文重点介绍了CO₂倍频晶体的研究进展,对双折射相位匹配(BPM)倍频晶体和准相位匹配(QPM)倍频晶体性能进行了比较分析,并展望了高功率CO₂倍频激光器的发展、需要解决的问题及可能的技术途径。

2 CO₂激光器倍频晶体

理想的倍频晶体应该满足非线性光学系数大、对基波和谐波的光学吸收系数小、对基波和谐波的激光损伤阈值高、热导率大、晶体生长技术成熟等条件。同时满足这些条件并不容易,多年来人们做了大量尝试,能够用于CO₂激光器倍频的晶体很多,晶体匹配方式分为BPM和QPM两种。

CO₂激光器倍频的BPM晶体主要有 Te , Ag_3AsS_3 , AgGaS_2 , LiInSe_2 , LiGaTe_2 , Tl_3AsSe_3 , CdGeAs_2 , AgGaSe_2 , GaSe , HgGa_2S_4 , ZnGeP_2 等。 Te 晶体具有非常高的非线性系数,1970年成为第一个用于CO₂激光器倍频的双折射晶体,由于多光子吸收、走离效应大、效率较低,没有得到广泛应用^[10]。随后发现众多三元黄铜矿透光范围覆盖红外波段,并且非线性系数大。 Ag_3AsS_3 晶体由于表面损伤阈值低、热导率不高并且难于获得均匀单晶,1980年被 AgGaS_2 和 GaSe 取代。 AgGaS_2 晶体生长技术相对成熟,但晶体的损伤阈值不高,热导率差,虽然它与 GeS_2 等比例掺杂获得的 AgGaGeS_4 晶体热导率有所提高,该波段性能仍然不及 AgGaSe_2 ^[11]。 LiInSe_2 晶体是20世纪90年代发展起来的红外晶体,目前由于很难制备高光学质量晶体,对CO₂波段吸收较大,理论上可以对CO₂激光倍频,但相比较而言更适合用于OPO产生中红外。 LiGaTe_2 晶体有效非线性系数大,目前该晶体生长技术还不成熟,晶体吸收较大,倍频效果不理想^[12]。 Tl_3AsSe_3 是一

种有剧毒的倍频晶体,在1996年实现了6W准连续中红外输出,但由于晶体损伤阈值低,加上晶体制备困难,高功率输出难度大^[13]。大部分三元黄铜矿双折射晶体存在热导率和损伤阈值低的问题,双折射晶体中AgGaSe₂,GaSe,HgGa₂S₄,ZnGeP₂,CdGeAs₂晶体性能相对较好,研究较多,其中AgGaSe₂与AgInSe₂掺杂的晶体AgGa_{1-x}In_xSe₂可以使损伤阈值大幅提高;HgGa₂S₄通过与CdGa₂S₄掺杂形成的Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄晶体,可以实现非临界相位匹配。

用于CO₂激光器倍频的QPM晶体主要有GaAs和ZnSe,由于它们各向同性无法进行BPM,需要制备周期结构QPM晶体。QPM技术是近年来发展迅速的一项技术,红外波段QPM的实验基于GaAs晶体。表1对比了现阶段用于CO₂倍频晶体的性能^[14~22],从晶体性能上看GaAs与目前广泛使用的体材料相比有很大竞争力。GaAs晶体是重要的半导体材料,生长技术成熟,在红外波段OPO和倍频方面也有应用。对于CO₂激光倍频,GaAs晶体在基频光和倍频光波段的透射率高,非线性系数大,损伤阈值较高,热导率接近ZnGeP₂的2倍,综合性能优于目前常用的双折射晶体。另一种用于QPM的是ZnSe晶体,拥有更高的透射率和损伤阈值,热稳定性好,红外波段的光学性能更好,在高功率下的倍频品质因数高于GaAs,但是ZnSe晶体生长工艺没有GaAs晶体成熟,单晶价格昂贵。

目前常用于CO₂激光器倍频的双折射晶体有AgGaSe₂,GaSe,HgGa₂S₄,ZnGeP₂,CdGeAs₂和部分掺杂晶体,常用的QPM倍频晶体为GaAs,这些晶体的主要性能参数如表1所示,表中 d_{eff} 为有效非线性系数; α_{ω} 为晶体对基频光的线性吸收系数; $\alpha_{2\omega}$ 为晶体对倍频光的线性吸收系数; I_{thr} 为基频光波长10.6 μm ,脉冲宽度150ns时(已标明除外)激光诱导的体损伤阈值; κ 为热导率; M_{eff} 为倍频晶体品质因数, $M_{\text{eff}} = d_{\text{eff}}^2 / (n_1^2 n_2)$ 。下面将对这些常用晶体进行详细讨论。

表1 CO₂激光器倍频晶体性能参数比较Table 1 Performance comparison of frequency doubling crystals for CO₂ laser

	AgGaSe ₂	ZnGeP ₂	GaSe:S	HgGa ₂ S ₄	CdGeAs ₂	AgGa _{1-x} In _x Se	Cd _x Hg _{1-x} Ga ₂ S ₄	GaAs (QPM)
$d_{\text{eff}} / (\text{pm/V})$	25.50	50.56	55.4	38.14	124.37	~43.00	~37.00	57.00
$\alpha_{\omega} / \text{cm}^{-1}$	0.007	0.9	0.081	0.2-0.3	0.5	~0.158	<0.1	0.005
$\alpha_{2\omega} / \text{cm}^{-1}$	0.05	0.01	<0.1	~0.15	1.3	~0.157	<0.1	0.016
$I_{\text{thr}} / (\text{MW}/\text{cm}^2)$	10~20	~60	~30	300(30 ns)	33~40	~30(70 ns)	~271(30 ns)	50~110
$\kappa / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) // c$	1.0	36	16.2	2.5~2.9	1.0	—	—	52
$\kappa / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \perp c$	1.1	35	2	2.3~2.4	11.4	—	—	52.3
$n_1(\omega)$	2.59	3.07	2.70	2.38	3.50	~2.60	~2.32	3.27
$n_2(2\omega)$	2.61	3.11	2.72	2.42	3.52	~2.62	~2.37	3.29
M_{eff}	37.14	87.2	156	76.3	358.7	113.0	107.32	92.35

2.1 双折射晶体

双折射晶体中AgGaSe₂,ZnGeP₂,GaSe,HgGa₂S₄,CdGeAs₂晶体性能相对较好,目前研究较多。AgGaSe₂,ZnGeP₂,GaSe在红外领域非线性频率变换应用广泛,有能够提供大尺寸晶体的供应商,但是对于CO₂倍频,这些晶体仍存在一定的缺陷,产生二次谐波的平均功率不高。HgGa₂S₄和CdGeAs₂材料倍频品质因数高,非线性系数大,但目前大尺寸高质量晶体不容易生长,全球供应商较少。

2.1.1 AgGaSe₂

AgGaSe₂晶体能获得大尺寸单晶^[23],加上晶体红外波段透射率高,是国内外研究最多的CO₂激光倍频晶体。以往对CO₂激光倍频的实验,虽然获得了比较高的倍频转换效率,但由于晶体的损伤阈值很低,热导性能差,并且存在各向异性膨胀的特性,限制了其在大功率CO₂激光倍频领域的应用。为了提高晶体损伤阈值,在晶体中按一定比例掺杂AgInSe₂,可以使损伤阈值提高近1倍,但是掺杂会使晶体的均匀性下降,倍频光的光束质量、转换效率降低,还不能从根本上解决高功率下的倍频问题。

2.1.2 ZnGeP₂

国内已可获得大尺寸的ZnGeP₂晶体^[24]。ZnGeP₂具有非线性系数大、损伤阈值和热导率高的优点,是

红外波段最重要的非线性晶体之一。然而,它在 $10\ \mu\text{m}$ 附近有很强的多光子吸收,在 CO_2 激光器调谐范围内透射率不高。为了减小倍频过程中的吸收损耗,一方面可以选择吸收相对较小的 9R、9P 支进行倍频,另一方面可以降低基频光脉冲宽度,通过增加抽运功率密度,降低最佳倍频晶体长度,从而减小吸收,因此脉冲抽运下该晶体可以获得较高的转换效率,而进一步实现高平均功率输出难度较大。

2.1.3 GaSe

GaSe 由于红外波段透明范围宽($0.65\sim 18.00\ \mu\text{m}$),是中红外波段 OPO 和差频(DFG)最好的晶体之一。GaSe 重要的特点是具有层状结构,硬度几乎为 0,晶体极易断裂,难以按匹配方向进行切割、抛光等加工,因此在 CO_2 激光倍频方面的应用较少。GaSe 平行于光轴方向热导率低,不同单位、不同条件下制造晶体质量差异很大,这些都限制了该晶体的广泛应用。为了解决晶体机械性能差、难加工的问题,可以在晶体中掺杂 S 或 In 元素。经过适当比例的掺杂后,晶体能够承受切割和抛光工艺,允许按匹配方向进行切割;其中掺 S 元素的 GaSe 晶体,在 $9.56\ \mu\text{m}$ 的倍频处品质因数明显提高,约为 ZnGeP_2 的 2 倍^[21]。由于掺杂晶体内部缺陷大,光波在晶体中传播的光学损耗大,另外倍频性能参数与掺杂比例相关,完善晶体性能参数与掺杂比例关系的理论模型,也是掺杂晶体需要解决的问题。

2.1.4 HgGa_2S_4

HgGa_2S_4 晶体折射率小,综合性能良好,是室温下有潜力的 CO_2 激光倍频晶体。目前晶体生长较难,不容易获得大尺寸单晶,透射率并不优秀,热导率也不高,但是晶体的质量不断改善,吸收系数已经从 20 世纪 70 年代的 $0.5\ \text{cm}^{-1}$ 下降到接近 $0.1\ \text{cm}^{-1}$ ^[25]。随着生长技术的不断完善和晶体质量的改进,在低功率抽运下有获得高转换效率的潜力。另外,该晶体通过与 CdGa_2S_4 掺杂,可以实现非临界相位匹配。由于热导率低,在高功率下需要解决热效应等问题。

2.1.5 CdGeAs_2

CdGeAs_2 有着极高的非线性系数,但是热导率和损伤阈值都不高,另外由于晶体带隙低,倍频时需要通过降温来减少低带隙引起的吸收。在 80 K 时,晶体对基频光和倍频光的吸收系数分别由 $0.5\ \text{cm}^{-1}$ 与 $1.3\ \text{cm}^{-1}$ 降到 $0.1\ \text{cm}^{-1}$ 与 $0.3\ \text{cm}^{-1}$,热导性能也明显提高^[26]。在低温环境下,低能抽运可以实现高效倍频,受热导率和损伤阈值低的限制,不能实现高功率输出。

2.2 准相位匹配晶体

前面所述晶体是利用晶体的双折射效应来实现相位匹配的,QPM 技术是近年发展起来的一项能获得高倍频效率的技术。早在 1976 年美国洛克韦尔国际公司的 Thompson 等^[27]就提出了 QPM 对 CO_2 激光倍频的实现方法,通过制备周期性畴反转结构晶体,实现能量向倍频光单方向转化,从而获得高转换效率。与 BPM 方式相比,QPM 具有调谐方便、没有离散效应、转换效率高优点。

制备 CO_2 激光器 QPM 倍频晶体首选 GaAs。GaAs 晶体生长技术成熟,性能优良。实现 QPM 的关键是制备周期畴反转结构晶体,GaAs 晶体不是铁电材料,不能像铌酸锂一样通过外加电场极化法进行周期极化。目前,主要制备方法有光刻蚀外延生长、光学接触和扩散键合 3 种。

2.2.1 光刻蚀外延生长

这种制备工艺是 1998 年法国汤姆逊实验室 Becouarn 等^[28]提出的。在 GaAs 晶体表面外延生长一层与基底极化方向相反的薄层,薄层上按一定周期涂光致抗蚀剂,经过化学腐蚀,在表面裸露出极化方向周期排布的晶体结构,最后经过外延生长形成具有一定通光孔径的周期结构晶体。2011 年,美国空军实验室运用氢化物气相外延生长技术,制作出了厚度为 $1.4\ \text{mm}$,宽度 $8.3\ \text{mm}$,长 $39.7\ \text{mm}$ 的 GaAs 晶体,晶体的透射率达到了 95% 以上。用于连续 CO_2 激光器倍频,产生二次谐波功率为 $1.9\ \text{mW}$,达到了连续光下 0.11% 的转换效率^[29]。这种制备方法的优点是晶体质量高、畴周期可以很小,可以用于红外全波段的非线性频率变换,但是生长出的晶体通光孔径小,目前最大通光直径为 $1\sim 2\ \text{mm}$,很难实现大功率输出。

2.2.2 光学接触

光学接触法是将 GaAs 晶片表面抛光至原子量级表面粗糙度和高表面平面度,利用原子间的范德瓦尔斯力贴合在一起的制备方式,由于对抛光工艺要求高,因而可以大尺寸制造,但实现难度极大,因此层数较少。近年来光学接触法制备的 GaAs 质量有了大幅度提高,2011 年,美国 Microtech Instruments 公司与斯

坦福大学合作,制备出高质量 GaAs,层数最多达到 15 层,其中 11 层的 GaAs 往返损耗为 2.2%,并用于太赫兹波的产生^[30]。这种制备方式无需外加高温、高压等条件,损耗小,但现有技术条件下贴合层数不多,很难制备高效 CO₂ 激光倍频 GaAs 器件。

2.2.3 扩散键合

1993 年美国斯坦福大学 Gordon 等^[31]提出了扩散键合 GaAs QPM 晶体的制备方法,将晶片按非线性极化方向周期性反转排列,在高温、高压下通过原子的热运动,使多层晶片扩散键合成一体。由于键合界面强度不高,层数较少。之后基于扩散键合制备方法,围绕减小界面损耗,人们对键合过程中温度、压力、退火时间等工艺条件进行了深入研究,出现了更多层数的键合,使扩散键合界面损耗降低,键合强度提高^[32]。扩散键合 GaAs 已经成功用于非线性频率变换,2008 年,美国斯坦福大学 Vodopyanov^[33]制作出了通光孔径 1 cm×1 cm,晶体长度 6 mm 共 12 层的 GaAs,并用于太赫兹波的产生。这种方法优点在于通光孔径达几平方厘米,缺点是高温、高压下的扩散键合,使晶体出现位错、表面原子不均匀挥发等缺陷,带来了较大的光学损耗,光波在每个分界面的损耗可达 0.1%~0.3%。

2.2.4 其他方式

要获得能够实现高功率、高效率的 QPM 倍频器件,要求器件通光孔径要大,层数要足够多,通过键合方式获得的晶体能够满足这两点要求,提高键合工艺水平,减小键合损耗,是制备高效 QPM 晶体的关键。

为了解决现有扩散键合技术高温、高压带来损耗大的问题,2005 年英国马尔文科技中心提出了一种名为 Glass-bonding 的方法,在两层 GaAs 中间用一种低温软化玻璃(如 Ge₁₅As₁₅Se₁₇Te₅₃)粘合,这种玻璃需要具有良好的红外透射特性,并且折射率与 GaAs 相近。这种方法大大降低了键合温度,更重要的是利用了射频溅射的方式涂覆玻璃层,可以精确控制匹配厚度^[34]。虽然这种方法具有众多优点,但由于引入玻璃层,有效二阶非线性系数下降 50%以上,单位长度转换效率降低。这种方法相对于扩散键合虽然大大降低了界面损耗,但是需要通过增加层数来弥补玻璃层带来的单位长度转换效率下降的问题,同时受低温软化玻璃的性能限制,不适合大功率输出。

另一种实现低温、低压键合的方法是半导体制备工艺中的离子辅助键合技术。2002 年,德国莱布尼茨表面改性研究所提出一种 GaAs 表面清洗的方法^[35]。使用低能氢离子轰击 GaAs 表面,达到去除表面氧化物和大部分碳化物的目的,这种清洗方法工作温度低,重要的是几乎对表面粗糙度没有影响,短时间内可以去除绝大部分氧化物和碳化物,经过这种表面处理之后的 GaAs,甚至可以实现室温下的直接键合。该方法能够在低温情况下去除表面的氧化物,还原了 GaAs 表面的原子组分,同时实现低压键合,解决了温度和压力引起的损耗,如果将该技术用于 QPM 晶体的制备,对于大幅度降低键合界面光学损耗是有益的。目前尚不清楚氢离子轰击对 GaAs 表面电学性质和光学性质造成的影响,且该方法需要复杂的超高真空离子清洗设备。随着技术水平的提高,该方法有望成为有效地制备低损耗 QPM 倍频晶体的方案。

3 结束语

中红外主动成像、红外对抗、激光雷达等对大功率中红外激光光源的需求持续增加,随着 CO₂ 激光倍频晶体质量的提高,CO₂ 激光的倍频转换效率不断提高,在特定条件下倍频实验转换效率已经超过了 50%,如表 2 所示,然而大部分倍频实验输出平均功率不到 10 W,主要原因有:

1) 常用的双折射晶体高功率性能差。目前使用的 CO₂ 激光倍频双折射晶体许多都存在热导率、损伤阈值不高的问题,并且部分晶体存在的不均匀热膨胀,在高功率抽运下性能不佳。而热导率、损伤阈值相对较高的 ZnGeP₂ 在基频光调谐范围内吸收较大。部分晶体通过掺杂在一定程度上改善了高功率性能,但掺杂晶体的质量不高。要解决双折射晶体高功率下的倍频问题,一方面需要提高现有晶体的性能,包括对晶体生长技术的研究,减小晶体的吸收,提高晶体尺寸,同时研究能够实现高功率倍频的掺杂方式,提高掺杂晶体的均匀性和透光性;另一方面需要寻找适合高功率 CO₂ 激光倍频的新型非线性晶体。

2) QPM 晶体的制备工艺不成熟,制备的晶体不能同时满足低损耗、大通光孔径、高层数要求。要解决晶体制备问题,一方面需要发挥分子束外延生长精度控制匹配长度的优势,提高外延生长晶体的通光孔径;另一方面要研究键合晶体的光学性能,提高晶片抛光减薄精度,开发可以去除表面污染物、提高表面结合能

的低温键合工艺。

表2 倍频晶体倍频实验的结果比较

Table 2 Parameters of realized second harmonic generation in CO₂ laser

Material	$\lambda_{\text{pump}}/\mu\text{m}$	Pump power density / (W/cm ²)	Length /mm	Efficiency /%	Output	Ref.
AgGaSe ₂	10.6	1.7×10^6	15.3	2.7	0.076 mW	[36]
	10.25	$< 10^7$	21	35	30 mJ	[37]
	10.288	2.3×10^7	14	26	47~202 μJ	[38]
	9.5	4.4×10^7 (30 ns flat top)	20	56	93 kW(peak)	[39]
ZnGeP ₂	9.52	10^9 (2 ns)	3	49	—	[40]
	9.3	1 J(pulses)	12	1.4	20.3 W	[41]
GaSe	10.6	2×10^7	6.5	9	~5 mJ	[16]
HgGa ₂ S ₄	9.55	1.3×10^7	3.1	7	4.4 mJ	[42]
CdGeAs ₂	9.55	1.0×10^7	12	15	16.65 mJ	[43]
AgGa _{0.712} In _{0.288} Se ₂	10.59	18 W(pulse)	25	60	8.1 W	[44]
Cd _{0.35} Hg _{0.65} Ga ₂ S ₄	9.5	100 mJ(pulse)	2.1	0.39	0.21 mJ	[22]
Diffusion bonded GaAs(53 layers)	10.6	2×10^7	5.0	24	—	[45]
Orientation patterned GaAs(42 layers)	9.29	1.8 W(CW pump)	4.6	0.11	1.9 mW	[29]

参 考 文 献

- Irina T. Sorokina, Konstantin L. Vodopyanov. Solid-State Mid-Infrared Laser Sources[M]. Berlin: Springer, 2003. 1~3
- Zhou Leping, Tang Dawei, Du Xiaoze *et al.*. High power laser weapons and their cooling systems [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2007, **44**(8): 34~38
周乐平, 唐大伟, 杜小泽 等. 大功率激光武器及其冷却系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2007, **44**(8): 34~38
- Yen Guoguang. FEL opened door for extensive applications[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2005, **42**(1): 3~6
任国光. 自由电子激光器为广泛应用开启大门[J]. *激光与光电子学进展*, 2005, **42**(1): 3~6
- Igor V. Adamovich, Matthew Goshe, Walter R. Lempert *et al.*. Continuous wave, electrically excited, carbon monoxide laser operating on first overtone infrared bands: 2.5~4.0 microns, kinetic modeling and design [C]. *SPIE*, 2004, **5448**: 322~343
- Yu Qingxu, Han Ruiping, Song Changlie *et al.*. Computation of small signal gain coefficients for $\Delta\nu=2$ stimulated emission in CO lasers[J]. *J. Optoelectronics Laser*, 2001, **12**(1): 10~13
于清旭, 韩瑞萍, 宋昌烈 等. CO激光器 $\Delta\nu=2$ 受激跃迁小信号增益系数的计算[J]. *光电子·激光*, 2001, **12**(1): 10~13
- N. Bandyopadhyay, B. Gokden, A. Myzaferi *et al.*. Watt level performance of quantum cascade lasers in room temperature continuous wave operation at λ 3.76 μm [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(13): 131117
- Shigeki Tokita, Masanao Murakami, Seiji Shimizu *et al.*. Liquid-cooled 24 W mid-infrared Er:ZBLAN fiber laser[J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(20): 3062~3064
- Deng Ying, Zhu Qihua, Zeng Xiaoming *et al.*. The generation and recent progress of ultrashort mid-infrared pulse[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(8): 21~26
邓颖, 朱启华, 曾小明 等. 超短中红外激光脉冲的产生及其发展状况[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(8): 21~26
- Peter G. Schunemann. Advances in mid-IR materials[C]. CLEO, 2007, CThL3
- W. B. Gandrud, R. L. Abrams. Reduction in SHG efficiency in tellurium by photo-induced carriers [C]. 1970 International Electron Devices Meeting, 1970, **16**: 94
- R. C. Eckardt, Y. X. Fan, R. L. Byer *et al.*. Efficient second harmonic generation of 10- μm radiation in AgGaSe₂[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(8): 786~788
- L. Isaenko, P. Krinitsin, V. Vedenyapin *et al.*. LiGaTe₂: a new highly nonlinear chalcopyrite optical crystal for the mid-IR[J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, **5**(4): 1325~1329
- D. R. Suhre, L. H. Taylor. Six-watt mid-infrared laser using harmonic generation with Tl₃AsSe₃ [J]. *Appl. Phys. B*, 1996, **63**(3): 225~228
- David N. Nikogosyan. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey [M]. Wang Jiyang Transl.. Beijing: Higher

- Education Press, 2009. 91~107, 243~255, 309~323, 437~456
- 尼科咯相. 非线性光学晶体: 一份完整的总结[M]. 王继杨译. 北京: 高等教育出版社, 2009. 91~107, 243~255, 309~323, 437~456
- 15 T. Skauli, K. L. Vodopyanov, T. J. Pinguet *et al.*. Measurement of the nonlinear coefficient of orientation-patterned GaAs and demonstration of highly efficient second-harmonic generation[J]. *Opt. Lett.*, 2002, **27**(8): 628~630
- 16 Yuri M. Andreev, Pavel P. Geikoa, V. Valeri *et al.*. Parametric frequency converters with LiInSe₂, AgGaGeS₄, HgGa₂S₄ and Hg_{0.65}Cd_{0.35}Ga₂S₄ crystals[C]. *SPIE*, 2003, **5027**: 120~127
- 17 Huang Jinzhe, Ren Deming, Hu Xiaoyong *et al.*. Nonlinear optical properties of mixed Cd_{0.35}Hg_{0.65}Ga₂S₄ crystal[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, **53**(11): 3761~3765
- 黄金哲, 任德明, 胡孝勇等. 掺杂晶体 Cd_{0.35}Hg_{0.65}Ga₂S₄ 的光学特性[J]. *物理学报*, 2004, **53**(11): 3761~3765
- 18 V. V. Badikov, V. I. Chatterjee, P. K. Datta *et al.*. Noncritical second harmonic generation of CO₂ laser radiation in mixed chalcopyrite crystal[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**(10): 1316~1318
- 19 Michael M. Tilleman. Optimal frequency doubling of a transferred-electron amplifier CO₂ laser[J]. *Opt. Engng.*, 2000, **39**(3): 758~762
- 20 L. A. Eyres, P. J. Tourreau, T. J. Pinguet *et al.*. All-epitaxial fabrication of thick, orientation-patterned GaAs films for nonlinear optical frequency conversion[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**(7): 904~906
- 21 S. Das, C. Ghosh, S. Gangopadhyay. A comparative study of second harmonic generation of pulsed CO₂ laser radiation in some infrared crystals[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2007, **51**(1): 9~12
- 22 Deming Ren, Jinzhe Huang, Xiaoyong Hu *et al.*. Efficient CO₂ frequency doubling with Hg_{1-x}Cd_xGa₂S₄[C]. *SPIE*, 2004, **5397**: 205~211
- 23 Zhu Shifu, Li Zhenghui, Zhao Beijun *et al.*. Crystal growth of silver selenogallate and application[J]. *J. Synthetic Crystals*, 1993, **22**(3): 296~299
- 朱世富, 李正辉, 赵北君等. 硒镓银单晶体的生长及其应用[J]. *人工晶体学报*, 1993, **22**(3): 296~299
- 24 Wu Haixin, Ni Youbao, Geng Lei *et al.*. Investigation of infrared nonlinear crystal material ZnGeP₂[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2007, **36**(3): 507~511
- 吴海信, 倪友保, 耿磊等. 红外非线性晶体 ZnGeP₂ 的生长及品质研究[J]. *人工晶体学报*, 2007, **36**(3): 507~511
- 25 F. Rotermund, V. Petrov. Mercury thiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 μm by a Cr:forsterite regenerative amplifier[J]. *Opt. Lett.*, 2000, **25**(10): 746~748
- 26 Andrew Zakel, James L. Blackshire, Peter G. Schunemann *et al.*. Temperature and pulse-duration dependence of second-harmonic generation in CdGeAs₂[J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(12): 2299~2303
- 27 D. E. Thompson, J. D. McMullen, D. B. Anderson. Second-harmonic generation in GaAs "stack of plates" using high-power CO₂ laser radiation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1976, **29**(2): 113~115
- 28 L. Becouarn, B. Gerard, M. Brévignon *et al.*. Second harmonic generation of CO₂ laser using thick quasi-phase-matched GaAs layer grown by hydride vapour phase epitaxy[J]. *Electron. Lett.*, 1998, **34**(25): 2409~2410
- 29 Leonel P. Gonzalez, Derek C. Upchurch, Peter G. Schunemann *et al.*. Continuous-wave second harmonic generation of a tunable CO₂ laser in orientation-patterned GaAs[C]. *QELS*, 2011, JThB74
- 30 Walter C. Hurlbut, Vladimir G. Kozlova, Konstantin Vodopyanov. THz-wave generation inside a high-finesse ring-cavity OPO pumped by a fiber laser[C]. *SPIE*, 2011, **7582**: 75820Z
- 31 L. Gordon, G. L. Woods, R. C. Eckardt *et al.*. Diffusion-bonded stacked GaAs for quasi-phase-matched second harmonic generation of a carbon dioxide laser[J]. *Electron. Lett.*, 1993, **29**(22): 1942~1944
- 32 D. Zheng, L. A. Gordon, Y. S. Wu *et al.*. Diffusion bonding of GaAs wafers for nonlinear optics applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**(4): 1439~1441
- 33 K. L. Vodopyanov. Terahertz-wave generation with periodically inverted gallium arsenide[J]. *Laser Physics*, 2009, **19**(2): 305~321
- 34 Brian J. Perrett, Paul D. Mason, Pamela A. Webber *et al.*. Optical parametric amplification of mid-infrared radiation using multi-layer glass-bonded QPM GaAs crystals[C]. *SPIE*, 2007, **6455**: 64550A
- 35 N. Razek, K. Otte, T. Chasse *et al.*. GaAs surface cleaning by low energy hydrogen ion beam treatment[J]. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2002, **20**(4): 1492~1497
- 36 R. L. Byer, M. M. Choy, R. L. Herbst *et al.*. Second harmonic generation and infrared mixing in AgGaSe₂[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1974, **24**(2): 65~68
- 37 R. C. Eckardt, Y. X. Fan, J. Van der Laan. Efficient second harmonic generation of 10-μm radiation in AgGaSe₂[J].

- Appl. Phys. Lett.*, 1985, **47**(8): 786~788
- 38 Cheng Ganchao, Zhang Mingyue, Yang Lin *et al.*. Frequency doubling of tunable TEA CO₂ laser radiation in AgGaSe₂ [J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 1997, **14**(2): 166~169
程干超, 张明月, 杨琳等. 可调谐 TEA CO₂ 激光在 AgGaSe₂ 中的倍频[J]. *量子电子学报*, 1997, **14**(2): 166~169
- 39 David A. Russell, Reinhard Ebert. Efficient generation and heterodyne detection of 4.75 μm light with second-harmonic generation[J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**(33): 6638~6644
- 40 Yu M. Andreev, V. Yu. Baranov, V. G. Voevodin *et al.*. Efficient generation of the second harmonic of a nanosecond CO₂ laser radiation pulse[J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1987, **17**(11): 1435~1436
- 41 D. J. Li, J. Guo, G. L. Yang *et al.*. High power 4.65 μm single-wavelength laser by second-harmonic generation of pulsed TEA CO₂ laser in AgGaSe₂ and ZnGeP₂ [J]. *Laser Physics*, 2012, **22**(4): 725~729
- 42 G. B. Abdullaev, K. R. Allakhverdiev, M. E. Karasev *et al.*. Efficient generation of the second harmonic of CO₂ laser radiation in a GaSe crystal[J]. *Sov. J. Quantum Electron.*, 1989, **19**(4): 494~498
- 43 Andrew Zakel, James L. Blackshire, Peter G. Schunemann *et al.*. Temperature and pulse-duration dependence of second-harmonic generation in CdGeAs₂ [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(12): 2299~2303
- 44 K. Kato, E. Takaoka, N. Umemura. High efficiency 90° phase matched SHG at 5.2955 μm in AgGa_xIn_xSe₂ [C]. CLEO, 2002, CTuM14
- 45 E. Lallier, M. Brevignon, J. Lehoux. Efficient second-harmonic generation of a CO₂ laser with a quasi-phase-matched GaAs crystal[J]. *Opt. Lett.*, 1998, **23**(19): 1511~1513