

Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт лазерной физики  
Сибирского отделения  
Российской академии наук

Федеральное государственное  
автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Новосибирский национальный  
исследовательский государственный  
университет»

На правах рукописи

Ерушин Евгений Юрьевич

**Лучевая стойкость и нелинейно-оптические характеристики кристаллов ба-  
риевых халькогенидов**

Специальность 1.3.6 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
к.ф.-м.н.  
Костюкова Надежда Юрьевна

Новосибирск – 2026

## Оглавление

Оглавление.....	2
Перечень условных обозначений .....	4
Введение.....	5
1. Литературный обзор .....	12
1.1. Синтез и рост бариевых халькогенидов.....	17
1.2. Оптические свойства бариевых кристаллов .....	19
1.3. Нелинейно оптические свойства бариевых кристаллов.....	21
1.4. Теплофизические характеристики.....	24
1.5. Параметрическое преобразование частоты на основе кристаллов бариевых халькогенидов.....	25
1.6. Вывод по главе I .....	31
2. Материалы и методы .....	32
2.1. Методика исследования лучевой стойкости.....	33
2.2. Расчёт перестроечных характеристик .....	34
2.3. Методы измерения коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейного преломления .....	36
2.3.1. Теоретические расчеты нелинейного поглощения и нелинейного преломления .....	39
2.3.2. Методика Z-сканирования для измерения нелинейно-оптических характеристик.....	41
2.4. Выводы по главе II .....	49
3. Исследование лучевой стойкости бариевых халькогенидов.....	50
3.1. Лучевая стойкость на длине волны 1 мкм .....	52
3.2. Лучевая стойкость на длине волны 2 мкм .....	60
3.3. Выводы по главе III.....	68
4. Измерение нелинейно-оптических характеристик бариевых халькогенидов..	70
4.1. Измерение коэффициентов нелинейного поглощения.....	72
4.2. Измерение коэффициентов нелинейного преломления .....	78

4.3. Измерение параметров тепловой линзы .....	86
4.4. Теоретические расчеты нелинейного преломления и нелинейного поглощения .....	89
4.5. Выводы по главе IV .....	93
Заключение .....	96
Публикации автора по теме диссертации .....	98
Список литературы .....	102

## Перечень условных обозначений

- ГРЧ – генерация разностной частоты
- ИК – инфракрасный
- ККЛ – квантово-каскадный лазер
- МНК – метод наименьших квадратов
- МФП – многофотонное поглощение
- ОПУ – оптический параметрический усилитель
- ПГС – параметрический генератор света
- ППЧ – параметрические преобразователи частоты
- ФС – фазовый синхронизм
- AGS – тиогаллат серебра  $\text{AgGaS}_2$
- AGSe – селеногаллат серебра  $\text{AgGaSe}_2$
- BBO – бета-борат бария  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
- BGGS – кристалл  $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$
- B2GGS – кристалл  $\text{Ba}_2\text{Ga}_8\text{GeS}_{16}$
- BGGSe – кристалл  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$
- BGS – тиогаллат бария  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$
- BGSe – селеногаллат бария  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$
- KDP – дигидроортофосфат калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- KTA – титанил-арсенат калия  $\text{KTiOAsO}_4$
- KTP – титанил-фосфат калия  $\text{KTiOPO}_4$
- LBO – триборат лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$
- LN – ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$
- OP-GaAs – арсенид галлия с регулярной доменной структурой
- OP-GaP – фосфат галлия с регулярной доменной структурой
- ZGP – германиевый фосфид цинка  $\text{ZnGeP}_2$
- $\theta$  – полярный угол
- $\varphi$  – азимутальный угол

## Введение

**Актуальность работы и состояние научной проблемы.** Разработка перестраиваемых когерентных источников среднего инфракрасного (ИК) диапазона имеет огромное значение для многочисленных приложений в промышленности, медицине, науке и технологиях. Их растущее значение получает все большее признание в связи с постоянным развитием современных технологий. Средний ИК диапазон охватывает основные окна прозрачности атмосферы. В этих окнах наблюдаются характерные линии поглощения колебательно-вращательных переходов различных углеводородов ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и пр.), азотсодержащих соединений ( $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и пр.), оксидов углерода ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) и других газов [1]. Кроме того, средний ИК-диапазон включает области прозрачности как оптических, так и полупроводниковых материалов, а также широко используется для воздействия на биологические объекты и соединения биологического происхождения. Таким образом, такие источники находят широкий спектр применений, в том числе в системах мониторинга атмосферы [2,3], неинвазивной медицинской диагностики [4,5], термографии (тепловидения) [6], лазерной хирургии [7,8] и многих других.

Параметрическое преобразование частоты лазерных источников является эффективным методом для генерации когерентного излучения в среднем ИК. Значительным преимуществом таких источников является возможность непрерывной перестройки длины волны в широком спектральном диапазоне. Ключевым требованием для данных источников является выбор источника накачки и нелинейного кристалла.

Выбор соответствующего нелинейного кристалла требует всестороннего рассмотрения физических свойств, которые соответствуют специфическим требованиям поставленной задачи. В приложениях, требующих генерацию непрерывного излучения или излучения высокой средней мощности, одной из основных характеристик кристаллов становится их высокая теплопроводность. Для задач, требующих высокую энергию импульсов, например, в лазерной хирургии, крайне важно, чтобы нелинейный кристалл демонстрировал высокий порог лучевой стойкости. А в приложениях, которые требуют возможность перестройки длины волны в

широком спектральном диапазоне, превалирующим фактором становится диапазон прозрачности.

В последнее десятилетие внимание исследователей приковано к халькогенидным кристаллам, в том числе щелочных и щелочноземельных металлов, таких как Li и Ba [9]. Этот класс кристаллов является потенциальной заменой коммерчески доступных кристаллов  $\text{AgGaS}_2$  (AGS),  $\text{AgGaSe}_2$  (AGSe) и  $\text{ZnGeP}_2$  (ZGP). В период с 2009 по 2012 г. был успешно осуществлен синтез двух перспективных широкозонных кристаллов тройных бариевых халькогенидов —  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  (BGS) [10,11] и  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  (BGSe) [12,13]. Эти кристаллы демонстрируют широкий диапазон прозрачности в среднем ИК-диапазоне: от 0,35 мкм до 12 мкм для BGS и от 0,47 мкм до 18 мкм для BGSe. Один из способов улучшения свойств нелинейных кристаллов заключается в изменении их химического состава путем перехода от тройных к четверным соединениям [9]. Поэтому вскоре после синтеза тройных соединений были получены четверные бариевые халькогениды  $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$  (BGGS) и  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$  (BGGSе) [14,15]. В 2016 г. эти кристаллы были выращены достаточных размеров и высокого оптического качества методом Бриджмена–Стокбаргера [16]. Совсем недавно, в 2022 году, был также синтезирован новый кристалл  $\text{Ba}_2\text{Ga}_8\text{GeS}_{16}$  (B2GGS) [17,18].

Порог оптического повреждения является важной характеристикой при эксплуатации любого оптического элемента, включая нелинейные кристаллы. Этот параметр определяет максимальный уровень энергии, который можно применить при создании параметрических преобразователей частоты, избегая при этом повреждения материала. При разработке оптических систем с высокой пиковой интенсивностью также крайне важным становится учет нелинейно-оптических свойств среды. Нелинейное поглощение и нелинейная рефракция, возникающие в кристаллах при воздействии интенсивного лазерного излучения, могут вызывать изменения поперечного профиля интенсивности лазерного луча внутри кристалла. Это, в свою очередь, может привести к эффектам самофокусировки, изменения параметров оптического резонатора и, в конечном итоге, к снижению эффективности преобразования.

**Целью** диссертационной работы является исследование свойств кристаллов бариевых халькогенидов, определение порогов пробоя и измерение нелинейно-оптических характеристик исследуемых кристаллов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- Экспериментально исследовать порог лучевой стойкости пластинок кристаллов BGS, BGSe, BGGs, B2GGs и BGGSe к наносекундным импульсам с длиной волны 1 мкм и 2 мкм с различной частотой следования;
- Разработка экспериментальной установки для исследования нелинейно-оптических характеристик методом Z-сканирования. Апробация используемого метода при измерении коэффициента нелинейного показателя преломления для хорошо изученного материала ZnSe;
- Исследование коэффициента нелинейного поглощения и нелинейного преломления кристаллов бариевых халькогенидов и определение их зависимости от интенсивности и частоты повторения импульсов;
- Исследование параметров тепловой линзы и измерение теплового нелинейного показателя преломления кристалла BGGSe. Сравнение полученных результатов с расчетными значениями.

**Научная новизна:**

1. Впервые проведено систематическое исследование порогов лучевой стойкости кристаллов BGGSe, BGSe, BGS, BGGs, B2GGs к излучению с длиной волны 1 мкм и 2 мкм при наносекундной длительности импульсов.
2. Впервые обнаружено и проведено измерение коэффициента двухфотонного поглощения в кристалле BGGSe для обыкновенной и необыкновенной волны при воздействии наносекундным излучением с длиной волны 1,053 мкм.
3. Впервые были измерены и систематически сопоставлены коэффициенты нелинейного преломления для различных бариевых халькогенидов. Полученные значения сравнивались с расчетами, выполненными на основе теоретической модели Шейха-Бахе с использованием метода разложения Крамерса-Кронига.

4. На основе измеренного значения нелинейного показателя преломления впервые проведен расчет критической мощности излучения для возникновения эффекта самофокусировки в кристаллах бариевых халькогенидов и коэффициентов нелинейной восприимчивости 3-го порядка, что важно для понимания нелинейно-оптических свойств этих материалов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. При воздействии наносекундными импульсами (4–15 нс) лазерного излучения с длиной волны 1 мкм и 2 мкм при частотах следования импульсов 0,1 – 1 кГц порог оптического пробоя серосодержащих кристаллов бариевых халькогенидов (6,5–7,5 Дж/см<sup>2</sup>) вдвое превышает порог оптического пробоя селеносодержащих кристаллов (2,4–3,5 Дж/см<sup>2</sup>).

2. Коэффициенты нелинейного поглощения для обыкновенной и необыкновенной волны кристалла BGGSe составляют 0,03 см/ГВт и 0,85 см/ГВт, соответственно, и возрастает с увеличением частоты следования импульсов и/или импульсной мощности лазерного излучения наносекундной длительности, что свидетельствует о вкладе процессов, связанных с локальным нагревом кристалла.

3. При облучении кристаллов бариевых халькогенидов лазерными импульсами <10 нс с длиной волны 1 мкм, частотой <200 Гц и интенсивностью ниже порога пробоя, тепловой вклад в изменение показателя преломления пренебрежимо мал: межимпульсный интервал (>5 мс для пучка 210 мкм) превышает время температуропроводности, поэтому тепло уходит в объём без локального нагрева. При этом доминирует электронная составляющая, на порядок превосходящая электрострикционную.

#### **Научная и практическая значимость**

Научная значимость проведенного исследования заключается в получении новых знаний о физических характеристиках кристаллов BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>, BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub>, BaGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> и Ba<sub>2</sub>Ga<sub>8</sub>GeS<sub>16</sub> и в области физики нелинейных оптических процессов. Исследование порога лучевой стойкости, нелинейного поглощения и нелинейного преломления позволяют уточнить модели взаимодействия интенсивного лазерного излучения с данными нелинейными кристаллами, а также

прогнозировать их поведение под воздействием излучения с высокой пиковой интенсивностью. Полученные в диссертационной работе результаты могут служить базой для компьютерного моделирования при разработке параметрических преобразователей частоты.

Полученные в ходе исследования данные позволяют более точно учитывать нелинейно-оптические эффекты в бариевых халькогенидных кристаллах и определять оптимальные уровни энергии накачки, что способствует разработке высокоэффективных параметрических преобразователей частоты для среднего инфракрасного диапазона. Это открывает возможности для создания на основе исследованных кристаллов более надежных лазерных систем, востребованных в медицине, телекоммуникациях, метрологии и других областях, где требуются стабильные источники когерентного излучения.

### **Методы исследования**

Для определения лучевой стойкости использовалась, широко применяемая при исследовании новых материалов, «R-on-1» методика. Для измерения двухфотонного поглощения и нелинейного преломления была выбрана методика однолучевого Z-сканирования. Для решения поставленных задач использовались теоретические и экспериментальные методы исследования.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается использованием признанных научным сообществом экспериментальных методик, проверенных на эталонных образцах, и их согласованностью с теоретическими моделями и литературными данными. Методика Z-сканирования была апробирована на хорошо изученном материале, таком как ZnSe, и полученные значения нелинейного преломления согласуются с опубликованными результатами в пределах экспериментальной погрешности, что подтверждает корректность экспериментального подхода. Экспериментально измеренные нелинейно-оптические характеристики исследованных кристаллов также подтверждаются расчетами на основе теоретической модели Шейха-Бахе с расхождением не более 10 %. Исследования лучевой стойкости проведены в соответствии с международными стандартами ISO

21254 для лазерного повреждения, при этом для ранее изученных материалов наблюдается соответствие с литературными данными, что демонстрирует надежность методики при изучении новых материалов. Изложенный в рамках диссертации материал был представлен на международных научных конференциях, а также основные результаты исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК.

### **Апробации работы**

Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на следующих научных симпозиумах и конференциях:

1. XIV международная научно-техническая конференция “Актуальные проблемы электронного приборостроения” АПЭП - 2018 (Новосибирск, 2018);
2. VIII международный симпозиум “Современные проблемы лазерной физики” MPLP-2018 (Новосибирск, 2018);
3. 57-ая международная научная студенческая конференция «МНСК-2019» (Новосибирск, 2019);
4. Всероссийская научно-практическая конференция студентов бакалавриата, магистрантов и аспирантов “Youth Contributions to the Breakthroughs into the Future” (Новосибирск, 2019);
5. Международная Европейская конференция по лазерам, электрооптике и квантовой электронике “CLEO/Europe-EQEC” (Мюнхен, 2019)
6. 19-я международная конференция по лазерной оптике “ICLO 2020” (Санкт-Петербург, 2020);
7. XVIII молодежная конференция с международным участием по люминесценции и лазерной физике “LLPH 2021” (Иркутск, 2021)
8. Международная конференция "ФИЗИКА.СПБ 2021" (Санкт-Петербург, 2021);
9. IX международный симпозиум “Современные проблемы лазерной физики” MPLP-2021 (Новосибирск, 2021);
10. 20-я международная конференция по лазерной оптике “ICLO 2022” (Санкт-Петербург, 2022);

11. XIX международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике “LLPH 2023” (Иркутск, 2023);
12. 30-я международная конференция по передовым лазерным технологиям “ALT 2023” (Самара, 2023);
13. VIII международная школа молодых ученых по нелинейной фотонике (Новосибирск, 2024);
14. 1-я Всероссийская конференции с международным участием Материалы и технологии фотоники, электроники и нелинейной оптики “МТФ 2024” (Томск, 2024).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы было опубликовано 23 работы в печатных изданиях, включая 9 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 14 тезисов конференций. Список публикаций автора приведён в конце диссертационной работы.

### **Личный вклад**

Все результаты, представленные в данной диссертационной работе, были получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке целей и задач, разработке методологии и планировании исследований. Кроме того, автор осуществлял подготовку и проведение экспериментов, анализ и обработку полученных данных, а также готовил материалы для публикаций и представления результатов на научных конференциях.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 118 страницах и содержит 42 рисунка и 11 таблиц. Работа состоит из перечня условных обозначений, введения, четырех глав основной части, заключения и списка литературы (168 наименований).

Автор выражает глубокую благодарность людям, способствующим проведению исследований и написанию данной диссертации, а именно: Костюковой Н.Ю., Бойко А.А., Бадикову В.В., Бадикову Д.В. Образцы кристаллов для исследования были предоставлены Лабораторией новейших технологий КубГУ. Памяти доктора физико-математических наук Колкеру Д.Б. посвящается особая благодарность за наставничество и неоценимый вклад в научное становление автора.

## 1. Литературный обзор

В ходе изучения литературных источников основное внимание было уделено наиболее перспективным материалам и методам для параметрического преобразования частоты в среднем ИК диапазоне.

Основными источниками в среднем ИК диапазоне являются газовые СО и СО<sub>2</sub> лазеры [3,7], и генераторы второй гармоники на их основе [19,20]; химические лазеры на фториде водорода (HF) и фториде дейтерия (DF) [21]; твердотельные лазеры с активными кристаллами легированные ионами переходных металлов или редкоземельных элементов [22]; диодные лазеры на солях свинца [23]; перестраиваемые квантово-каскадные лазеры (ККЛ) [24,25]; лазеры на свободных электронах [26] и параметрические преобразователи частоты (ППЧ), такие как параметрические генераторы света (ПГС) и генераторы разностной частоты (ГРЧ) [27,28].

Одними из наиболее эффективных источников лазерного излучения в среднем ИК диапазоне являются лазеры на двуокиси углерода (СО<sub>2</sub>) и монооксиде углерода (СО). СО-лазер может работать более чем на тысяче колебательно-вращательных линий, принадлежащих как фундаментальной полосе от 4,7 мкм до 8,2 мкм, так и полосе первого обертона от 2,5 до 4,2 мкм [29]. Фундаментальная полоса излучения СО<sub>2</sub>-лазеров лежит в диапазоне от 9,2 до 10,6 мкм [30]. Данный диапазон можно расширить до 8,9–12,3 мкм, используя в качестве активной среды изотопы двуокиси углерода [31]. Однако из-за того, что спектральная ширина линий таких источников излучения значительно меньше, чем расстояния между линиями в ряде практических задач, таких как газоанализ, зондирование атмосферы и разделение изотопов, использование их ограничено точностью совпадения линий излучения лазера с линиями поглощения определенного вещества. Для генерации излучения между этими линиями используются нелинейные преобразователи частоты, накачиваемые СО и СО<sub>2</sub> лазерами [32].

Еще одними из эффективных источников ИК излучения являются лазеры на фториде водорода (HF) и фториде дейтерия (DF). Данные лазеры способны генерировать излучение в спектральном диапазоне от 2,7 мкм до 5 мкм. Мощность таких источников в непрерывном режиме может достигать мегаваттных уровней, а в

импульсно-периодическом – вплоть до тераватт [33]. Основными недостатками данных лазеров можно выделить необходимость использования высоковольтных систем электропитания, сильную коррозионную активность и вредностью фторидов и относительную громоздкость, что не позволяет использовать их для переносных газоаналитических систем [34,35].

Лазеры на свободных электронах представляют собой мощные источники когерентного излучения, способные генерировать излучение в широком диапазоне длин волн, включая средний ИК диапазон [26]. Благодаря возможности контролировать энергию электронов и параметры генерируемого излучения, такие источники обладают высокой гибкостью перестройки длины волны и других характеристик, что делает их адаптивными к различным приложениям. Хотя лазеры на свободных электронах представляют собой мощные инструменты, они требуют сложных и дорогостоящих установок для эксплуатации, а габариты таких установок сложно назвать «компактными».

Твердотельные лазеры обладают рядом преимуществ, выделяющих их среди вышеупомянутых источников ИК излучения. Они обладают высокой стабильностью, надежностью, а их габариты гораздо меньше многих других типов лазеров, что делает их особенно подходящими для использования в переносных газоаналитических системах. Наиболее популярной активной средой является алюмоиттриевый гранат (YAG), легированный различными редкоземельными элементами такими как: тулий ( $Tm^{3+}$ ), гольмий ( $Ho^{3+}$ ) и эрбий ( $Er^{3+}$ ). Данные лазеры являются эффективными источниками излучения в диапазоне 1,9 – 3 мкм [36] и часто используются в качестве накачки лазеров на основе  $Cr^{3+}$ , ZnSe, а также нелинейных кристаллов для ПГС, для которых невозможно использовать излучение с длиной волны 1 мкм. При использовании в качестве активной среды халькогенидов цинка/кадмия, легированных переходными металлами, такими как  $Cr^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  можно получить излучение с длиной волны от 1,9 до 5,5 мкм [35].

Наиболее компактными из перечисленных источников являются полупроводниковые лазеры. Каскадные лазеры на межзонных переходах также могут служить источниками среднего инфракрасного диапазона. Однако на сегодняшний

дней генерация излучения более 5 мкм была достигнута только при криогенных температурах, что значительно усложняет их применения [37,38]. В отличие от перечисленных выше источников, ККЛ обладают способностью генерировать излучение в среднем ИК-спектре при комнатных температурах. Длина волны света, излучаемого этими лазерами, составляет от 3,5 до 24 мкм [39]. Перестройка длины волны систем, использующих данные лазеры, может осуществляться как при помощи изменения температуры, так и за счет использования в одном корпусе одновременно нескольких ККЛ с различными длинами волн. Основными недостатками полупроводниковых лазеров являются низкое пространственное качество выходного излучения и относительно низкая мощность.

Параметрическое преобразование частоты является еще одним способом получения излучения в среднем ИК диапазоне. Значительным преимуществом таких источников является возможность непрерывной перестройки длины волны в широком спектральном диапазоне. Основным требованием для данных источников является выбор источника накачки и нелинейного кристалла. Хорошо известные нелинейные оксидные кристаллы, такие как  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP),  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO),  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO),  $\text{LiNbO}_3$  (LN), подходят для накачки Nd: YAG лазером. Они широко используются для генерации излучения до 5 мкм, однако область коротковолнового поглощения электронов и фононов в оксидных кристаллах лежит приблизительно в диапазоне от 3.0 до 4.5 мкм. Для генерации более длинноволнового излучения необходимо использовать материалы с меньшей шириной запрещенной зоны, то есть полупроводниковые кристаллы.

Полупроводниковые кристаллы имеют меньшую ширину запрещенной зоны по сравнению с диэлектрическими оксидными, что приводит к увеличению квадратичной восприимчивости и уменьшению порога лучевой стойкости [40]. Наилучшие характеристики были получены с использованием ППЧ на основе  $\text{ZnGeP}_2$  (ZGP). Кристалл ZGP обладает замечательными свойствами, в том числе высоким коэффициентом квадратичной нелинейности, равным примерно 75 пм/В, и высокой теплопроводностью, равной 36 Вт/мК [41], что позволяет создавать ППЧ с высокой средней мощностью. Для накачки данного кристалла необходимо

использовать источники излучения с длиной волны  $\sim 2$  мкм, а из-за объемного поглощения в кристалле ZGP выше 8 мкм этот кристалл не подходит для создания эффективного перестраиваемого излучения в спектральной области 8–12 мкм [41]. Для генерации излучения в подобной спектральной области может быть использован селеногаллат серебра  $\text{AgGaSe}_2$  (AGSe). Для накачки кристалла AGSe нужно использовать источники, превышающие 1,355 мкм. Практическое применение селеногаллат серебра (AGSe) и его серосодержащего аналога (AGS) ограничено химической нестабильностью полированной поверхности на воздухе, низкой теплопроводностью (1 Вт/(м·К) [42] и низким порогом оптического повреждения 0,02 ГВт/см<sup>2</sup> [43,44] и 0,03 ГВт/см<sup>2</sup> [45], соответственно. Кроме того, для получения оптически однородных образцов кристаллов AGS(e) требуется отжиг при высокой температуре в течение длительного времени.

Особое место в нелинейной оптике занимают такие полупроводниковые кристаллы как ОР (Orientation-Patterned) GaP и GaAs. Оба этих материала обладают выдающимися физическими и оптическими свойствами. Кристаллы ОР-GaAs и ОР-GaP прозрачны в спектральном диапазоне от 0,95 до 17 мкм [46] и 0,5 до 12 мкм [47], соответственно. Также оба они обладают достаточно высокой эффективной нелинейностью (60 пм/В [48] и 45 пм/В [47]) и теплопроводностью (52 Вт/(м·К) [49] и 110 Вт/(м·К) [47]), что делает их очень перспективными для создания параметрических преобразователей частоты высокой мощности в среднем ИК диапазоне. Подобно оксидным кристаллам, таким как PPLN (periodically poled  $\text{LiNbO}_3$ ), PPKTP (periodically poled  $\text{KTiOPO}_4$ ), и PPKTA (periodically poled  $\text{KTiOAsO}_4$ ), структуры ОР-GaP и ОР-GaAs также обладают регулярной доменной структурой, что позволяет использовать квази-фазовый синхронизм. Однако традиционные методы получения периодически поляризованной структуры, применимые к сегнетоэлектрическим материалам, не подходят для полупроводников. В связи с этим для создания регулярной доменной структуры в полупроводниках используются два основных подхода: метод стека пластин [50] и эпитаксиальная техника [51].

Как уже упоминалось во введении, в последнее десятилетие внимание исследователей приковано к халькогенидным кристаллам. Были усовершенствованы технологии выращивания халькогенидов лития, таких как  $\text{LiGaTe}_2$  (LGT),  $\text{LiInS}_2$ ,  $\text{LiInSe}_2$ ,  $\text{LiGaSe}_2$  и  $\text{LiGaS}_2$  (LGS), в качестве замены обычно используемых кристаллов AGS, AGSe и ZGP. Все тройные халькогениды, содержащие литий, относятся к кристаллографическому классу  $mm2$ , за исключением LGT, который относится к классу  $\bar{4}2m$ . Эти соединения обладают относительно широкой запрещенной зоной: от 2,41 до 3,76 эВ [9]. Среди этих материалов кристалл LGS приобрел популярность благодаря его высокой лучевой стойкости 3,3 Дж/см<sup>2</sup> (при 1,064 мкм, 14 нс, 100 Гц) [52]. Для накачки ППЧ на основе этого кристалла могут использоваться лазеры с длиной волны менее 1 мкм, в частности, титан-сапфировые лазерные системы, работающие на длине волны 800 нм для преобразования частоты при фемтосекундной и пикосекундной длительности импульсов [53,54]. Кроме того, ведутся исследования по разработке новых литийсодержащих систем, таких как  $\text{Li/Ag/In/Ga/Ge/Se/Te}$ . Например, такие соединения, как  $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$  и  $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ , были успешно получены и охарактеризованы в работах [55,56].

Наравне с халькогенидами лития также активно изучаются и бариевые халькогениды. В период с 2009 по 2012 год был осуществлен синтез двух перспективных широкозонных тройных бариевых халькогенидов  $\text{BaGa}_4\text{S}_7$  (BGS) [10,11] и  $\text{BaGa}_4\text{Se}_7$  (BGSe) [12,13]. Эти кристаллы демонстрируют широкий диапазон прозрачности в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне: от 0,35 до 12 мкм для BGS и от 0,47 до 18 мкм для BGSe по уровню 0%. Оба эти кристалла являются двуосными, что усложняет характеризацию их параметров, например, определение всех компонент тензора квадратичной нелинейности, и тем самым затрудняет их широкое применение.

Вскоре после этого были получены четверные бариевые халькогениды  $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$  (BGGs) и  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$  (BGGSe) [14,15]. В 2016 году эти кристаллы были выращены в больших размерах с высоким оптическим качеством с использованием метода Бриджмена – Стокбаргера [16]. Совсем недавно, в 2022 году, был также синтезирован новый кристалл  $\text{Ba}_2\text{Ga}_8\text{GeS}_{16}$  (B2GGs) [17,18].

### 1.1. Синтез и рост бариевых халькогенидов

Как указывалось ранее, в период с 2009 по 2012 год кристаллы BGS были успешно выращены с использованием метода Бриджмена – Стокбаргера [10,11]. Примерно в это же время был синтезирован его селенсодержащий аналог, кристалл BGSe, достаточного размера для проведения исследования дисперсионной зависимости и двулучепреломления [12,13]. Эти параметры имеют решающее значение для прогнозирования характеристик синхронных взаимодействий.

Синтез кристаллической затравки происходит из шихты с использованием сырья высокого качества, чистотой 6Ns для Ga, S и Se, а также Ba с уровнем очистки 96%. Из-за высокой химической активности бария данный процесс осуществляется с использованием контейнеров из графита и пиролитического нитрида бора (ПНБ). Исходные компоненты взвешиваются с учетом химической формулы желаемого состава и затем помещаются в тигли из ПНБ или графита. Далее эти тигли устанавливаются в кварцевую ампулу, которая вакуумируется до давления  $2 \times 10^{-5}$  мбар, после чего ее герметично запаивают. Для синтеза температуру в печи постепенно наращивают, доводя до  $1150^\circ\text{C}$ , и выдерживают для достижения гомогенизации. Завершающим этапом является отключение печи синтеза и медленное охлаждение кристаллической затравки до температуры окружающей среды.

Полученная затравка перемещается в кварцевую ампулу размером 18 мм в диаметре и 150 мм в длину для последующего выращивания кристаллов. Ампулу вакуумируют до остаточного давления  $2 \times 10^{-5}$  мбар и помещают в вертикальную печь для выращивания кристаллов по методу Бриджмена – Стокбаргера. Температура повышается до  $1130\text{-}1140^\circ\text{C}$  для BGS и до  $1070\text{-}1080^\circ\text{C}$  для BGSe. Процесс направленного затвердевания проходит при осевом температурном градиенте  $20 \pm 2^\circ\text{C}/\text{см}$  со скоростью кристаллизации около  $8 \pm 2$  мм/сут. Типичная продолжительность роста составляет от 12 до 15 дней [10,11]. Изображения кристаллов тройного бариевого халькогенида, выращенных в лаборатории новых технологий Кубанского государственного университета методом Бриджмена – Стокбаргера, представлены на рисунке 1.



Рисунок 1. Фотографии буль, нелинейных элементов и пластин кристаллов BGS и BGSe, выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера [57].

Альтернативно, некоторые исследовательские группы применяют метод горизонтального градиента, исключая конвекционные потоки, что обеспечивает более равномерный рост, хотя и с меньшей скоростью и объёмом получаемых кристаллов [58]. Синтез однофазных халькогенидов в этом случае осуществляется в герметичных кварцевых ампулах путём двухтемпературного переноса паров с использованием элементарных компонентов высокой чистоты [58,59]. Процесс направленного затвердевания проходит при осевом температурном градиенте  $1 - 3^{\circ}\text{C}/\text{см}$  со скоростью кристаллизации около  $0,5 \text{ мм}/\text{ч}$ .

Метод Бриджмена – Стокбаргера также применяется для выращивания четверных бариевых халькогенидов [16]. Такие кристаллы, как BGGSe и B2GGSe, синтезируются из бинарных прекурсоров  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{GeS}_2$  и  $\text{GeSe}_2$ , полученных из высокочистых химических элементов. Смеси компонентов  $\text{BaS(e)}$ ,  $\text{Ga}_2\text{S(e)}_3$  и  $\text{GeS(e)}_2$  с соответствующим молярным соотношением (1:1:1 для BGGSe) и 2:4:1 для B2GGSe) помещались в графитированные ампулы, вакуумировались и нагревались до  $1050^{\circ}\text{C}$  с выдержкой в течение 36 часов. После гомогенизации расплава проводилось контролируемое охлаждение. Эти соединения демонстрируют конгруэнтное поведение при плавлении и не требуют дополнительного отжига. Рост кристаллов осуществляется при скорости около  $6 \text{ мм}/\text{сут}$  при температуре расплава, превышающей температуру плавления на  $30 - 40^{\circ}\text{C}$ . Полученные образцы обладают высокой степенью оптической однородности, необходимой для

применения в параметрических генераторах света. Фотографии, демонстрирующие кристаллы четверного халькогенида бария в виде буль и пластинок, можно увидеть на рисунке 2.

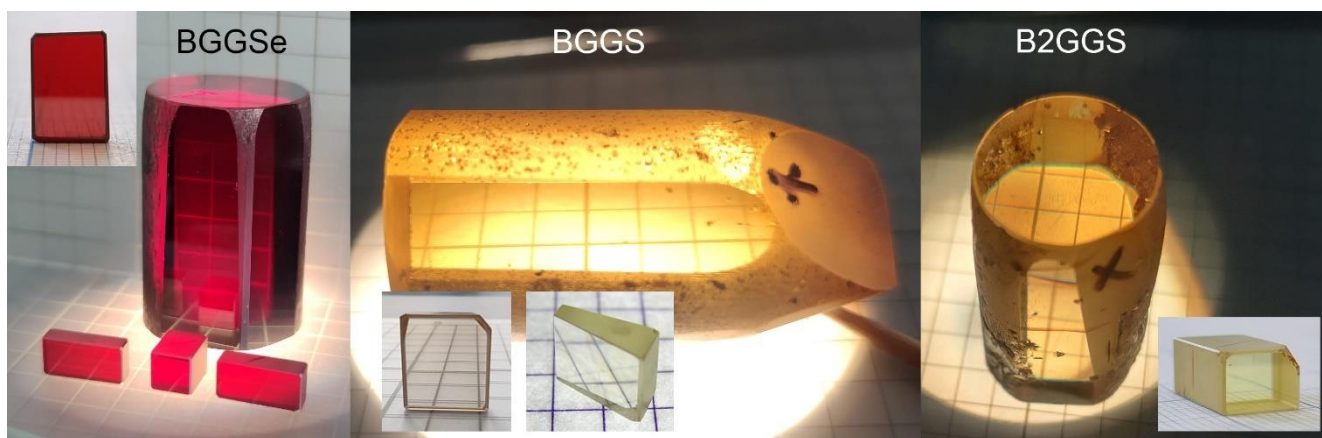


Рисунок 2. Фотографии буль, нелинейных, элементов и пластинок кристаллов BGGSe, BGS и B2GGS, выращенных методом Бриджмена – Стокбаргера [57].

## 1.2. Оптические свойства бариевых кристаллов

Сульфидные соединения бария демонстрируют более высокий коэффициент пропускания в видимой области спектра по сравнению с селенидными аналогами, при этом минимальное значение коротковолновой границы пропускания (340 нм) наблюдается для кристалла BGS. Однако они прозрачны только до 12–12,5 мкм. У селенидов же, напротив, длинноволновый край поглощения простирается до 18 мкм. Спектры пропускания пластинок BGS (черная кривая), BGS (красная кривая), B2GGS (синяя кривая), BGSe (зеленая кривая) и BGGSe (фиолетовая кривая) толщиной 2 мм показаны на рисунке 3. Представленные спектры пропускания записаны с помощью спектрофотометра Photon RT (EssentOptics) в диапазоне от УФ до ближнего ИК диапазона, тогда как в среднем ИК диапазоне использовался Фурье-спектрометр ФТ-801 (ИнфралЮМ).

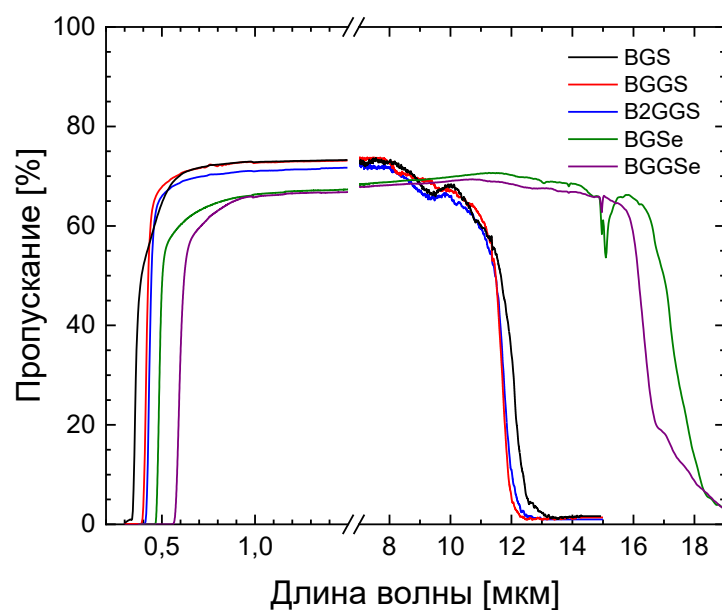


Рисунок 3. Спектры пропускания пластин BGS (черная кривая), BGGS (красная кривая), B2GGS (синяя кривая), BGSe (зеленая кривая) и BGGSe (фиолетовая кривая) толщиной 2 мм, записанные в неполяризованном свете.

Для 2-миллиметровых пластин BGS, BGGS и B2GGS области прозрачности при нулевом уровне пропускания находятся в диапазонах 0,34 – 13,3, 0,38 – 12,4 и 0,41 – 12,7 мкм, соответственно. Сульфиды имеют большую запрещенную зону по сравнению с селенидами. В частности, значения запрещенной зоны для кристаллов BGS, BGGS и B2GGS составляют 3,59, 3,37 и 3,07 эВ, соответственно [17,60].

Селенсодержащий кристалл BGSe имеет ширину запрещенной зоны 2,73 эВ, а кристалл BGGSe — 2,38 эВ [60,61]. Для 2-миллиметровой пластинки BGSe при комнатной температуре диапазон прозрачности находится в области 0,46 – 18 мкм при нулевом уровне пропускания. Отметим, что, как показано в работе Елисеева и др. [61], пластинка BGSe толщиной 200 мкм имеет прозрачность в диапазоне длин волн от 0,465 до 22 мкм при аналогичных условиях измерения.

В ходе исследования [61] также было изучено изменение ширины запрещенной зоны в зависимости от температуры. Было замечено, что при понижении температуры образца до 80 К ширина запрещенной зоны увеличивалась до 2,91 эВ, при этом  $dE_g/dT = -8,07 \times 10^{-4}$  эВ/К. Интенсивный пик остаточного поглощения в районе 14,5–15 мкм в BGSe аналогичен тем, которые наблюдаются в других нелинейных

кристаллах, таких как AGSe. В работе [62] было установлено, что полосы поглощения около  $665 \text{ см}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями связей Ga-O-Ga внутри кристалла. Это явление возникает в результате образования дефекта замещения O в позиции Se (OSe) в процессе роста кристалла BGSe. На рисунке 3 показано, что пропускание BGGSe начинается с 0,56 мкм и простирается почти до 18 мкм при уровне пропускания 0%.

### 1.3. Нелинейно оптические свойства бариевых кристаллов

Одним из важнейших параметров, который определяет, насколько эффективно кристалл будет преобразовывать свет на частоте возбуждения в параметрические волны является эффективная нелинейность. В таблице 1 представлены формулы для расчета коэффициентов эффективной нелинейности кристаллов бариевых халькогенидов. Для двухосных кристаллов формулы приведены в системе главных диэлектрических осей.

В кристалле BGS ось симметрии второго порядка совпадает с главной диэлектрической осью  $x$ ; связь между кристаллографической и диэлектрической системами координат в этом кристалле может быть выражена как  $xuz \equiv cab$  при выполнении условий  $n_x < n_y < n_z$  и  $c < a < b$ . Угол между оптической осью и главной диэлектрической осью  $z$ , измеренный экспериментально, составляет  $45,6^\circ$  [12].

В моноклинных кристаллах кристаллографическая ось  $b$  всегда совпадает с одной из главных диэлектрических осей. В работе [12] при помощи рентгеноструктурного анализа, коноскопических измерений и измерений показателя преломления было установлено, что в случае BGSe моноклинная ось  $x \equiv b$  нормальна к плоскости  $a - c$ ,  $z \equiv c$  и экспериментально измеренный угол  $\Omega$  между оптической осью и главной диэлектрической осью  $z$  составляет  $26,3^\circ$ . Для системы главных диэлектрических осей BGSe с ортогональными осями  $(x, y, z)$ , определяемыми соотношением  $n_x < n_y < n_z$ , ось  $x$  перпендикулярна плоскости симметрии  $m$ . В работе [63] также было установлено, что ось  $b$  параллельна оси  $x$ , а ось  $z$  параллельна оси  $a$ . В результате ось  $y$  образует угол  $31,24^\circ$  с осью  $c$ . Ориентация осей  $(x, y, z)$

относительно плоскости симметрии  $m$  определяет шесть ненулевых и независимых компонент тензора диэлектрической восприимчивости второго порядка, как показано в таблице 1. Подробные обсуждения применимости системы главных диэлектрических осей  $x, y, z$  для описания компонент тензора нелинейности вместо кристаллофизической системы координат, рекомендованной стандартом [64], представлены в работе [60,61].

Таблица 1. Выражения для расчета коэффициентов эффективной нелинейности кристаллов халькогенидов бария. Символы «о» и «е» обозначают обыкновенную и необыкновенную волны, соответственно. Где  $\lambda_1 \geq \lambda_2 > \lambda_3$ ;  $\Omega$  — угол между оптической осью кристалла и осью  $Z$ ;  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы.

Кристалл	Выражение эффективной нелинейности	$d_{ij}$ , пм/В
BGS	$x$ - $y$ : $d_{eff(oo-e)} = d_{32} \cdot \sin \varphi$ ; $y$ - $z$ : $d_{eff(ee-o)} = d_{32} \cdot \sin^2 \theta + d_{31} \cdot \cos^2 \theta$ ; $x$ - $z$ , $\theta < \Omega$ : $d_{eff(oo-e)} = d_{31} \cdot \cos \theta$ ; $x$ - $z$ , $\theta > \Omega$ : $d_{eff(oe-o)} = d_{eff(eo-o)} = d_{31} \cdot \cos \theta$ ;	$d_{15} = d_{31} = 5.1$ ; $d_{24} = d_{32} = 5.7$ ; $d_{31}/d_{32} > 0$ ; @532 нм [10]
BGSe	$x$ - $y$ : $d_{eff(oo-e)} = d_{23} \cdot \cos \varphi$ ; $x$ - $y$ : $d_{eff(oe-e)} = d_{eff(eo-e)} = -d_{15} \cdot \sin^2 \varphi - d_{24} \cdot \cos^2 \varphi$ ; $y$ - $z$ , $\varphi = \pm 90^\circ$ : $d_{eff(oe-o)} = d_{eff(eo-o)} = \pm d_{16} \cdot \cos \theta - d_{15} \cdot \sin \theta$ ; $x$ - $z$ , $\theta < \Omega$ : $d_{eff(oo-e)} = d_{24} \cdot \sin \theta$ ; $x$ - $z$ , $\theta < \Omega$ : $d_{eff(oe-e)} = d_{eff(eo-e)} = d_{16} \cdot \cos^2 \theta + d_{23} \cdot \sin^2 \theta$ ; $x$ - $z$ , $\theta > \Omega$ : $d_{eff(ee-o)} = d_{16} \cdot \cos^2 \theta + d_{23} \cdot \sin^2 \theta$ ; $x$ - $z$ , $\theta > \Omega$ : $d_{eff(oe-o)} = d_{eff(eo-o)} = -d_{24} \cdot \sin \theta$ ;	$d_{21} = d_{16} = 5.3$ ; $d_{23} = d_{34} = -14.2$ ; $d_{15} = d_{31} = 1.5$ ; $d_{24} = d_{32} = -5.0$ ; $d_{22} = \pm 6.2$ ; @532 нм [63]
BGGS		$d_{15} = 6.72$ ; $d_{22} = -8.35$ ; $d_{31} = 13.1$ ; @ 2,05 мкм [65]
BGGSe	$d_{eff(ee-o)} = (d_{11} \cdot \sin 3\varphi + d_{22} \cdot \cos 3\varphi) \cdot \cos^2 \theta$ ; $d_{eff(oe-o)} = d_{eff(eo-o)} = (d_{11} \cdot \cos 3\varphi - d_{22} \cdot \sin 3\varphi) \cdot \cos \theta + d_{31} \cdot \sin \theta$ ;	$d_{15} = d_{31} = 18.3$ ; $d_{11} = 23.6$ ; $d_{22} = -18.5$ ; @ 5,3 мкм [66]
B2GGS	$d_{eff(oo-e)} = d_{15} \cdot \sin \theta$ ;	$d_{15} = d_{24} = d_{31} =$ $d_{32} = 12.6$ ; @1,86 мкм [18]

Выражения для расчета коэффициентов эффективной нелинейности кристаллов BGGS и BGGSe приведены в ортогональной правой системе координат  $x, y, z$ , где  $x \equiv a$  и  $z \equiv c$ , которая представляет собой ось симметрии третьего порядка. Таким образом, в этом контексте  $x, y, z$  можно интерпретировать как

кристаллографическую систему координат. Компоненты тензора нелинейности кристаллов BGGSe и BGGS представлены в работе [66] и [65], соответственно.

В работе [18] продемонстрирована генерация второй гармоники в кристалле B2GGS, где подробно описана оценка величины компоненты  $d_{15}$ . В этом исследовании, как и в случаях BGGS и BGGSe, ось  $a$  была определена параллельно оси  $x$ , а ось  $z$  параллельно оси  $c$ .

Еще одними важными параметрами, особенно в системах с высокой пиковой энергией, являются коэффициенты нелинейного поглощения и нелинейной рефракции. Данные явления могут вызывать изменения поперечного профиля интенсивности лазерного луча внутри кристалла и, как следствие, приводить к расстройке оптического резонатора, что в конечном итоге снижает эффективность преобразования. Следовательно, крайне важно учитывать эти факторы при разработке высокоэффективных параметрических преобразователей частоты. Согласно имеющимся публикациям, коэффициент нелинейного преломления на сегодняшний день измерен только для кристалла BGS. В 2019-2020 годах Мерио и др. измерили нелинейные показатели преломления ( $n_2$ ) нескольких нелинейных кристаллов, включая кристаллы LGS и BGS, подвергая образцы воздействию фемтосекундных импульсов с длиной волны 1,028 мкм [67,68]. Проведенные Мерио и др. эксперименты показали, что коэффициент нелинейного преломления кристалла BGS почти вдвое превышает показатель кристалла LGS ( $\sim 0,4 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ) и составляет  $0,72 - 0,83 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ . Оба кристалла показали слабую зависимость коэффициента нелинейного преломления от поляризации излучения и отсутствие нелинейного поглощения. Нелинейное поглощение наблюдалось в кристалле BGSe на длине волны 1,064 мкм при разработке пикосекундного параметрического усилителя с использованием данного кристалла [69]. Это явление наблюдалось при пиковой интенсивности  $1,3 \text{ ГВт}/\text{см}^2$  и становилось более выраженным при  $2,38 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ . Однако сам коэффициент нелинейного поглощения авторами не измерялся. Также нелинейное поглощение наблюдалось в кристалле BGGSe в нашей работе при исследовании порога лучевой стойкости [70], а в работе 2024 года, посвященной параметрическому преобразованию частоты фемтосекундного  $\text{Ti}$ :

сапфирового лазера в данном кристалле, были даны оценки коэффициента двухфотонного поглощения. Лазер накачки имел центральную длину волны 0,95 мкм, длительность импульса – 100 фс и частоту повторения импульсов 10 Гц. Анализируя изменение пропускания, авторы оценили коэффициент двухфотонного поглощения как  $\beta = 0,25 \text{ см/ГВт}$  [71] при интенсивности приблизительно  $0,33 \text{ ТВт/см}^2$ .

#### 1.4. Теплофизические характеристики

Эффективное использование нелинейных кристаллов во многом зависит от их теплофизических свойств. В таблице 2 приведены значения коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и теплового расширения кристаллов бариевых халькогенидов. Согласно данным 2021 года, коэффициенты теплопроводности для кристаллов BGS и BGS<sub>Se</sub> составляют 1,7 – 1,95 Вт/м·К и 1,88 – 2,17 Вт/м·К, соответственно [72]. Однако последующие исследования, проведенные авторами вышеупомянутого исследования, уточнили термомеханические свойства этих кристаллов и показали, что значения теплопроводности, представленные в [72], были завышены из-за ошибок в определении удельной теплоемкости [73].

Таблица 2. Теплофизические характеристики халькогенидов бария по трем кристаллографическим направлениям

Кристалл	Теплопроводность, Вт/м·К				Температуропроводность, мм <sup>2</sup> /с				Тепловое расширение, 10 <sup>-6</sup> К <sup>-1</sup>			
	a	b	c		a	b	c		a	b	c	
BGS [74]	1,46	1,58	1,68	@323 К	0,74	0,8	0,93	@323 К	—	—	—	
	1,54	1,46	1,52	@373 К	0,66	0,72	0,82	@373 К	—	—	—	
	1,57	1,45	1,44	@423 К	0,64	0,68	0,78	@423 К	—	—	—	
BGS <sub>Se</sub> [75]	0,74	0,64	0,56	@298 К	0,5	0,42	0,38	@298 К	9,24	10,76	11,7	@293-573 К
BGS [73]	0,91		1,1	@298 К	1,1-0,6		0,9-0,5	@184-473 К	12,1		6,93	@300 К
BGS <sub>Se</sub> [73]	0,63		0,76	@298 К	0,8-0,4		0,65-0,35	@184-473 К	12,2		3,84	@300 К
B <sub>2</sub> GGS	—	—	—		—	—	—		—	—	—	

Среди представленных соединений наибольшую теплопроводность демонстрирует кристалл BGS, превышая теплопроводность кристалла AGS

(1,143 – 1,162 Вт/м·К при 298 К [76] и 1,4 – 1,5 Вт/м·К [42]). Селенидные соединения обладают более низкой теплопроводностью, примерно на 30% ниже, чем у широко используемого селеногаллат серебра  $AgSe$  (0,95 – 1,03 Вт/м·К при 298 К [77] и 1,0 – 1,1 Вт/м·К [42]). Насколько известно, аналогичные исследования для кристалла  $B2GGs$  до настоящего времени не публиковались.

Как уже отмечалось, высокая теплопроводность критически важна для нелинейных кристаллов, предназначенных для генерации излучения с высокой средней мощностью. В отличие от кристалла  $ZGP$  (36 Вт/м·К [41]), который применяется в ПГС с высокой средней мощностью, бариевые халькогениды демонстрируют гораздо более низкую теплопроводность. Тем не менее благодаря высокому порогу лазерного повреждения и широкому диапазону пропускания они остаются перспективными материалами для генерации высокоэнергетического импульсного излучения [78] и для создания широко перестраиваемых источников в среднем ИК диапазоне [79].

### **1.5. Параметрическое преобразование частоты на основе кристаллов бариевых халькогенидов**

Среди серосодержащих соединений бария для параметрического преобразования частоты были использованы кристаллы  $BGS$  и  $BGGs$ . На основе кристалла  $BGS$  была получена параметрическая генерация света как для наносекундных, так и для ультракоротких импульсов. Кристалл  $BGS$  был первым халькогенидом бария, использованным для наносекундного ПГС [80]. В качестве источника накачки использовался  $Nd: YAG$ -лазер с длиной волны 1,064 мкм, генерирующий импульсы длительностью около 7,5 нс с частотой повторения 10 Гц. Разработанный ПГС выдавал импульсы с длительностью менее 6 нс с энергией до 0,5 мДж на длине волны 6,217 мкм. Позже, а именно в 2020 году, на этом кристалле были успешно продемонстрированы оптические параметрические усилители (ОПУ), использующие ультракороткие импульсы (пс и фс) [81,82].

В работе [82] впервые был продемонстрирован оптический параметрический усилитель (ОПУ) среднего ИК диапазона на основе кристалла  $BGS$ . Накачка  $BGS$ -

ОПУ осуществлялась Nd: YAG-лазером с длительностью импульса 30 пс, длиной волны 1064 нм и частотой следования импульсов 10 Гц. Для достижения максимальной энергии холостой волны примерно 130 мкДж при 7,25 мкм потребовалась энергия накачки около 6,9 мДж, в результате чего эффективность квантового преобразования накачки в холостую волну составила около 13%. Перестройка длины волны была продемонстрирована в спектральном диапазоне 6,3 – 8,8 мкм. В работе [81] был продемонстрирован ОПУ с накачкой Yb: KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> лазером, работающим на длине волны 1028 нм с длительностью импульса 180 фс и частотой повторения импульсов 100 кГц. Средняя выходная мощность составила 59 мВт при длине волны 10 мкм и 81 мВт при 8,1 мкм. Была продемонстрирована перестройка длины волны в диапазоне 7,6 – 11,5 мкм.

Хотя кристалл BGGS с достаточным оптическим качеством был выращен ещё в 2016 году, параметрическое преобразование частоты на нём удалось реализовать только в 2024 году. В работе [83] представлено исследование каскадного фемтосекундного ОПУ, на основе кристалла BGGS. В качестве источника накачки использовался Cr: Forsterite лазер с длиной волны 1,24 мкм, длительностью импульсов 100 фс и максимальной энергией в импульсе 16 мДж. В двухкаскадной схеме ОПУ авторы измерили диапазон перестройки и эффективность преобразования кристалла BGGS. В результате была продемонстрирована перестройка в спектральном диапазоне 1,5 – 6,5 мкм, а суммарная максимальная эффективность преобразования достигала 28% на длине сигнальной волны 1,67 мкм и холостой волны 4,6 мкм. При этом в диапазоне 4,2 – 5,8 мкм эффективность преобразования варьировалась от 3 до 6 %. Длительность импульсов полученного излучения на длине волны 6 мкм составила 94 фс (менее 5 оптических циклов). Также был исследован потенциал BGGS в качестве финального усилителя в четырёхкаскадном ОПУ. Полученная суммарная выходная энергия составила 1,2 мДж при эффективности преобразования 40%.

Кристалл BGSe является одним из наиболее исследованных среди всех бариевых халькогенидов. Исследователи успешно использовали этот кристалл для разработки параметрических преобразователей частоты в различных конфигурациях:

ПГС, ОПУ и ГРЧ с различными длинами волн накачки, и длительностью импульсов, а также достигли генерации разностной частоты непрерывных лазеров.

В наносекундных ПГС кристалл BGSe продемонстрировал широкий диапазон перестройки и высокую эффективность преобразования. Первый наносекундный ПГС на основе BGSe, с накачкой лазером с длиной волны 1 мкм, был продемонстрирован в 2016 году [84]. При использовании I-типа взаимодействия холостая длина волны имела диапазон перестройки 2,93 – 9,3 мкм, а для II-типа – 5 – 5,4 мкм. Пиковая энергия достигала 4 – 10 мкДж при частоте следования импульсов 100 Гц в диапазоне 4 – 5 мкм. Позже полученный результат был улучшен с использованием лазера накачки с увеличенной энергией импульсов и кристаллов лучшего оптического качества, что привело к достижению рекордно широкого диапазона перестройки от 2,7 до 17 мкм для BGSe при реализации взаимодействия I типа (BGSe-I) и от 3,6 до 9,6 мкм при реализации взаимодействия II типа (BGSe-II) [79]. Максимальная энергия холостой волны ПГС с использованием BGSe-II, достигала 4,7 мДж на длине волны 5,3 мкм, тогда как для ПГС на основе BGSe-I максимальная выходная энергия составляла 3,7 мДж на длине волны 7,2 мкм, при энергии накачки 63 мДж и частоте повторения импульсов 100 Гц. В работе [78] была достигнута чрезвычайно высокая выходная энергия ПГС на основе BGSe I типа взаимодействия при частоте следования 20 Гц. Энергия холостой волны составила 21,5 мДж на длине волны 3816 нм. Также с использованием наносекундного Nd: YAG-лазера в качестве источника накачки реализовано внутриврезонаторное смешение сигнальной (1,85 мкм) и холостой (2,51 мкм) волн ПГС на основе Rb: PPKTP в кристалле BGSe [85]. Выходная энергия ГРЧ составила примерно 0,7 мДж на длине волны 7 мкм с частотой повторения 100 Гц. Перестройка среднего ИК-излучения осуществляется за счет нагрева кристалла Rb: PPKTP.

В случае наносекундных ПГС с использованием BGSe также использовались более длинноволновые источники накачки, в том числе Ho: YAG лазер, работающий на длине волны 2,09 мкм [86,87] и Cr, Er: YSGG лазер, работающий на длине волны 2,79 мкм [88]. В исследовании Янга и др. [87], пиковая выходная мощность составила 5,12 Вт при мощности накачки 28 Вт для лазерной системы Ho: YAG.

Эта выходная мощность состояла из 3,44 Вт сигнальной волны  $\lambda_s=3,9$  мкм и 1,68 Вт холостой волны  $\lambda_{id}=4,5$  мкм.

В 2013 году [89] впервые был успешно продемонстрирован пикосекундный ОПУ на основе кристалла BGSe-I. В качестве источника накачки использовалась лазерная система Nd: YAG с синхронизацией мод, излучающая на длине волны 1064 нм с длительностью импульса 30 пс и работающая с частотой повторения 10 Гц. Авторы достигли эффективности квантового преобразования 56% от 1064 нм до 3,9 мкм-и максимальной выходной энергии 830 мкДж при 3,9 мкм. Кроме того, диапазон перестройки длины волны источника составлял 3 – 5 мкм. Впоследствии авторы продемонстрировали возможность перестройки длины волны в диапазоне 8 – 14 мкм с выходной энергией от 140 до 230 мкДж [69].

Тиан и др. успешно продемонстрировал первый перестраиваемый фемтосекундный ОПУ среднего ИК-диапазона с использованием кристалла BGSe, предлагающий исключительно широкий спектральный диапазон от 3,7 до 17 мкм [90]. Для накачки ОПУ использовался Yb: KGW-лазер с длиной волны 1030 нм, излучающий импульсы длительностью 250 фс с частотой повторения 50 кГц. Для излучения с длиной волны 16 мкм при длительности импульсов 290 фс была достигнута максимальная выходная мощность на уровне 10 мВт, что соответствует квантовой эффективности преобразования ~5 %.

Хотя кристалл BGSe обладает сравнительно небольшой теплопроводностью, в 2019 году впервые была продемонстрирована ГРЧ с использованием непрерывного лазера накачки [91]. В качестве источников излучения применялись непрерывный Ti: сапфировый лазер и непрерывный Nd: YAG лазер. Преобразование было реализовано в кристалле BGSe длиной 15 мм (тип I). В результате эксперимента был получен диапазон перестройки длины волны от 3,15 до 7,92 мкм, при этом максимальная мощность ГРЧ составила 1,41 мкВт на длине волны 5 мкм.

Использование четверного бариевого халькогенида BGGSe для параметрического преобразования частоты было впервые продемонстрировано в работе [92]. Экспериментальная установка была аналогична описанной в работе [85], только во втором каскаде вместо ГРЧ был реализован ПГС. Диапазон перестройки длины

волны, достигнутый в этой установке, составлял от 4 до 13 мкм, а максимальная пиковая энергия составила 750 мкДж на длине волны 8 мкм.

Позднее конфигурация была модернизирована за счет включения в первый каскад селективного элемента — объемной брэгговской решетки (ОБР). Максимальная энергия составила 1,1 мДж на длине волны 8 мкм, а ширина линии примерно  $20 \text{ см}^{-1}$ . Эффективности преобразования от 1 до 8 мкм в широкополосном режиме и с ОБР составила 31% и 23%, соответственно.

Кристалл BGGSe использовался для фемтосекундной ГРЧ [93,94]. В работе [93] авторы добились перестройки длины волны до 10 мкм с максимальной квантовой эффективностью 45%. Элу и его коллегами была продемонстрирована ГРЧ на основе BGGSe с энергией импульса 21 пДж на частоте 100 МГц в спектральном диапазоне от 5,8 до 8,5 мкм [94]. Результаты показали, что длительность импульса составляет 91 фс, что примерно равно менее чем четырем оптическим циклам. Этот кристалл также использовался параметрического преобразования с повышением частоты среднего ИК-диапазона. В работе [95] была реализована генерация суммарной частоты в резонаторе СО-лазера с использованием кристалла BGGSe. Лазерная система функционировала одновременно в двух спектральных областях: основной полосе СО-лазера (4,9 – 6,0 мкм) и его полосе суммарных частот (2,45 – 2,95 мкм). Были оценены различные конфигурации резонатора лазера. Максимальные мощности лазерных импульсов в диапазонах основной и суммарной частот составляли 2 кВт и 10 Вт, соответственно.

Для удобства сравнения и анализа, примеры использования кристаллов халькогенидов бария для параметрического преобразования частоты в среднем ИК-диапазоне, а также полученные характеристики генерируемого излучения систематизированы в Таблице 3.

Таблица 3. Параметрические преобразователи частоты на основе бариевых халькогенидов.

Кристалл ( $\theta, \varphi$ )	Тип устройства	Длина, мм	Источник накачки	Длительность импульсов и частота их повторения	Диапазон перестройки	Энергия/Мощность
BGS I тип (9,2°, 0°) [80]	ПГС	14,1	Nd: YAG 1064 нм	8 нс 100 Гц	5,5-7,3 мкм	0,5 мДж @6,2 мкм
BGS I тип (12,5°, 0°) [82]	ОПУ	15		30 пс 10 Гц	6,3-8,8 мкм	66 мкДж @6,3 мкм
BGS I тип (13,1°, 0°) [81]	ОПУ	8,3	Yb: KGd(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 1028 нм	180 фс 100 Гц	7,6-11,5 мкм	59 мВт @10 мкм 81 мВт @8 мкм
BGGs I тип (30°, 30°) [83]	ПГС	2	Cr: Forsterite 1,24 мкм	100 фс 95 МГц	1,5-6,5 мкм	1,2 мДж @5 мкм
BGSe-I тип (45°, 0°) [84]	ПГС	11,8			2,9-9,3 мкм	4-10 мкДж @4-5 мкм
BGSe-I тип (45°, 0°) [96]	ПГС	11,8	Nd: YLF 1053 нм	15 нс 100 Гц	2,6-10,4 мкм	45 мкДж @3,3 мкм
BGSe-II тип (33°, 90°) [84]	ПГС	10			5-5,4 мкм	14 мкДж @8,1 мкм
BGSe-I тип (46°, 0°) [79]	ПГС	14,6		8 нс 10 Гц	2,7-17 мкм	3,7 мДж @7,2 мкм
BGSe-II тип (33,5°, 90°) [79]	ПГС	13,6			3,6-9,6 мкм	4,7 мДж @5,3 мкм
BGSe-I тип (53,4°, 0°) [97]	ПГС	18,8	Nd: YAG 1064 нм	8 нс 10 Гц	4,1-4,5 мкм	1,92 мДж @4,3 мкм
BGSe-I тип (54,7°, 0°) [98]	ПГС	17,3		16 нс 10 Гц	3,1-5,2 мкм	2,56 мДж @4,1 мкм
BGSe-I тип (53,2°, 0°)	ПГС	10		6,7 нс 10 Гц		1,03 мДж @4,3 мкм
BGSe-I тип (55,9°, 0°) [78]	ПГС	16		11,4 нс 20 Гц	3,6-3,8 мкм	21,5 мДж @3,8 мкм
BGSe-I тип (46°, 0°) [85]	ГРЧ	14,6	ПГС 1,85 + 2,51 мкм	8 нс 10 Гц	7-8,2 мкм	711 мкДж @7 мкм
BGSe I тип (40,8°, 0°) [86,87]	ПГС	30	Ho: YAG 2091 нм	27 нс 500 Гц	4,3-5,2 мкм	1,47 мДж @4,4 мкм
BGSe-I тип (40,8°, 0°) [87]	ПГС	30		28 нс 1 кГц	4,5-5,3 мкм	1,8 мДж @4,5 мкм
BGSe-I тип (39,4°, 0°) [88]	ПГС	31	Cr, Er:YSGG 2,79 мкм	21 нс 10 Гц	5,6-9,5 мкм	3,5 мДж @5 мкм
BGSe I тип (54,7°, 0°) [89]	ОПУ	8	Nd:YAG 1064 нм	30 пс 10 Гц	3-5 мкм	830 мкДж @3,9 мкм
BGSe-I тип (40,2°, 0°) [69]	ОПУ	10			8-14 мкм	140-230 мкДж
BGSe-I тип (47°, 0°) [90]	ОПУ	10	Yb:KGW 1030 нм	290 фс 50 кГц	3,7-17 мкм	10 мВт @16 мкм
BGSe-I тип (67°, 0°) [91]	ГРЧ	15	Ti:sapphire, 730-970 нм	непрерывный	3,2-7,92 мкм	1,41 мкВт @5 мкм
BGGSe II тип (27,5°, 0°) [92]	ПГС	9,3	ПГС 1,85 + 2,51 мкм	8 нс 10 Гц	4,4-13 мкм	750 мкДж @8 мкм
BGGSe II тип (27,5°, 0°) [99]	ПГС	9,3	ПГС 1,85 + 2,51 мкм	8 нс 100 Гц	6,6-11,3 мкм	1,45 мДж @8,2 мкм
BGGSe I тип (25°, 30°) [94]	ГРЧ	2,6	mode-locked Er: fiber oscillator	59 фс 100 МГц	5,8-8,5 мкм	21 пДж
BGGSe I тип (30°, 28°) [93]	ГРЧ	4,4	SPOPOs 1035 нм	130 фс 40 МГц	до 10 мкм	54 мВт

## 1.6. Вывод по главе I

Параметрические преобразователи частоты являются эффективными источниками излучения в среднем ИК диапазоне. Одним из основных преимуществ этих источников является возможность непрерывной перестройки длины волны в широком спектральном диапазоне, что делает их привлекательными для газоаналитических систем. Помимо этого, ППЧ могут генерировать излучение с высокой пиковой и средней мощностью, что делает их ценными для применения в лазерной хирургии и оборонных системах.

Бариевые халькогенидные кристаллы (BGS, BGSe, BGGS, B2GGS и BGGSe) являются перспективными материалами для генерации излучения в среднем ИК диапазоне с использованием параметрических преобразователей частоты из-за ряда своих уникальных свойств. Эти кристаллы обладают широким диапазоном прозрачности, сопоставимым с тиогаллатом и селеногаллатом серебра (AGS и AGSe), а также высокой нелинейностью. Все бариевые соединения, за исключением BGGSe, могут накачиваться излучением с длиной волны 1 мкм, что повышает их совместимость с распространёнными источниками излучения. В отличие от кристаллов AGS(e), бариевые халькогениды не требуют высокотемпературного отжига в течение длительного времени для необходимой оптической чистоты (линейное поглощение менее  $0,1 \text{ см}^{-1}$  в рабочем спектральном диапазоне) и однородности структуры ( $\Delta n < 10^{-5}$ ). Совершенствование технологии их роста позволяет получать бездефектные нелинейные элементы с рабочей апертурой, которая может достигать десятков сантиметров в диаметре. Хотя теплопроводность бариевых халькогенидов заметно ниже, чем у ZGP, эти кристаллы обладают высоким порогом лазерного повреждения и широким диапазоном пропускания, что делает их пригодными для генерации высокоэнергетического импульсного излучения и создания перестраиваемых источников в среднем ИК диапазоне.

## 2. Материалы и методы

Объектами исследования в данной диссертационной работе являются барьерные халькогенидные кристаллы, а именно кристаллы BGS, BGSe, BGGs, B2GGS и BGGSe. Все исследуемые образцы были выращены в лаборатории новейших технологий Кубанского государственного университета под руководством В.В. Бадикова и Д.В. Бадикова. На рисунках ниже показаны некоторые из исследуемых пластинок селенсодержащих и серосодержащих барьерных халькогенидов.

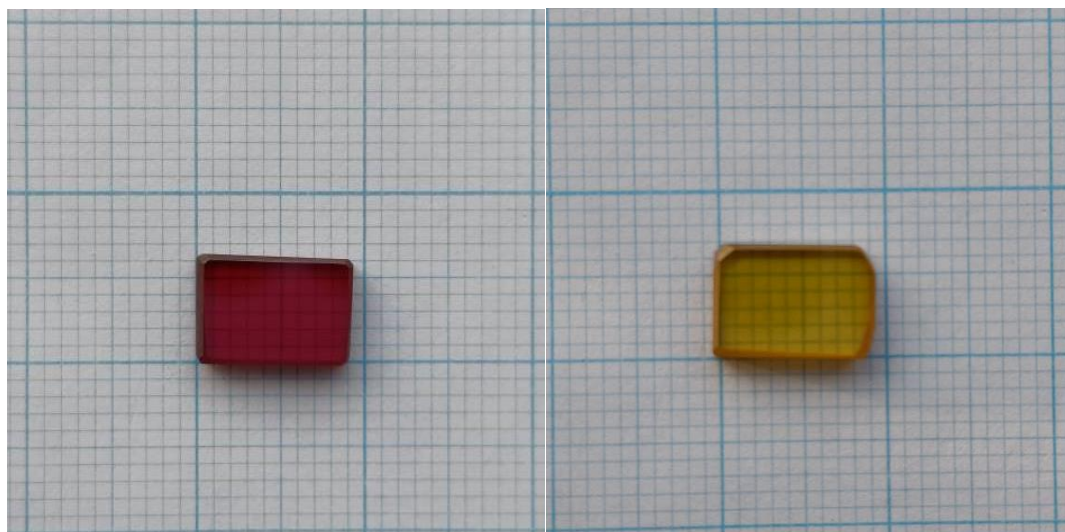


Рисунок 4. Фотографии исследуемых пластинок селенсодержащих кристаллов (слева направо): BGGSe; BGSe.



Рисунок 5. Фотографии исследуемых пластинок серосодержащих кристаллов: BGS, BGGs и B2GGS.

## 2.1. Методика исследования лучевой стойкости

Для исследования лучевой стойкости существует несколько методик, как стандартизованные («1-on-1» и «S-on-1»), описанные в стандартах ISO 21254-1-2,-3 и -4 [100–103], так и нестандартизированные, такая как «R-on-1» и растровое сканирование.

При использовании методики «1-on-1» образец разбивается на тестируемые области, каждая из которых подвергается воздействию одиночного импульса с заданной интенсивностью и после этого проверяется на наличие повреждения. В методике же «S-on-1» каждая тестируемая область подвергается воздействию заданного количества импульсов  $S$ . Таким образом, собирается статистический набор данных, которые в последствии интерпретируются для расчета вероятности повреждения в зависимости от интенсивности приложенного излучения. Методика «1-on-1» может давать завышенные результаты порога пробоя для реальных применений и в основном применяется для обратной связи при оптимизации процесса полировки. «S-on-1», напротив, позволяет определить «типичные» значения лучевой стойкости и их зависимость от количества и частоты импульсов.

Для набора достаточного количества статистических данных необходима большая площадь поверхности. В случае ограниченной поверхности для детального анализа эти методы становятся сложными во внедрении. Для таких случаев была разработана нестандартизированная методика «R-on-1» [104]. Также как и в случае с методикой «S-on-1» поверхность делится на испытательные участки, каждый из которых облучается выбранным количеством импульсов. В отличии от стандартизованных методов выбранный участок постепенно облучают начиная с низких значений, затем постепенно увеличивая плотность энергии, пока не будет достигнуто повреждение.

В данной работе для определения лучевой стойкости бариевых халькогенидов используется именно эта методика.

## 2.2. Расчёт перестроечных характеристик

Показатель преломления ( $n$ ) является наиболее широко используемой физической величиной при проектировании оптических систем. Он описывает, как свет распространяется через материал и характеризует различие фазовых скоростей в двух средах. Дисперсионное уравнение связывает показатель преломления и длину волны, что позволяет описать зависимость  $n$  от  $\lambda$ . В 1836 году Коши выдвинул первую теорию дисперсии. В случае материалов, поглощающих в инфракрасном диапазоне, а также некоторых других материалов с УФ-поглощением (например, воды), применяется формула Скотта – Бриота. На сегодняшний день наиболее часто для описания дисперсионных свойств материалов используется уравнение Селлмейера [105], которое записывается в следующем виде:

$$n(\lambda)^2 \approx 1 + \sum_j \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - A_j^2}, \quad (1)$$

где  $B_j$  – безразмерный коэффициент, отвечающий за крутизну изменения показателя преломления,  $A_j$  – имеет размерность  $\text{мкм}^2$  и отвечает за резонансную частоту в УФ или ИК области спектра. Обычно  $B_j$  и  $A_j$  — это просто подходящие константы, описывающие дисперсию показателя преломления в определенном диапазоне длин волн. Чаще всего для вычисления зависимости  $n$  от  $\lambda$  используют второй порядок уравнения (1) с добавлением константы  $A_0$ . Эта константа позволяет описать значение показателя преломления в случае, когда  $\lambda \rightarrow \infty$ , заменяя единицу в правой части уравнения. В таком случае уравнение принимает следующий вид:

$$n(\lambda)^2 \approx A_0 + \frac{A_1 \lambda^2}{\lambda^2 - A_2} + \frac{A_3 \lambda^2}{\lambda^2 - A_4}, \quad (2)$$

Для накопления заметных нелинейных эффектов в объемных кристаллах требуется наличие фазового синхронизма:

$$k_3 = k_2 + k_1, \quad (3)$$

где  $k_i$  – волновые векторы волн с длиной волны  $\lambda_i$  ( $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3$ ).

Одноосные кристаллы обладают одним выделенным направлением, называемым оптической осью, в котором обыкновенная и необыкновенная волны

распространяются, не разделяясь пространственно и с одинаковой скоростью. Волна, поляризация которой, перпендикулярна главной плоскости, называется обыкновенной волной (о-волна), а поляризация которой, лежит в главной плоскости, называют необыкновенной волной (е-волна). На рисунке 6 показаны индикатрисы показателей преломления. При  $n_o > n_e$  кристалл называется отрицательным, при  $n_o < n_e$  – положительным.

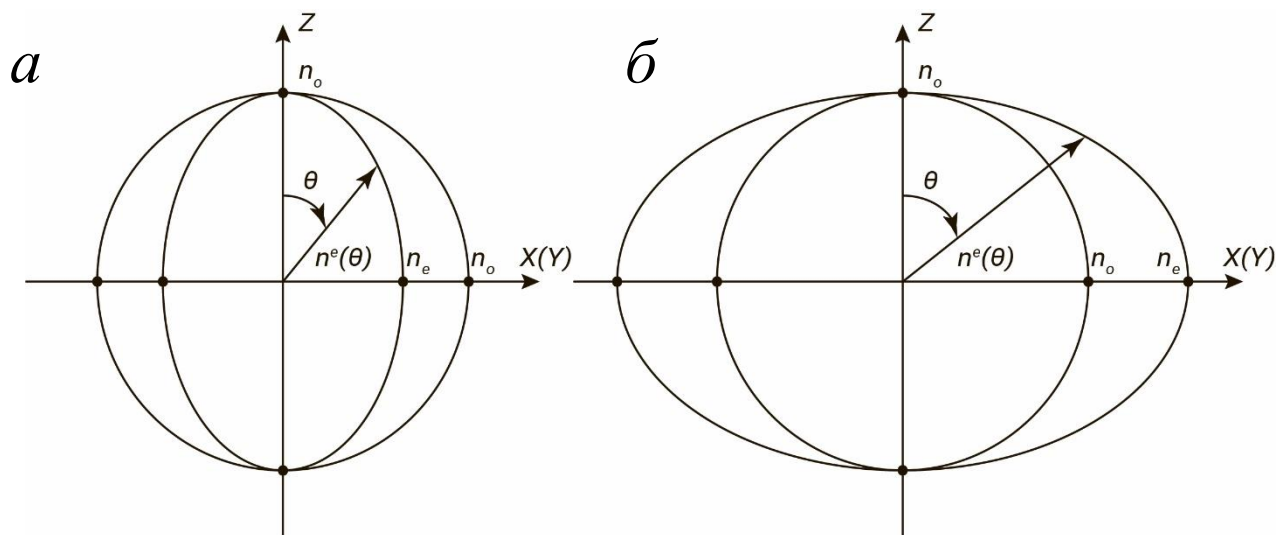


Рисунок 6. Индикатрисы показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн в отрицательном (а) и положительном (б) одноосных кристаллах.

Показатель преломления для о-волны в одноосном кристалле не зависит от направления распространения, в отличие от е-волны, показатель преломления которой является функцией полярного угла  $\theta$  между осью  $Z$  и вектором  $k$  и выражается формулой:

$$n^e(\theta) = n_o \sqrt{\frac{1 + \operatorname{tg}^2 \theta}{1 + (n_o \operatorname{tg} \theta / n_e)^2}}, \quad (4)$$

Для выполнения условия фазового синхронизма при трехчастотном взаимодействии необходимо использовать волны с различной поляризацией. В случае одноосных отрицательных кристаллов возможен *оо-е* синхронизм первого типа и *оe-е* и *еo-е* второго типа. В случае одноосных положительных кристаллов возможен *еe-о* синхронизм первого типа и *оe-е* и *еo-е* синхронизм второго типа. Каждый вид

синхронизма может быть скалярным (коллинеарным) или векторным (неколлинеарным).

Подставляя уравнение (4) в формулу (3) для различных типов синхронизма получают следующие формулы для расчёта угла синхронизма  $\theta_c$  для одноосных кристаллов, представленные в таблице 4 [106].

Таблица 4. Формулы для расчёта углов синхронизма в одноосных кристаллах.

Одноосные кристаллы		Обозначения
Отрицательные	Положительные	
$tg^2(\theta_c^{oo-e}) = \frac{1-U}{W-1}$	$tg^2(\theta_c^{ee-o}) = \frac{1-U}{U-S}$	$A = \frac{n_{ox}}{\lambda_x}, B = \frac{n_{oc}}{\lambda_c}, C = \frac{n_{oh}}{\lambda_h}, D = \frac{n_{ex}}{\lambda_x}, E = \frac{n_{ec}}{\lambda_c}, F = \frac{n_{eh}}{\lambda_h}$ $U = \left(\frac{A+B}{C}\right)^2, W = \left(\frac{A+B}{F}\right)^2, Y = \left(\frac{B}{E}\right)^2,$ $R = \left(\frac{A+B}{D+B}\right)^2, Q = \left(\frac{A+B}{A+E}\right)^2, Z = \left(\frac{A}{D}\right)^2,$ $S = \left(\frac{A+B}{D+E}\right)^2, V = \left(\frac{B}{C-A}\right)^2$
$tg^2(\theta_c^{eo-e}) = \frac{1-U}{W-R}$	$tg^2(\theta_c^{eo-o}) = \frac{1-T}{T-Z}$	
$tg^2(\theta_c^{oe-e}) = \frac{1-U}{W-Q}$	$tg^2(\theta_c^{oe-o}) = \frac{1-V}{V-Y}$	

### 2.3. Методы измерения коэффициентов нелинейного поглощения и нелинейного преломления

Под воздействием сильного электромагнитного поля среда проявляет не только линейные, но и нелинейные отклики в зависимости от интенсивности приложенного излучения. При учете нелинейности третьего порядка, показатель преломления  $n$  и коэффициент поглощения выражаются через

$$n(I) = n_0 + \frac{n_2}{2} |E^2| = n_0 + \gamma I, \quad (5)$$

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_{N+1} I^{N+1}, \quad (6)$$

где  $n_0$  и  $\alpha_0$  – линейный показатель преломления и коэффициент линейного поглощения,  $E$  – пиковое электрическое поле (СГС),  $I$  – пиковая интенсивность (СИ)

лазерного луча внутри образца,  $\alpha_{N+1}$  – коэффициент N+1-фотонного поглощения и  $n_2$  связан с  $\gamma$  через равенство

$$n_2(\text{СГСЭ}) = \frac{cn_0}{40\pi} \gamma (\text{м}^2/\text{Вт}), \quad (7)$$

где  $\gamma$  это коэффициент нелинейного преломления (СИ).

При превышении пиковой мощности лазерного импульса определённого порога эффект самофокусировки становится доминирующим над дифракцией, что приводит к сжатию и коллапсу пучка. Этот порог называют критической мощностью самофокусировки. Одним из первых и наиболее детальных исследований этого явления стала полуэмпирическая формула, предложенная Марбургером в 1975 году для пучка, имеющего Гауссов пространственный профиль [107]:

$$P_{кр} = \frac{3,77\lambda^2}{8\pi\gamma n_0}, \quad (8)$$

Нелинейно-оптические эффекты возникают в материале под действием лазерных лучей по разным механизмам (Таблица 5). Основной вклад в общий нелинейный показатель преломления вносят следующие члены [108,109]:

$$n_2 = n_2(\text{электронный}) + n_2(\text{вибрационный}) + n_2(\text{электрострикционный}) + n_2(\text{тепловой}), \quad (9)$$

Электронный член возникает в результате деформации электронных орбит и поэтому имеет почти мгновенный отклик по сравнению с длительностью лазерного импульса. Член  $n_2$  (вибрационный) характеризуется откликом в масштабе времени движения ядра около единиц пикосекунд (пс). Этот отклик быстрый по сравнению с большинством лазерных импульсов, но медленный по сравнению с электронным откликом. Электрострикционный эффект обусловлен изменением показателя преломления в результате деформации, вызванной электрическим полем лазера; характерное время отклика этого члена составляет приблизительно единицы наносекунд. Поскольку твердые тела не содержат свободно вращающихся молекул, ранее считалось, что электрострикция является доминирующим механизмом возникновения нелинейных оптических эффектов [110]. Позднее Эдвин Ли Керр предположил, что электрострикция является основным механизмом самофокусировки для импульсов длительностью более 10 нс [111]. С другой стороны, для импульсов

длительностью менее 10 нс электрострикционный механизм не успевает проявиться, и, следовательно, его вклад будет уменьшаться по мере уменьшения длительности импульса. Тепловой эффект вызывает изменение показателя преломления за счет локального нагрева, возникающего в результате поглощения. Влияние теплового вклада в нелинейный отклик становится существенным при высоких частотах повторения импульсов, когда время между импульсами меньше характерного времени температуропроводности, а также при большом поглощении в материале для импульсов с длительностью более единиц пикосекунд.

Таблица 5. Механизмы вклада в нелинейный показатель преломления, характерное время процесса и используемые методы измерения [112].

Механизм вклада в $n_2$	Характерное время процесса (с)	Примечания, используемый метод измерения
Связанные электроны (электронный)	$10^{-15}$	Пикосекундные импульсы
Оптически созданные свободные носители (электронный)	$10^{-12}$	Невырожденное четырехволновое смешение
Рамановские оптические фононы (вibrационный)	$10^{-12}$	
Акустические фононы Бриллюэна Акустические (вibrационный)	$10^{-12}$	
Электрострикция (электромеханический)	$10^{-9}$	Наносекундные импульсы
Магнитострикция	$10^{-9}$	
Тепловое возбуждение (термомеханический)	$10^{-9}$	Вырожденное четырехволновое смешение
Фоторефракция	$10^{-9}$	
Молекулярная переориентация	$10^{-8}$	

Для измерения нелинейно-оптических свойств было разработано множество методов, таких как двухимпульсный спектральный метод “накачка-зондирование” [113], вырожденное четырехволновое смешение [114], почти вырожденное

трехволновое смешение [115], нелинейная интерферометрия [116], методика вращения эллипса [117], измерение искажения луча [118] и Z-сканирование [119]. Среди указанных выше методов Z-сканирование приобрело популярность благодаря простоте реализации, универсальности и высокой чувствительности ( $\sim 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/Вт [120]). Метод Z-сканирования успешно используется для измерения коэффициента нелинейного преломления различных материалов, включая полупроводники, стекла, полимеры и красители.

### 2.3.1. Теоретические расчеты нелинейного поглощения и нелинейного преломления

Процессы многофотонного поглощения были темой исследований на протяжении почти столетия, начиная с ранней работы Марии Гепперт-Майер в 1931 году [121]. Вскоре после разработки лазера в 1961 году была проведена экспериментальная проверка эффекта двухфотонного поглощения (2ФП), а в последующие десятилетия была разработана обобщенная теория. Теория трехфотонного поглощения (3ФП) в полупроводниках с использованием различных моделей энергетических зон была предложена в 1971 году в работе [122]. Автор предположил анизотропность эффективной массы и включил в свою модель более одной вырожденной валентной зоны. Позже в 1984 Верретом теория правил масштабирования многофотонного межзонного поглощения, предполагающая изотропную эффективную массу и только две параболические зоны, была обобщена на N-фотонное поглощение [123].

$$\alpha_N = \left( \frac{e^2}{\hbar c} \right)^N \hbar^{N-1} \frac{P^{2N-3}}{n^N E_g^{4N-5}} F_N \left( \frac{N\hbar\omega}{E_g} \right), \quad (10)$$

Согласно данной теории для поглощения N-фотонов коэффициент  $\alpha_N$  определяется таким образом, что для интенсивности излучения I скорость поглощения энергии единицей объема материала равна  $\alpha_N I^N$ . В терминах скорости межзонного перехода в единице объема, связанной с одновременным поглощением N фотонов частоты  $\omega$  коэффициент поглощения, выражается равенством:

$$\alpha_N = W_N N \hbar \omega I^{-N}, \quad (11)$$

где  $W_N$  – скорость переходов фотонов из зоны проводимости в валентную зону.

В 1986 году Шейх-Бахе и др. измерили 2ФП и 3ФП антимонида индия InSb [124]. Полученные результаты продемонстрировали обоснованность предположений, использованных Верретом. 2ФП новых материалов можно предсказать по формуле:

$$\alpha_2 = K_2 \frac{\sqrt{E_p}}{n_0^2 E_g^3} \left[ \frac{((2\hbar\omega/E_g) - 1)^{3/2}}{(2\hbar\omega/E_g)^5} \right], \quad (12)$$

где  $E_p$  – энергия Кейна является мерой силы связи между валентной зоной и зоной проводимости и для многих полупроводников составляет около 21 эВ [123,125], а  $K_2$  представляет собой константу, не зависящую от материала выражаемая равенством:

$$K_2 = \frac{2^9 \pi}{5} \frac{e^4}{\sqrt{m_0 c^2}}, \quad (13)$$

и имеет значение  $K_2 = 1940$  эВ·см/ГВт. Согласно теории Веррета ожидается, что трехфотонное поглощение  $\alpha_3$  будет масштабироваться с  $E_g^{-7}$  [123]:

$$\alpha_3 = K_3 \frac{\sqrt{E_p^3}}{n^3 E_g^7} \left[ \frac{((3\hbar\omega/E_g) - 1)^{1/2}}{(3\hbar\omega/E_g)^9} \right], \quad (14)$$

где  $K_3$  также независимая от материала константа по оценкам Вудалла равна  $K_3 \cong 21$  эВ<sup>11/2</sup>·см<sup>3</sup>/ГВт<sup>2</sup> [125].

Впервые на параметрическую зависимость  $\beta_2$  от  $n$ ,  $E_g$  и  $E_p$  явно указали Пиджон и др. в работе [126]. Большинство теоретических расчетов  $n_2$  ограничивалось пределом нулевой частоты [127–129]. Из них полуэмпирические формулировки оказались наиболее успешными в предсказании величины  $n_2$  [128,129]. Например, формула, полученная Болингом, Глассом и Оуёнгом при связи  $n_2$  с линейным показателем преломления ( $n_0$ ) и дисперсия  $n_0$  по числу Аббе были успешно применены к большому классу прозрачных материалов [129]. Их теория предсказывает низкочастотную величину  $n_2$ , но не дает дисперсии. Позже Шейх-Бахе и др. в работе [130] применили метод разложения Крамерса-Кронига. Данный метод предсказывает как дисперсию, так и величину  $n_2$ . Авторы предполагают, что 2ФП дает

доминирующий вклад в  $n_2$ , а другие вклады электронного комбинационного рассеяния света и эффекта Штарка переменного тока («виртуальная блокировка зоны») игнорируются. Используя разложение Крамерса-Кронига, Шейх-Бахе и др. в работе [131] получают уравнение для вычисления нелинейного показателя преломления:

$$\gamma = K \frac{\hbar c \sqrt{E_p}}{n_0^2 E_g^4} G_2 \left( \frac{\hbar \omega}{E_g} \right), \quad (15)$$

где дисперсионная функция  $G_2(x)$  имеет вид:

$$G_2(x) = \frac{-\frac{3}{8} x^2 (1-x)^{-1/2} + 3x(1-x)^{1/2} - 2(1-x)^{3/2} + 2(1-2x)^{3/2} H(1-2x)}{64x^6}, \quad (16)$$

где  $H(x)$  функция Хевисайда.

### 2.3.2. Методика Z-сканирования для измерения нелинейно-оптических характеристик

Однолучевое Z-сканирование — это простой метод определения значения нелинейного поглощения и нелинейного показателя преломления различных материалов. Этот метод основан на измерении фазовой дисторсии, возникающей в процессе самофокусировки/самодефокусировки и нелинейного поглощения, поэтому измерение учитывает все виды механизмов, которые могут к нему привести, и дает суммарный вклад нелинейного показателя преломления и нелинейного поглощения.

Принцип метода Z-сканирования довольно прост. Лазерный луч фокусируется на образце, который необходимо перемещать вдоль оптической оси. Перед детектором установлена переменная апертура. Обычно в экспериментах с закрытой диафрагмой  $S$  принимает значение от 0,1 до 0,5, очевидно, что ситуация  $S=1$  называется открытой диафрагмой. При перемещении образца изменяется интенсивность воздействующего излучения что индуцирует нелинейно-оптические процессы, такие как нелинейное поглощение и нелинейное преломление. Последнее вызывает искажение волнового фронта, приводящее к самофокусировке ( $\gamma > 0$ ) или

самодефокусировке ( $\gamma < 0$ ). Комбинированное действие этих эффектов изменяет количество энергии, падающего на детектор, расположенный за апертурой. Для разделения вкладов нелинейного преломления от поглощения рекомендуется одновременная регистрация данных как с открытой диафрагмой, так и с закрытой. По последовательности экстремумов (пика и впадины) на кривой полученной в методе с закрытой диафрагмой можно судить о знаке нелинейного показателя преломления, а по их амплитуде о его величине. Для интерпретации экспериментальных данных Шейх-Бахе и др. предложили новое применение метода разложения Гаусса (МРГ) для анализа влияния нелинейного отклика образца на интенсивность в дальнем поле. Это широко распространенный метод анализа результатов измерений. Подробное описание метода приведено в работе [132]. Чтобы использовать аппроксимацию для приближения «тонкого» образца, необходимо, чтобы выполнялось следующее условие  $z_R n_0 > L$ , где  $z_R$  – длина Рэлея, а  $L$  – толщина образца.

### *Z-сканирование с открытой диафрагмой*

Если энергия фотонов лазерных импульсов меньше энергии запрещенной зоны ( $E_{\text{photon}} < E_g$ ), коэффициенты многофотонного поглощения (МФП) могут быть измерены путем проведения Z-сканирования.

Сложные электрические поля, воздействующие на образец и содержащие нелинейную фазовую дисторсию можно разложить методом Гаусса

$$E_e(r, z) = E(r, z) e^{-aL/2} e^{i\Delta\phi_N(r, z)}, \quad (17)$$

Такой подход применяется с целью получить распределение луча в дальней зоне в плоскости диафрагмы. Суть этого метода разложения состоит в том, что сложное поле на поверхности образца можно представить как сумму гауссовых лучей, включая член фазовой дисторсии в электрическом поле с использованием ряда Тейлора. После выполнения разложения, электрическое поле на диафрагме для сфокусированного луча приобретает следующий вид:

$$E(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_N(z)]^m}{m!} \frac{w_{0m}}{w_m} \exp\left[-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{i\pi r^2}{\lambda R_m} + i\theta_m\right], \quad (18)$$

Определяя  $d$  как расстояние в свободном пространстве от образца до плоскости диафрагмы и обозначая  $g=1+d/R(z)$ , оставшиеся параметры в (18) можно выразить как:

$$\omega_{m0}^2 = \frac{\omega^2}{2mN+1}, \quad d_m = \frac{\pi\omega_{m0}^2}{\lambda}, \quad \omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left[ g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right];$$

$$R_m = d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1}, \quad \theta_m = \tan^{-1} \left[ \frac{d/d_m}{g} \right];$$

В случаях, когда длина образца достаточно мала, так что изменения диаметра луча внутри образца, вызванные дифракцией или нелинейным преломлением среды, можно не учитывать, образец считают «тонким». По результатам реальных экспериментов образец можно считать тонким, если его длина в несколько раз меньше длины Рэлея. Такое приближение заметно упрощает задачу расчета изменения интенсивности и нелинейной фазы  $\Delta\phi$  электрического поля внутри образца и описываются уравнениями:

$$\frac{dI(r, z)}{dz'} = -\alpha_{N+1} I^{N+1}(r, z), \quad (19)$$

$$\frac{d\Delta\phi(r, z)}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma_N I^N(r, z), \quad (20)$$

где  $\alpha_{N+1}$  — коэффициент поглощения  $N+1$ -фотонов, а  $\gamma_N$  — коэффициент нелинейного преломления  $2N+1$  порядка,  $z'$  — глубина проникновения в образец, а  $z$  — положение образца. При решении уравнения (19) и (20) для случая МФП и нелинейности 3-го порядка прошедшая интенсивность через образец длиной  $L$  определяется выражением:

$$I_{out}(r, z, t) = \frac{I(r, z, t) e^{-\alpha_0 L}}{\left[ 1 + Q_{0N+1}(r, z, t) \right]^{1/N}}, \quad (21)$$

где  $Q_{0N+1}$  — пиковый фазовый сдвиг по оси, вызванный  $N+1$ -фотонным поглощением, выражаемый следующим образом:

$$Q_{0N+1} = N\alpha_{N+1} I_0^N(r, z, t) L_{eff}^{(N+1)}, \quad (22)$$

а  $L_{eff}^{(N+1)}$  — эффективная толщина образца, связанная с поглощением  $N+1$ -фотонов, определяемая выражением  $L_{eff}^{(N+1)} = (1 - e^{-N\alpha_0 L}) / N\alpha_0$ .

Прошедшую же мощность можно получить интегрированием (21) по площади [133]:

$$P_T(z, t) = P_{in}(t) e^{-\alpha_0 L} {}_2F_1 \left[ \frac{1}{N}, \frac{1}{N}, \frac{N+1}{N}, -q_{N+1}^N e^{-Nt^2} \right], \quad (23)$$

где  $q_{N+1} = Q_{0N+1} / (1+x^2)$ ,  $x=z/z_R$  — нормированная координата положения образца,  $P_{in}(t) = \pi w_0^2 I_0(t) / 2$  — падающая мощность, а  ${}_2F_1[\dots]$  гипергеометрическая функция:

Для гауссова импульса, изменяющегося во времени, можно интегрировать уравнение (23) по времени и получить нормированное пропускание, зависящие от положения образца:

$$T_{(N+1)PA}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} {}_2F_1 \left[ \frac{1}{N}, \frac{1}{N}, \frac{N+1}{N}, -q_{N+1}^N e^{-Nt^2} \right] e^{-t^2} dt, \quad (24)$$

Для  $|q_N| < 1$  пропускание может быть выражено в виде суммы, что больше подходит для численного моделирования. Нормированное пропускание N-фотонного поглощения на открытой апертуре для «тонкого» образца выражается как:

$$T_{GDM}(z, S=1) = 1 + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[-q_N^{N-1}]^m}{m!} \frac{1}{(kN+1)^{1/2}} W_m, \quad (25)$$

$$W_m = \left[ \prod_{n'=0}^{m-1} \left( \frac{1}{N} + n' \right) \right] / \left[ \prod_{n'=0}^{m-1} \left( \frac{N+1}{N} + n' \right) \right].$$

Чаще всего второго порядка в уравнении (25) достаточно для аппроксимации, поэтому эта формула сводится к выражению [133]:

$$T_N(z, S=1) = 1 - \frac{q_N(z)}{(N+1)^{3/2}}, \quad (26)$$

В случае двухфотонного поглощения (N=1) приведенное выше выражение записывается в соответствии с формулой, данной в работе [124]:

$$T = 1 - \frac{\alpha_2 I_0}{2\sqrt{2}\alpha_0} \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{(1+x^2)}, \quad (27)$$

## *Z*-сканирование с закрытой диафрагмой

Типичная схема для *Z* – сканирования с закрытой диафрагмой и полученная кривая пропускания представлены на рисунке 7.

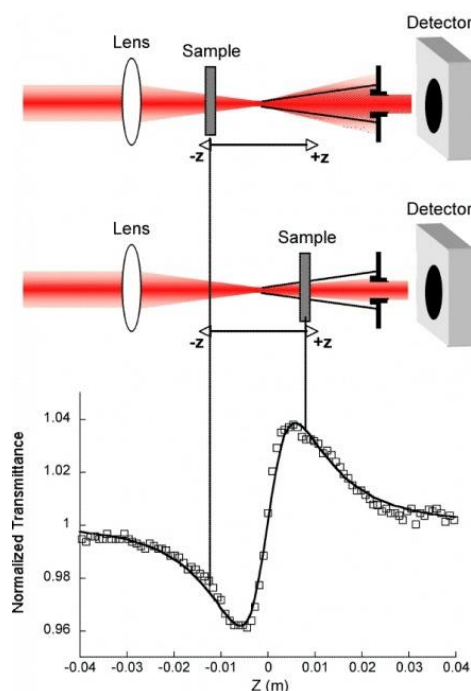


Рисунок 7. Типичная схема для *Z* – сканирования с закрытой диафрагмой.

В случае пренебрежимо малого нелинейного поглощения решения уравнений (19) и (20) дают фазовый сдвиг  $\Delta\phi$  на поверхности образца:

$$\Delta\phi(r, z, t) = \Delta\phi_N(z, t) \exp\left(-\frac{2Nr^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (28)$$

$$\Delta\phi_N(z, t) = \frac{\Delta\Phi_{0N}}{(1 + z^2 / z_R^2)^N}, \quad (29)$$

где

$$\Delta\Phi_{0N} = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma_N I_0^N L_{eff}^{(N+1)} \quad (30)$$

– аксиальный фазовый сдвиг, связанный с нелинейностью  $2N+1$ -го порядка в фокусе.

Интегрируя уравнение (18) по объему пучка вплоть до радиуса диафрагмы  $r_a$  можно найти мощность прошедшего через образец излучения по формуле:

$$P(\Delta\Phi(t)) = c \varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E(r, t)|^2 r dr . \quad (31)$$

Учитывая временные изменения импульса, нормированное пропускание в методе z-сканирования можно рассчитать по формуле:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(\Delta\Phi(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P(t) dt} , \quad (32)$$

где  $S = 1 - \exp(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2})$  — коэффициент прохождения через апертуру радиусом  $r_a$ ,  $\omega_a$  — радиус луча на диафрагме.

Полученная формула применяется для аппроксимации при малых фазовых дисторсиях, и для расчетов достаточно брать пару членов разложения. Таким образом, для нахождения огибающей экспериментальной кривой обычно используют следующие выражение [134]:

$$T_{GDM}(z, \Delta\Phi_{0N}) \approx 1 + \frac{4N\Delta\Phi_{0N}x}{(1+x^2)^N((2N+1)^2+x^2)} , \quad (33)$$

Наличие двухфотонного поглощения уменьшает пик и увеличивает впадину кривой пропускания, записанной методом закрытой апертуры. В случае нелинейности 3-го порядка для компенсации этого эффекта используется аналитическая модель [135,136]:

$$T_{GDM} = 1 - \frac{4\Delta\Phi_0 x + q_0(3+x^2)}{9+x^2} - \frac{4\Delta\Phi_0^2(5-3x^2) - 8\Delta\Phi_0 q_0 x(9+x^2) - q_0^2(40+17x^2+x^4)}{(9+x^2)(25+x^2)} \quad (34)$$

Простой способ оценить фазовый сдвиг и, следовательно, коэффициент нелинейного преломления — найти разницу между пиком и впадиной. Эмпирически установленное соотношение:

$$\Delta T_{П-В} \cong 0,406(1-S)^{0,25} |\Delta\Phi_0| , \quad (35)$$

где  $S$  – коэффициент пропускания апертуры в отсутствие образца, а  $\Delta T_{\Pi-B} = T_{\Pi} - T_B$ , где  $T_{\Pi}$  и  $T_B$  нормированное пропускание в максимуме и минимуме. Расстояние между пиком и впадиной  $\Delta z_{\Pi-B}$  может служить прямой мерой дифракционной длины падающего луча для нелинейного отклика заданного порядка. При использовании гауссова луча и апертуры в дальней зоне — это соотношение для нелинейности третьего порядка определяется выражением:

$$\Delta z_{\Pi-B} \approx 1,7 z_R. \quad (36)$$

Нелинейная восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$  считается комплексной величиной и выражается равенством:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}, \quad (37)$$

где действительная часть связана с  $\gamma$  через уравнение [132,137]:

$$\chi_R^{(3)}(СГСЭ) = \frac{\varepsilon_0 c^2 n_0^2}{\pi} \gamma (M^2 / Bm), \quad (38)$$

а мнимая связана с коэффициентом двухфотонного поглощения  $\beta$  формулой:

$$\chi_I^{(3)}(СГСЭ) = \frac{\varepsilon_0 c^2 n_0^2 \lambda}{4\pi^2} \beta (M / Bm), \quad (39)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость,  $c$  — скорость света,  $\lambda$  — длина волны излучения.

### *Тепловое Z-сканирование*

Влияние локального нагрева, обусловленного поглощением света на распространение гауссова луча, изучалось Гордоном и др. в 1964 году [138]. Это исследование легло в основу модели тепловой линзы. В этом приложении, когда гауссов луч распространяется через слабо поглощающий образец, свет поглощается и немедленно вызывает локальный нагрев. Предполагается, что диффузия тепла происходит в радиальном направлении, то есть перпендикулярно направлению  $z$ , что приводит к появлению пространственно меняющегося температурного поля, не пропорционального локальной интенсивности света. Предполагается, что показатель преломления изменяется линейно с температурой, а нелинейность

обусловлена этой нелокальной зависимостью показателя преломления от интенсивности света. В 1984 году Картер и Харрис обобщили предыдущие результаты и сравнили различные модели эффекта термолинзирования [139]. Авторы представили модель параболической линзы (PLM) для аппроксимации распределения температурного поля и модель абберационной линзы (ALM), в которой для распространения излучения в дальней зоне используется теория дифракции Френеля. Выражение для коэффициента пропускания по оси в дальней зоне, зависящее от положения и времени, определяется как:

$$T_{PLM}(z,t) = \frac{I(z,t)}{I(z,0)} = \frac{1}{1 + \left( \frac{\theta}{1+t_c/2t} \right) \frac{2x}{1+x^2} + \left( \frac{\theta}{1+t_c/2t} \right) \frac{1}{1+x^2}}, \quad (40)$$

$$T_{ALM}(z,t) = \frac{I(z,t)}{I(z,0)} = 1 + \theta \arctan \left[ \frac{2x}{3+x^2+(9+x^2)t_c/2t} \right] + \left[ \frac{\theta}{2} \arctan \left( \frac{2x}{3+x^2+(9+x^2)t_c/2t} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{[(2+t_c/t)(3+x^2)+6t_c/t]^2 + 16x^2}{(9+x^2)(2+t_c/t)^2} \right) \right]^2, \quad (41)$$

где  $x=z/z_R$ , как упоминалось выше, а время теплопроводности  $t_c$  определяется выражением:

$$t_c = \frac{w(z)^2}{4D}, \quad (42)$$

где  $w(z) = w_0 \sqrt{1+x^2}$  – радиус пучка в точке  $z$ ,  $D=k/c_p$  – теплопроводность,  $c_p$  – удельная теплоемкость при постоянном давлении, а  $k$  – теплопроводность.

Фазовый сдвиг по оси определяется выражением:

$$\theta = \frac{\alpha_0 P L_{eff}}{\lambda k} \xi \frac{\partial s}{\partial T}, \quad (43)$$

где  $P$  – входная мощность пучка возбуждения,  $\xi$  – доля поглощенной энергии, преобразованная в тепло, называемая абсолютной безызлучательной квантовой эффективностью или дробной тепловой нагрузкой. Для нефлуоресцентных образцов  $\xi = 1$ , для люминесцентных образцов  $<1$ .;  $\partial s/\partial T$  – температурный коэффициент изменения длины оптического пути, определяемый формулой:

$$\frac{\partial s}{\partial T} \approx \frac{\partial n}{\partial T} + (n_0 - 1)\alpha_{lin}(1 + \bar{\nu}), \quad (44)$$

где  $\partial n / \partial T$  – термооптический коэффициент,  $\alpha_{lin}$  – коэффициент линейного теплового расширения,  $\bar{\nu}$  – коэффициент Пуассона.

Предполагая, что фазовый сдвиг по оси  $\theta \ll 1$ , мы можем пренебречь вторым членом в уравнении (40), а также вторым и третьим членами в уравнении (41). При времени воздействия  $t \gg t_c$  будет достигаться установившийся режим, и тогда уравнение (40) и (41) можно записать следующим образом:

$$T_{PLM}(z) = \left(1 - \theta \frac{2x}{1+x^2}\right)^{-1}, \quad (45)$$

$$T_{ALM}(z) = \left(1 + \theta \arctan\left(\frac{2x}{3+x^2}\right)\right), \quad (46)$$

Измеренное значение  $\theta$  позволяет вычислить коэффициент нелинейного теплового преломления  $n_{2T}$ , используя формулу:

$$n_{2T} = \frac{\lambda \theta w_0^2}{4PL_{eff}}, \quad (47)$$

## 2.4. Выводы по главе II

Объектами исследования в данной работе являются бариевые халькогенидные кристаллы, а именно кристаллы BGS, BGSe, BGGs, B2GGs и BGGSe. Вследствие ограниченной площади поверхности исследуемых кристаллических пластин, для оценки лучевой стойкости был выбран метод «R-on-1». Данная методика, аналогично «S-on-1», позволяет определить порог лучевой стойкости материала с учетом эффектов накопления, что делает полученные результаты более релевантными для реальных условий эксплуатации лазерных систем. Благодаря простоте реализации, универсальности и высокой чувствительности для исследования нелинейно-оптических характеристик был выбран метод однолучевого Z-сканирования. Полученные в результате эксперимента кривые аппроксимировались в приближении «тонкого» образца.

### 3. Исследование лучевой стойкости бариевых халькогенидов

В данной главе представлены результаты исследования лучевой стойкости бариевых халькогенидов на длине волны 1,053 и 2,09 мкм. Для предотвращения попадания на переднюю грань отраженного от задней грани излучения на все пластинки при исследовании лучевой стойкости на заднюю грань было нанесено однослойное просветляющее покрытие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с центром на 1,053 мкм или 2,091 мкм. Схема экспериментальной установки для измерения лучевой стойкости показана на рисунке 8.

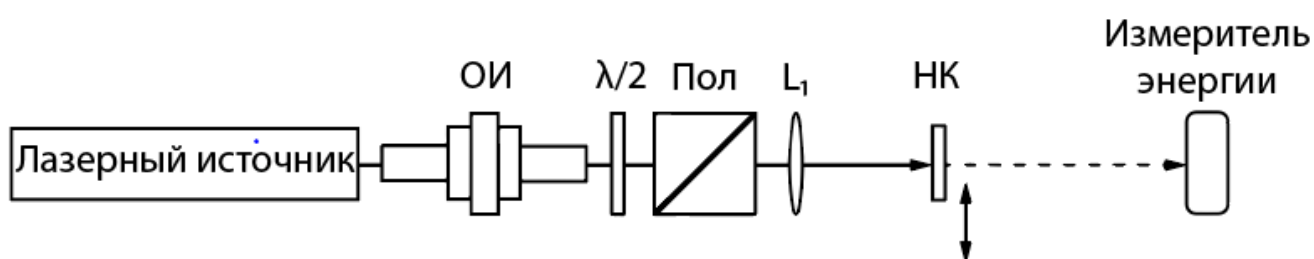


Рисунок 8. Схема экспериментальной установки. ОИ – оптический изолятор, Пол – поляризатор,  $\lambda/2$  – полуволновая пластинка,  $L_1$  – фокусирующая линза, НК – нелинейный кристалл.

Полуволновая пластинка вместе с поляризатором используются для плавного изменения падающей интенсивности при неизменных параметрах излучения, таких как диаметр луча и длительность импульсов.

Порог повреждения, вызванный воздействием лазерного излучения, является важным свойством любого оптического элемента, в том числе нелинейных кристаллов, зависящие от многих параметров, таких как длина волны излучения, длительность импульсов их частота повторения, размер пучка, метод оценки, качество поверхности, покрытия и т. д. Данное значение определяется в стандарте ISO 21254, как “максимальное количество лазерного излучения, падающего на оптический компонент, для которого экстраполированная вероятность повреждения равна нулю” [100]. Под воздействием коротких лазерных импульсов  $\tau < 10^{-7}$  с повреждение материала обычно происходит из-за диэлектрического пробоя в результате воздействия сильных электрических полей. Для лазерных систем с большей

длительностью импульса или высокой частотой повторения повреждение, вызванное воздействием лазерного излучения, может быть результатом сочетания термического повреждения и пробоя диэлектрика. Эти тепловые процессы незначительны для ультракоротких импульсов продолжительностью около 10 пс или менее. В этом случае нелинейное возбуждение электронов из валентной зоны в зону проводимости приводит к повреждению посредством таких механизмов, как многофотонное поглощение, многофотонная ионизация, туннельная ионизация и лавинная ионизация.

При определении порога повреждения важно учитывать не только энергетические характеристики импульса, но и пространственное распределение интенсивности лазерного пучка. В случае гауссова распределения, характерного для большинства лазерных систем, основная энергия сосредоточена в центральной части пучка и экспоненциально убывает к периферии. По мере увеличения плотности энергии всё большая часть поперечного сечения пучка достигает уровня, достаточного для инициирования повреждения материала. Поэтому международным стандартом ISO 21254 введено понятие эффективной площади гауссова пучка, определяемой как  $S_{eff} = \frac{\pi\omega^2}{2}$ , где  $\omega$  – радиус пучка на уровне интенсивности  $1/e^2$ . Соответственно, расчет порога лучевой стойкости ведется по пиковой плотности энергии или интенсивности:

$$F_{peak} = \frac{2E}{\pi\omega_0^2}; I_{peak} = \frac{2P}{\pi\omega_0^2},$$

где  $E$  – энергия импульса, а  $P$  – его пиковая мощность. Использование эффективного диаметра пучка и расчёт значений порога повреждения в терминах пиковой плотности энергии или интенсивности позволяют обеспечить стандартизированное описание и корректно сравнивать результаты между различными исследованиями и материалами.

Для импульсных источников порог лазерного повреждения определяется, как пиковая плотность энергии и выражаться в [Дж/см<sup>2</sup>], так как это обеспечивает наилучшую метрику для подобных источников. При использовании этой метрики

величина порога повреждения может применяться к любому диаметру пучка, не нужно специально вычислять порог повреждения, чтобы согласовать его с размером пятна [140]. Однако в большинстве реальных прозрачных оптических материалов существует размерная зависимость порога лазерного пробоя, связанная с наличием поглощающих дефектов в материале, инициирующих повреждения [141]. Эти дефекты и включения, присутствующие в различных количествах в реальных материалах, являются основной причиной как поверхностных, так и объёмных разрушений, снижая пороговую интенсивность. К таким дефектам относятся трещины, царапины, вмятины и загрязнения, из-за которых оптические элементы повреждаются быстрее или при меньшей плотности энергии, чем ожидалось. При увеличении размера пучка возрастает вероятность попадания дефекта в облучаемую область, что приводит к снижению порога лазерного повреждения по сравнению с меньшими пучками.

Для масштабирования известного значения порога пробоя на другую длительность импульсов существует следующее выражение:

$$LIDT(\tau_2) \approx LIDT(\tau_1) \times \sqrt{\frac{\tau_2}{\tau_1}}, \quad (48)$$

где,  $\tau$  – длительность импульса. Важно отметить, что данное выражение справедливо для длительностей импульсов 1-100 нс и изменений в длительности импульсов не более чем в 3 раза [142].

Повреждение материала под воздействием лазера непрерывного действия обычно являются результатом тепловых эффектов, вызванных поглощением в покрытии оптики или подложке, и выражается в пиковой плотности мощности [Вт/см<sup>2</sup>].

### 3.1. Лучевая стойкость на длине волны 1 мкм

В качестве источника излучения для исследования порога пробоя бариевых халькогенидов на длине волны 1,053 мкм использовался Nd:YLF лазер (TECH-1053 Advanced, ООО «Лазер-экспорт»). Частота следования данного лазера может варьироваться в диапазоне от 20 Гц до 4 кГц, а максимальная энергия

импульсов составляет 1 мДж. Полная спектральная ширина на полувысоте линии излучения лазера составляла  $2 \text{ см}^{-1}$  (Рисунок 9 (а)), а половина угла расходимости  $\sim 1,8$  мрад. На рис. 9 (б) показаны временные профили импульса Nd: YLF лазера на частоте следования импульсов 100 Гц и 1000 Гц записанные при помощи быстродействующего фотодиода InGaAs (Thorlabs Inc., FGA-04) с постоянной времени 100 пс и осциллографа с полосой пропускания 600 МГц. Длительность импульса для 100 Гц и 1000 Гц составила 5,1 нс и 5,3 нс, соответственно.

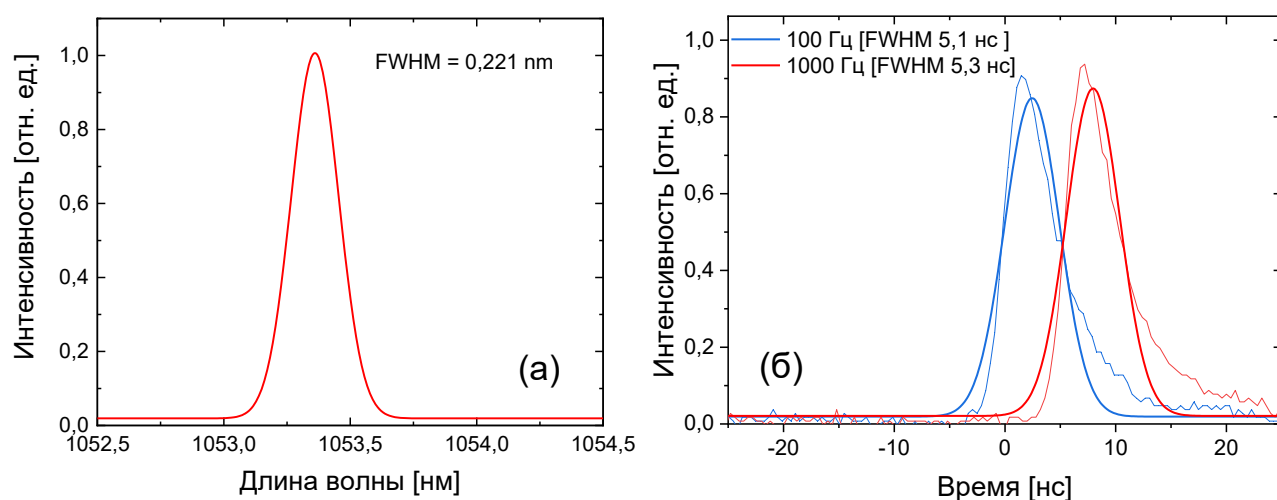


Рисунок 9. Спектр, измеренный при помощи спектрометра HighFinesse/Angstrom со спектральным разрешением 3 пм (200 МГц) (а) и временной профиль на частоте следования импульсов 100 Гц и 1000 Гц (б) Nd: YLF лазера.

Излучение фокусируется с помощью линзы  $L_1$  (рис. 8) с фокусным расстоянием 100 мм. В соответствии со стандартом ISO 11146-1/2, регламентирующим методику измерения параметров лазерных пучков, пространственные характеристики излучения исследовались методом ножа Фуко. Измерения диаметра пучка проводились в 18 точках вдоль направления распространения луча, при этом 11 измерений были расположены в пределах одной рэлеевской длины по обе стороны от перетяжки. Результаты измерений диаметра пучка в различных сечениях вдоль трассы его распространения аппроксимируются гиперболической зависимостью [143,144] методом наименьших квадратов (МНК). Измеренная каустика пучка

источника излучения представлена на рисунке 10. В результате диаметр перетяжки в фокусе составил  $d_{x,y}=210\pm 10$  мкм.

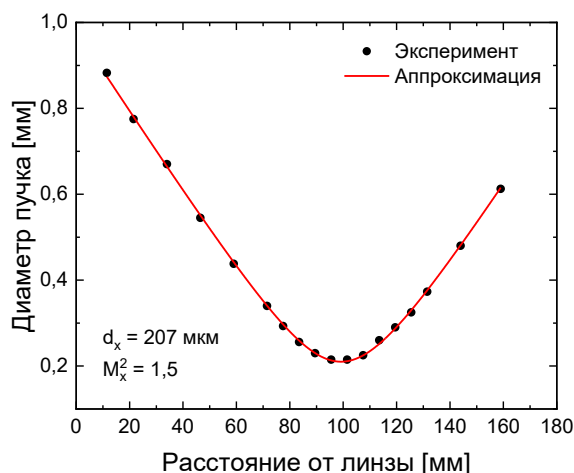


Рисунок 10. Экспериментально измеренная каустика методом ножа Фуко Nd: YLF-лазер после линзы  $f=100$  мм

При проведении эксперимента среднее количество импульсов для 100 Гц и 1000 Гц составило 502 и 520, соответственно. В процессе каждой экспозиции объект исследования подвергался облучению серией лазерных импульсов с установленной плотностью энергии. Уровень энергии каждой экспозиции увеличивался примерно на  $0,05$  Дж/см<sup>2</sup> до момента возникновения необратимого повреждения материала. Для измерения использовался пирозлектрический датчик, регистрирующий уровень энергии излучения, прошедшего через образец. Резкое снижение оптического пропускания свидетельствовало о возникновении необратимого повреждения. Дополнительными критериями служили визуальное наблюдение морфологических изменений поверхности (как невооружённым глазом, так и при помощи оптического микроскопа) и регистрация акустической эмиссии – характерного звукового сигнала, возникающего при оптическом пробое. Значение энергии, при которой наблюдалось повреждение, записывалось в таблицу для построения вероятности пробоя. Для каждой частоты повторения импульсов проводилось не менее 10 таких измерений. Все значения порога лучевой стойкости даны в терминах пиковой

плотности энергии. Энергия излучения регистрируется пироэлектрическим детектором Newport 919E-10-35-10K.

Для исследования лучевой стойкости на длине волны 1,053 мкм были изготовлены пластинки BGGSe, BGS, BGGs и B2GGS ориентированные вдоль оси X и ориентированная BGSe с углами среза  $\theta=46,46^\circ$ ,  $\varphi=0^\circ$ . Размеры исследуемых образцов составляли: BGS – 14,5 мм × 13,1 мм, BGGs – 13,9 мм × 9,1 мм, B2GGS – 14,5 мм × 11,3 мм, BGGSe – 9 мм × 6 мм и BGSe – 9 мм × 6 мм. Все исследуемые пластинки имели толщину около 2 мм и клин приблизительно  $45''$ . Задняя поверхность всех пластин была покрыта просветляющим покрытием из  $Al_2O_3$  с центром на 1,053 мкм, для предотвращения попадания отраженного излучения на переднюю грань. В качестве материала покрытия был выбран  $Al_2O_3$  благодаря его высокой лучевой стойкости.

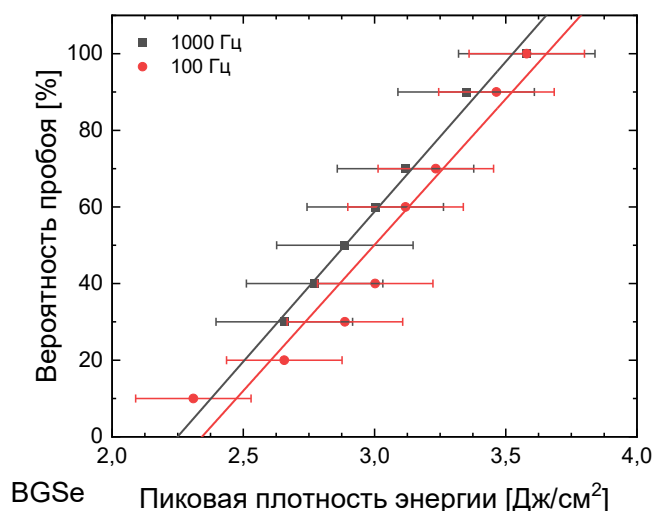


Рисунок 11. Зависимость вероятности пробоя поверхности пластинки BGSe на частоте повторения импульсов 100 Гц (красная линия) и 1000 Гц (черная линия)

В результате исследования получены зависимости вероятности пробоя поверхностей пластинок бариевых халькогенидов от приложенной пиковой плотности энергии. При обработке экспериментальных данных учитывалась погрешность в определении диаметра перетяжки и флуктуации энергии лазерных импульсов. Отклонение энергии от средней составляло не более 2%. Полученные данные

аппроксимировались линейной зависимостью при помощи метода наименьших квадратов, что позволило определить пороговые значения плотности энергии, соответствующие нулевой вероятности возникновения пробоя. На рисунке 11 представлена зависимость вероятности пробоя поверхности пластинки BGGSe. Порог пробоя кристалла BGGSe на 100 и 1000 Гц составил  $2,34 \text{ Дж/см}^2$  ( $459 \text{ МВт/см}^2$ ) и  $2,25 \text{ Дж/см}^2$  ( $425 \text{ МВт/см}^2$ ), соответственно.

На рисунке 12 показана зависимость вероятности пробоя поверхности пластинки BGGSe от частоты следования импульсов. Из данного графика хорошо видно, что порог лучевой стойкости сильно зависит от частоты повторения импульсов и составляет  $3,66 \text{ Дж/см}^2$  ( $717 \text{ МВт/см}^2$ ) для 100 Гц и  $2,73 \text{ Дж/см}^2$  ( $515 \text{ МВт/см}^2$ ) для 1000 Гц. Мы предполагаем, что данная зависимость связана с низкой температуропроводностью данного кристалла и сильным двухфотонным поглощением на данной длине волны, которое подробно исследовано и описано в разделе 4 «Измерение нелинейно-оптических характеристик бариевых халькогенидов».

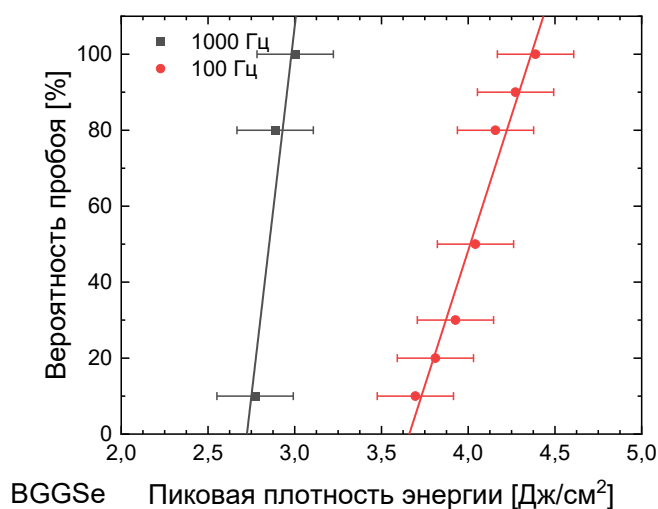


Рисунок 12. Зависимость вероятности пробоя поверхности пластинки BGGSe на частоте повторения импульсов 100 Гц (красная линия) и 1000 Гц (черная линия)

При использовании фокусирующей линзы с фокусным расстоянием  $f=100 \text{ мм}$  не удалось достичь порога оптического пробоя исследуемых серосодержащих бариевых халькогенидов. Для увеличения плотности энергии излучения была выполнена замена оптического элемента на короткофокусную линзу с  $f=50 \text{ мм}$ . В этом

случае измерения диаметра пучка проводились в 14 точках вдоль направления распространения луча, при этом 10 измерений были расположены в пределах одной рэлеевской длины по обе стороны от перетяжки. Измеренная каустика представлена на рисунке 13. Диаметр перетяжки в фокусе составил  $d_{x,y}=110\pm 10$  мкм на уровне  $1/e^2$ .

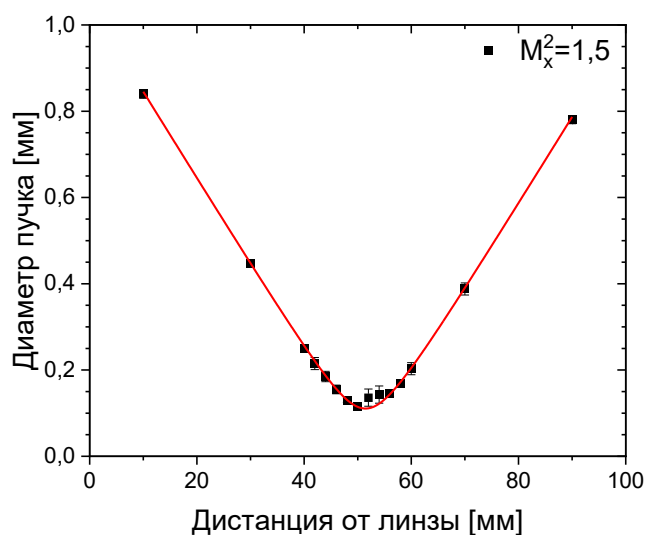


Рисунок 13. Каустика излучения после линзы  $f=50$  мм.

На рисунке 14 показана полученная зависимость вероятности пробоя пластинки BGS кристалла от пиковой плотности энергии. Из данного графика видно, что порог пробоя кристалла BGS составляет  $6,4$  Дж/см<sup>2</sup> ( $1,2$  ГВт/см<sup>2</sup>) для  $1$  кГц и  $7,4$  Дж/см<sup>2</sup> ( $1,45$  ГВт/см<sup>2</sup>) для  $100$  Гц. Применяя закон масштабирования, выраженный формулой (48), пересчитанные значения из работы [10] для длительности импульса  $5,1/5,3$  нс составляют  $2,2$  Дж/см<sup>2</sup> для источника с импульсами  $14$  нс ( $100$  Гц,  $1,95$  мм) и  $6,6-6,8$  Дж/см<sup>2</sup> для источника с импульсами  $1$  нс ( $500$  Гц,  $430$  мкм). Пересчитанные значения порога пробоя, представленные в работе [10] для длительности импульса  $1$  нс, согласуются с полученными нами экспериментальными данными в пределах погрешности измерений ( $\pm 5\%$ ). Однако пересчитанное значение для источника с длительностью импульсов  $14$  нс оказалось более чем в три раза ниже по сравнению с нашими данными, полученными при той же частоте повторения  $100$  Гц. Расхождение в порогах лучевой стойкости объясняется различием

более чем на порядок размеров лазерных пучков:  $\sim 110$  мкм в наших измерениях против 1,95 мм в работе [10]. Из существующей литературы известно [141], что в большинстве реальных прозрачных оптических материалов порог пробоя уменьшается с увеличением размера воздействующего излучения. Это обусловлено поглощением на большем количестве дефектов, инициирующих деградацию материала.

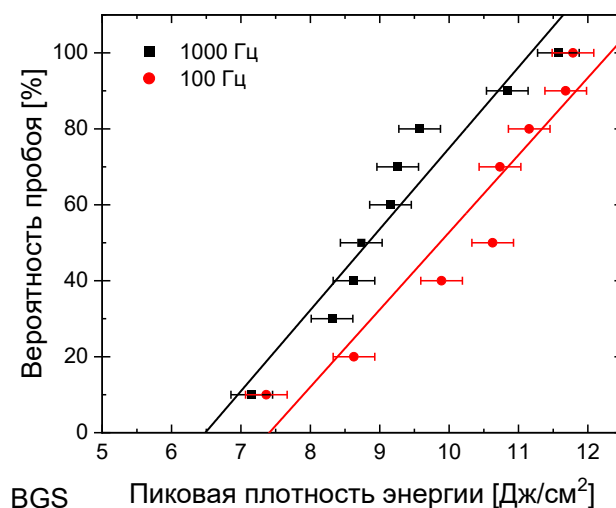


Рисунок 14. Зависимость вероятности пробоя пластины BGS от пиковой плотности энергии.

На рисунке 15 показана полученная зависимость вероятности пробоя пластины BGGS кристалла от пиковой плотности энергии. Порог пробоя составил примерно  $7 \text{ Дж/см}^2$  ( $1,4 \text{ ГВт/см}^2$ ). В отличие от кристалла BGS, кривые вероятности повреждения BGGS при 100 и 1000 Гц расположены значительно ближе друг к другу, чем аналогичные зависимости для BGS, несмотря на то что теплопроводность последнего примерно в 1,5 раза выше. Однако значения порога пробоя при 0% вероятности повреждения для обоих кристаллов оказались сопоставимыми, и это расхождение может быть обусловлено погрешностями измерений.

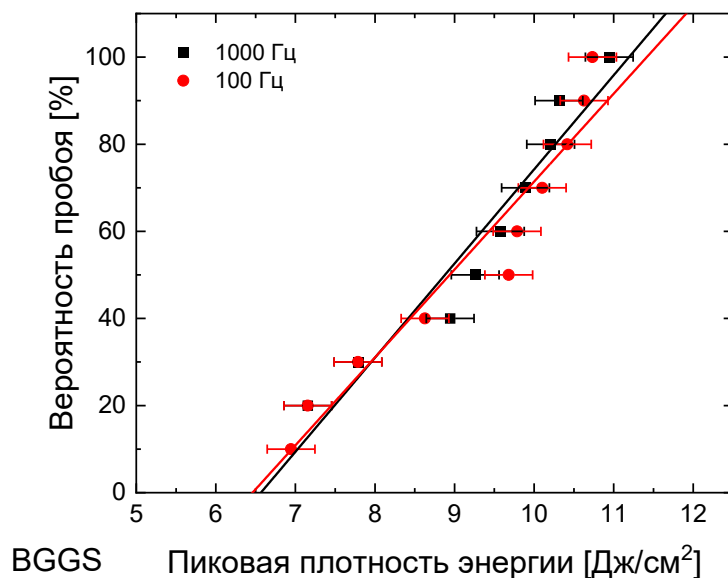


Рисунок 15. Зависимость вероятности пробоя пластинки BGGS от пиковой плотности энергии.

Порог пробоя кристалла B2GGS исследовался не только для 500 импульсов, но и для 10000 импульсов на частоте повторения 1000 Гц в качестве косвенного способа определения теплопроводности.

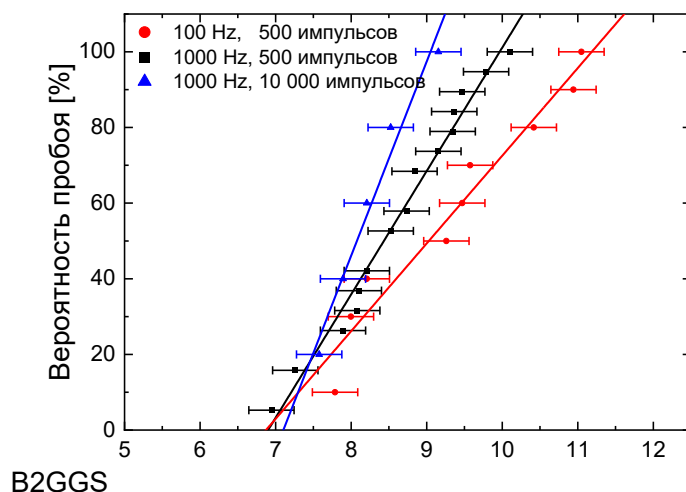


Рисунок 16. Зависимость вероятности пробоя пластинки B2GGS от пиковой плотности энергии.

Как видно из рисунка 16, значение пиковой плотности энергии поверхностного пробоя при 0% вероятности для всех трех исследованных режимов очень близка и составляет примерно  $7 \text{ Дж/см}^2$  ( $1,4 \text{ ГВт/см}^2$ ). Однако наклон линейной

аппроксимации увеличивается с увеличением частоты повторения импульсов и количества импульсов, что говорит о влиянии тепловых эффектов.

В результате исследования лучевой стойкости бариевых халькогенидов на длине волны 1 мкм было установлено, что порог пробоя селенсодержащих кристаллов ( $BGSe - 2,3 \pm 0,1$  Дж/см<sup>2</sup>,  $BGGSe - 3,7 \pm 0,2$  Дж/см<sup>2</sup>) примерно в два раза ниже, чем у их серосодержащих аналогов ( $BGS - 6,4 \pm 0,3$  Дж/см<sup>2</sup>,  $BGGS - 7 \pm 0,4$  Дж/см<sup>2</sup>,  $B2GGS - 7 \pm 0,4$  Дж/см<sup>2</sup>). Кроме того, было выявлено снижение лучевой стойкости кристалла  $BGGSe$  примерно на 40% (до 2,7 Дж/см<sup>2</sup>) при частоте повторения импульсов 1 кГц. Предполагается, что данная зависимость обусловлена низкой температуропроводностью данного кристалла и выраженным двухфотонным поглощением на исследуемой длине волны.

### 3.2. Лучевая стойкость на длине волны 2 мкм

Для определения лучевой стойкости на длине волны 2,091 мкм было изготовлено 2 пластинки кристалла  $BGGSe$  и пластинки кристаллов  $BGSe$ ,  $BGS$ ,  $B2GGS$ . Пластика кристалла  $BGSe$  с размерами  $\sim 12,7$  мм  $\times$  11,7 мм  $\times$  1,5 мм была ориентирована согласно 1 типу взаимодействия ( $ee-o$ )  $\theta=46,46^\circ$ ;  $\varphi=0^\circ$ . Пластика  $BGGSe$  с размерами  $\sim 10$  мм  $\times$  13 мм  $\times$  1,9 мм была ориентирована согласно 1 типу взаимодействия ( $ee-o$ )  $\theta=30^\circ$ ;  $\varphi=30^\circ$ , а вторая с размерами  $\sim 7$  мм  $\times$  7 мм  $\times$  2,5 мм согласно 2 типу ( $oe-o$ )  $\theta=30^\circ$ ;  $\varphi=0^\circ$ . Образцы серосодержащих кристаллов были ориентированы вдоль оси X и имели размеры:  $BGS - 11,3$  мм  $\times$  11,4 мм  $\times$  2 мм,  $B2GGS - 10$  мм  $\times$  9 мм  $\times$  4 мм. На заднюю грань всех пластинок было нанесено однослойное просветляющее покрытие с центром на 2,091 мкм, для предотвращения попадания на переднюю грань отраженного от задней грани излучения.

Для определения лучевой стойкости на длине волны 2 мкм в качестве источника излучения использовался Но: YAG лазер с длиной волны 2,091 мкм [145], который был разработан в Институте прикладной физики Российской академии наук в лаборатории импульсных твердотельных лазеров под руководством д.ф.-м.н. Антипова О.Л. Частота следования импульсов данного лазера варьировалась от 2 кГц

до 10 кГц, а максимальная средняя мощность составляла 29 Вт. При изменении частоты следования импульсов также как и в случае с Nd: YLF лазером изменялась длительность импульсов. График зависимости длительности импульса от частоты следования импульсов показана на рисунке 17.

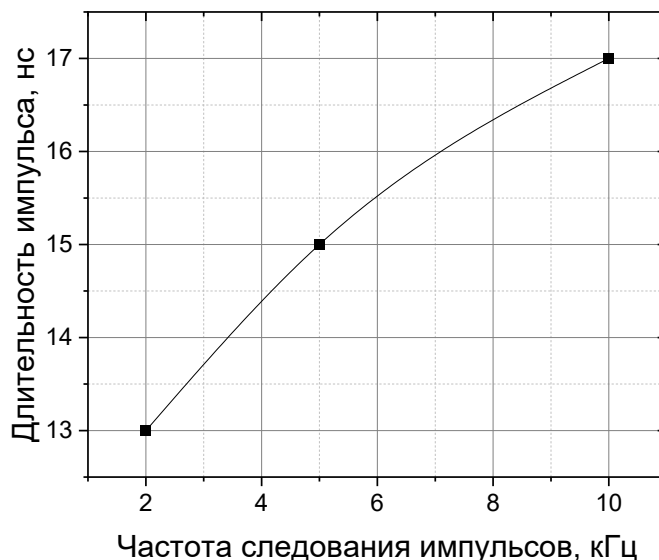


Рисунок 17. Зависимость длительности импульса Ho:YAG лазера от частоты следования импульсов.

Для точного позиционирования образца в перетяжке, диаметр пучка измерялся методом ножа Фуко в нескольких точках сформированной каустики. Полученные данные аппроксимировались гиперболической зависимостью МНК. Измеренный диаметр перетяжки на частоте следования импульсов 2 кГц, 5 кГц и 10 кГц составил  $200 \pm 10$  мкм,  $260 \pm 10$  мкм и  $360 \pm 10$  мкм соответственно. Флуктуация энергии лазера составила  $\sim 5\%$ . При обработке экспериментальных данных учитывалась погрешность определения диаметра перетяжки и девиации энергии лазерных импульсов. Полученные данные аппроксимировались линейной зависимостью при помощи МНК. В ходе исследования были получены вероятности пробоя поверхностей пластинок BGS<sub>e</sub> и BGGSe от пиковой плотности энергии на частоте повторения импульсов 2 кГц, 5 кГц и 10 кГц, как показано на рисунках 18 и 19.

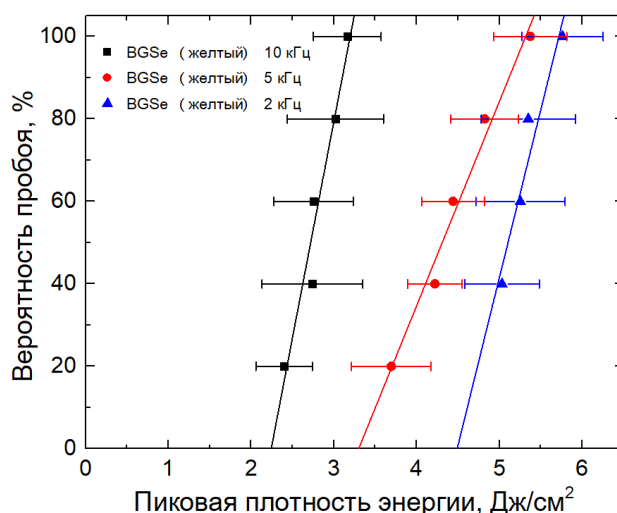


Рисунок 18. Зависимость вероятности пробоя поверхности пластинки BGSe от пиковой плотности энергии. Черными квадратами показаны данные на 10 кГц, красными кругами на 5 кГц, а синими треугольниками на 2 кГц.

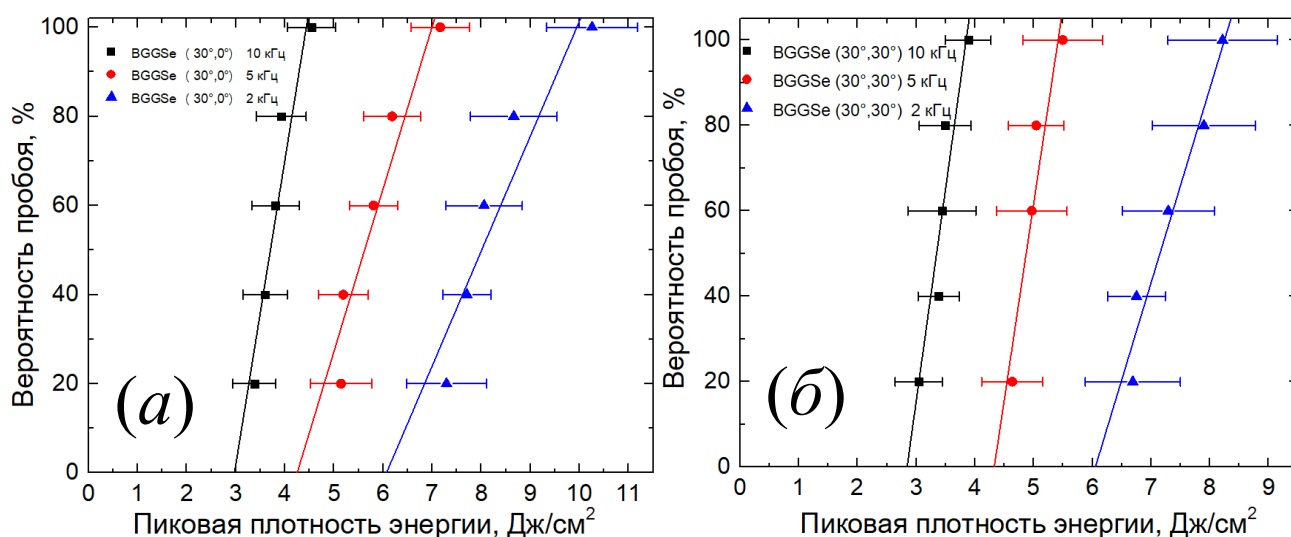


Рисунок 19. Зависимость вероятности пробоя поверхности пластинок от пиковой плотности энергии; (а) BGGSe ( $\theta=30^\circ$ ;  $\varphi=0^\circ$ ); (б) BGGSe ( $\theta=30^\circ$ ;  $\varphi=30^\circ$ ). Черными квадратами показаны данные на 10 кГц, красными кругами на 5 кГц, а синими треугольниками на 2 кГц.

Из данных зависимостей определены пороги лучевой стойкости BGSe и BGGSe с вероятностью 0%. Экспериментальные данные показали четкую тенденцию снижения порога пробоя с увеличением частоты повторения импульсов для всех исследуемых образцов. Порог пробоя пластинки BGSe на частоте следования импульсов 2 кГц, 5 кГц и 10 кГц составил 4,5 Дж/см<sup>2</sup>, 3,3 Дж/см<sup>2</sup> и 2,2 Дж/см<sup>2</sup>,

соответственно. Аналогичная зависимость наблюдалась и для пластинок BGGSe: при ориентации ( $\theta=30^\circ$ ;  $\varphi=0^\circ$ ) пороги пробоя равнялись  $6,1 \text{ Дж/см}^2$  (2 кГц),  $4,3 \text{ Дж/см}^2$  (5 кГц) и  $3,0 \text{ Дж/см}^2$  (10 кГц), а при ориентации ( $\theta=30^\circ$ ;  $\varphi=30^\circ$ ) –  $6,1 \text{ Дж/см}^2$  (2 кГц),  $4,3 \text{ Дж/см}^2$  (5 кГц) и  $2,9 \text{ Дж/см}^2$  (10 кГц).

Образцы селенсодержащих кристаллов были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На рисунке 20 представлены СЭМ-изображения задней поверхности пластинки BGGSe. Верхняя, средняя и нижняя линии на изображении соответствуют кратерам, полученным на частоте повторения импульсов 10 кГц, 5 кГц и 2 кГц, соответственно. Более детальное рассмотрение полученных в результате исследования кратеров показано на рисунке 21.

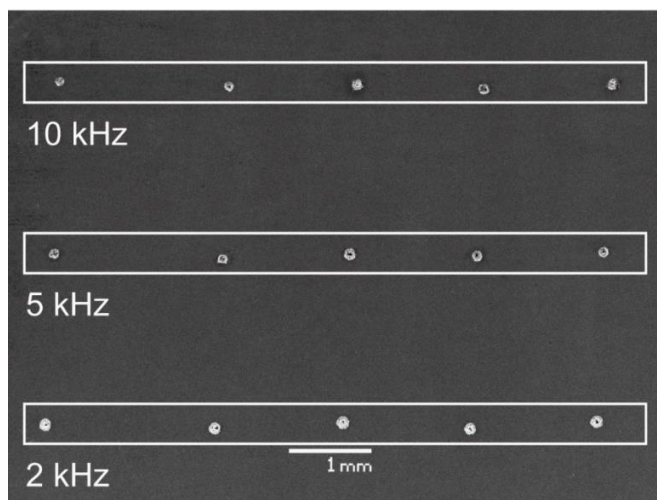


Рисунок 20. Кратеры, полученные в результате пробоя пластинки BGGSe наносекундным Но:YAG-лазером на различной частоте повторения импульсов.

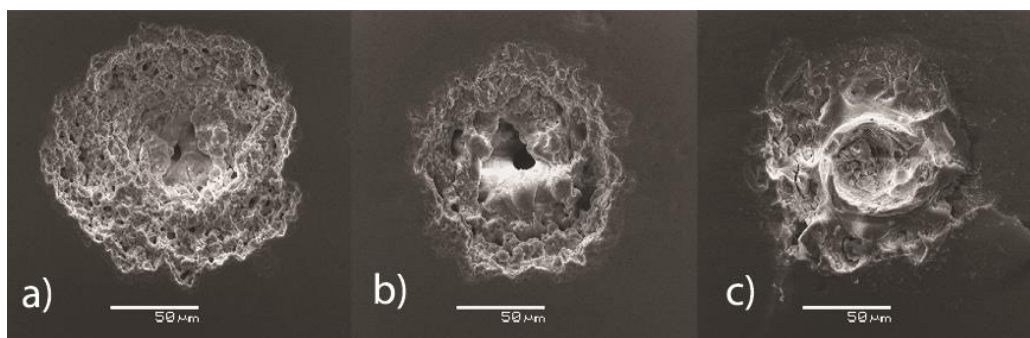


Рисунок 21. СЭМ-изображения кратеров, полученные при облучении пластины BGGSe 500 импульсами с частотой повторения (а) 2 кГц, (б) 5 кГц и (в) 10 кГц.

При увеличении частоты повторения наблюдается более выраженное оплавление краёв кратера, что, вероятно, обусловлено сокращением времени между последовательными импульсами и как следствие увеличением накопления тепловых эффектов. Аналогичное поведение было зафиксировано и для других исследованных образцов. Полученные СЭМ-изображения загружались в графический редактор, позволяющий осуществлять измерения в пикселях. По фотографии вычисляется количество пикселей, соответствующих 50 микронам масштабной линейки. Далее, диаметр кратера определялся как среднее между максимальным и минимальным линейными размерами, проходящим через центр. Экспериментально определенные средние диаметры кратеров составили  $120 \pm 15$  мкм (10 кГц),  $130 \pm 15$  мкм (5 кГц) и  $150 \pm 15$  мкм (2 кГц). Диаметр пучка по уровню  $1/e^2$  в  $\sqrt{2}$  раз больше, чем эффективный диаметр пробоя. Используя данное соотношение, диаметры пучков по уровню  $1/e^2$  для частот повторения импульсов 10 кГц, 5 кГц и 2 кГц составляют  $170 \pm 20$  мкм,  $190 \pm 20$  мкм и  $210 \pm 20$  мкм, соответственно. Уменьшение диаметра кратера с ростом частоты повторения импульсов может быть объяснено увеличением пиковой интенсивности вследствие формирования лазерно-индуцированных тепловой и Керровской линз. Указанные нелинейные оптические явления проявляются более выражено при высокой частоте повторения, что подтверждается уменьшением диаметра пучка, зарегистрированным в эксперименте. Согласно теоретическим моделям [146,147], в стационарных условиях при постоянной средней мощности фокусное расстояние тепловой линзы пропорционально  $(2\omega)^2$ , в то время как Керровская линза пропорциональна  $(2\omega)^4$ . Однако оценки, основанные на известных значениях температурного коэффициента показателя преломления  $(\partial n/\partial T)$  и нелинейного показателя преломления  $n_2$ , демонстрируют значительное расхождение с экспериментальными данными. Это несоответствие может быть объяснено неучтенным механизмом положительной обратной связи между тепловыми и электронными нелинейными эффектами.

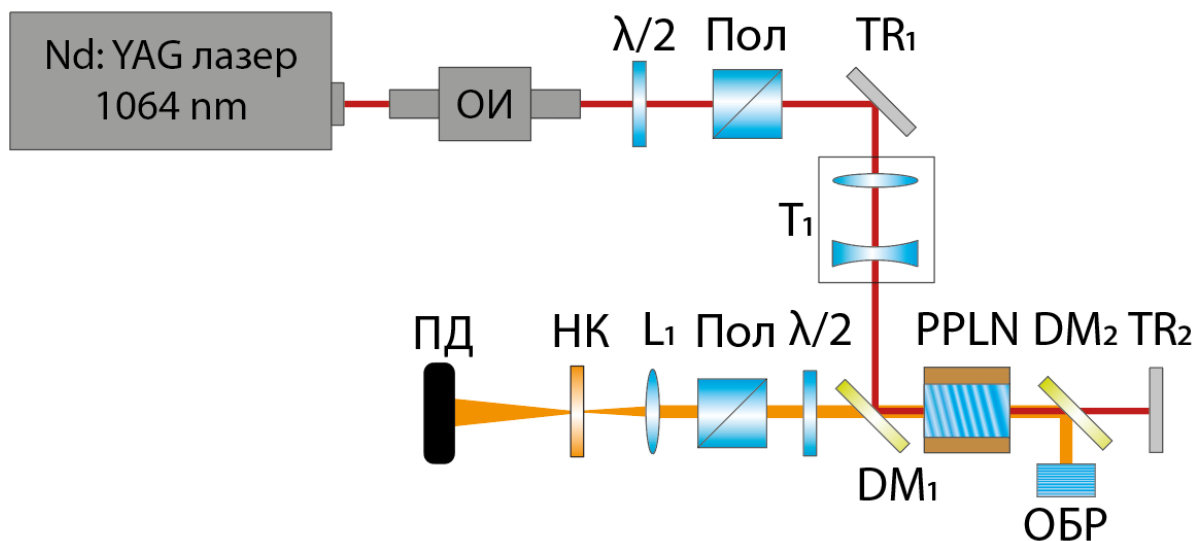


Рисунок 22. Оптическая схема ПГС на основе кристалла MgO: PPLN с накачкой Nd: YAG лазером: ОИ – оптический изолятор Фарадея;  $\lambda/2$  – полуволновая пластинка; Пол - поляризатор; Т – телескоп; DM – дихроичные зеркала; TR – металлические зеркала; ОБР – объемная Брэгговская решетка; L – линза  $f = 40$  мм; НК – нелинейный кристалл; ПД – пироэлектрический детектор.

Для определения лучевой стойкости серосодержащих бариевых кристаллов в качестве источника излучения использовался ПГС на основе кристалла ниобата лития с регулярной доменной структурой (PPLN) с периодом 32,25 мкм (рис. 22). Накачка кристалла PPLN осуществлялась Nd: YAG лазером (CNI laser) с длиной волны 1,064 мкм, длительностью импульсов 4 нс и частотой повторения импульсов 1 кГц. Для обеспечения узкой спектральной линии излучения в качестве одного из зеркал ПГС использовалась объемная Брэгговская решетка (ОБР) с дифракционной эффективностью 95% при нормальном угле падения на длине волны 2,128 мкм. Выходная энергия ПГС достигала 1 мДж, а флуктуации энергии  $\leq 5\%$ . Линза  $L_1$  из  $\text{CaF}_2$  с фокусным расстоянием 40 мм обеспечивала диаметр пучка в перетяжке  $d_{x,y} = 100 \pm 10$  мкм. При помощи быстродействующего детектора (HgCdZn)Te (Vigo systems, PCI-9) с постоянной времени импульсов  $< 2$  нс и осциллографа с полосой пропускания 600 МГц был измерен временной профиль ПГС (Рисунок 23).

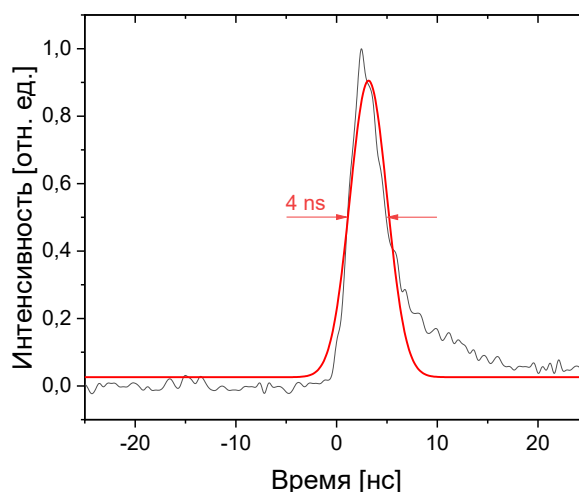


Рисунок 23. Временной профиль ПГС на основе кристалла MgO: PPLN.

На рисунке 24 показана полученная зависимость вероятности пробоя пластинок кристаллов BGS и B2GGS от пиковой плотности энергии. В результате порог пробоя на частоте повторения импульсов 1 кГц пластинки BGS составил  $5,8 \text{ Дж/см}^2$ , а пластинки B2GGS  $6,4 \text{ Дж/см}^2$ .

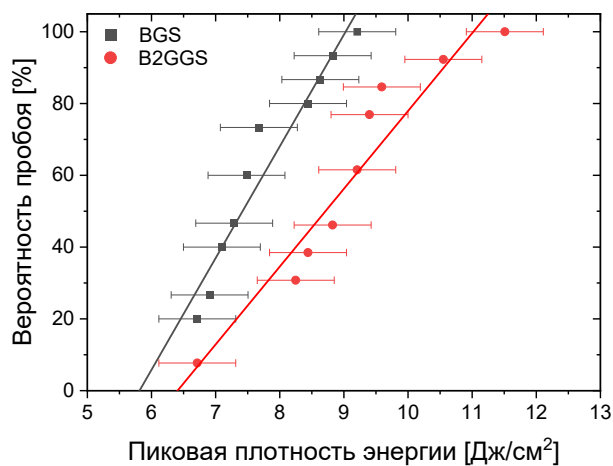


Рисунок 24. Зависимость вероятности пробоя поверхности пластинок BGS (черные квадраты) и B2GGS (красные круги) от пиковой плотности энергии.

Полученные значения порогов пробоя для всех исследуемых пластинок были сопоставлены с данными, измеренными на длине волны  $1,053 \text{ мкм}$ . Применяя закон масштабирования (формула (48)), значения порогов пробоя были пересчитаны для длительности импульсов  $5,3 \text{ нс}$ . После масштабирования пороги пробоя кристаллов BGS и B2GGS на частоте повторения  $2 \text{ кГц}$  составили  $2,8 \text{ Дж/см}^2$

(528 МВт/см<sup>2</sup>) и 3,9 Дж/см<sup>2</sup> (736 МВт/см<sup>2</sup>), соответственно, тогда как для кристаллов BGS и B2GGS на частоте 1 кГц были получены значения 6,7 Дж/см<sup>2</sup> (1,3 ГВт/см<sup>2</sup>) и 7,4 Дж/см<sup>2</sup> (1,4 ГВт/см<sup>2</sup>).

Сравнение эффективности частотного преобразования в различных нелинейных кристаллах может быть выполнено путем анализа произведения «показателя качества» (FOM – figure of merit) на порог лучевой стойкости материала при заданной длине волны накачки. «Показатель качества» кристалла, характеризующий потенциал для нелинейных взаимодействий, определяется выражением:

$$FOM = \frac{d_{eff}^2}{n^3},$$

где  $d_{eff}$  – коэффициент эффективной нелинейности,  $n$  – среднее значение показателя преломления кристалла для трех взаимодействующих волн. Для расчета  $d_{eff}$  бариевых халькогенидов использовались выражения и компоненты тензоров нелинейной восприимчивости, приведённые в таблице 1. Порог лучевой стойкости  $I_{th}$  приведен в терминах пиковой интенсивности (МВт/см<sup>2</sup>) и соответствует конкретной длине волны накачки, указанной для каждого материала. В таблице представлены измеренные пороги лучевой стойкости и рассчитанные значения FOM как для исследуемых бариевых халькогенидов, так и для ряда хорошо изученных полупроводниковых кристаллов, известных из литературы. Для расчета эффективной нелинейности и показателя преломления взаимодействующих волн известных кристаллов AGS, AGSe, и ZGP использовалось программное обеспечение SNLO v.80.

Таблица 6. Сравнение эффективности преобразования для различных кристаллов.

Кристалл	Длина волны накачки, нм	Процесс и плоскость	$d_{eff}$ , пм/В	$I_{th}$ , ГВт/см <sup>2</sup> ; режим	FOM, пм <sup>2</sup> /В <sup>2</sup>	FOM· $I_{th}$ , (пм <sup>2</sup> /В <sup>2</sup> )·(ГВт/см <sup>2</sup> )
BGS	1064	XZ: ee-o	5,3	1,45; 5,1 нс	2,4	3,5
BGSe	1064	XZ: ee-o	10,2	0,46; 5,1 нс	6,7	3,1
B2GGS	1064	oo-e	11,5	1,4; 5,1 нс	10,9	15,3
BGGS	1064	oe-o	17,2	1,4; 5,1 нс	25	35
BGGSe	2097	oe-o	34,4	0,47; 13 нс	74,4	35
ZGP	2097	ee-o	73,1	0,1; 35 нс [148]	172,5	17,3
AGSe	2097	oo-e	26,8	0,02; 20 нс [43,44]	40,2	0,8
AGS	1064	eo-e	15,6	0,03; 10 нс [45]	18	0,54

Из таблицы видно, что кристаллы BGGSe и BGGS демонстрируют наибольшую эффективность преобразования, более чем в два раза выше по сравнению с кристаллом ZGP. Однако, также как и в случае с кристаллом ZGP, для накачки BGGSe невозможно использовать широко распространённые технологичные Nd:YAG лазеры из-за наличия нелинейного поглощения на данной длине волны (1,064 мкм). В отличие от него, серосодержащий аналог BGGS может эффективно применяться в ППЧ, накачиваемых одномикронным излучением.

### **3.3. Выводы по главе III**

Описанное выше сравнение показывает согласие в пределах погрешности экспериментальных данных для всех образцов, за исключением BGGSe, между измерениями на длинах волн 2 мкм и 1 мкм (при частоте повторения 1 кГц). Наблюдаемое отклонение для пластинки BGGSe объясняется влиянием двухфотонного поглощения на длине волны 1 мкм, которое приводит к снижению порога лучевой стойкости. Таким образом, проведенный анализ демонстрирует, что основные различия в порогах пробоя обусловлены не столько спектральными характеристиками излучения, сколько временными, а также наличием линий поглощения на определенных длинах волн. В таблице 7 представлены пороги повреждения бариевых халькогенидных кристаллов при различных параметрах излучения: длине волны, длительности импульсов и частоте их следования.

В таблице продемонстрированы как экспериментальные данные настоящего исследования, так и данные, известные из литературных источников. Все значения порогов пробоя, за исключением данных для фемтосекундных источников, выражены в терминах пиковой плотности энергии. Некоторые данные по формуле (48) были приведены к одной длительности импульсов для более наглядного сравнения.

Как видно из таблицы, порог пробоя нелинейных кристаллов сульфидов бария превышает порог пробоя их селеносодержащих аналогов более чем в 2 раза при схожих параметрах излучения, что делает эти кристаллы перспективными для систем с высокой пиковой энергией. В свою очередь, селеносодержащим кристаллам присущи более высокие коэффициенты нелинейности и более широкий диапазон

прозрачности, что делает их привлекательными для решения спектроскопических задач.

Таблица 7. Порог пробоя бариевых халькогенидов.

$\lambda$		10 мкм	2 мкм		1 мкм	
$\tau$		нс	нс	фс	нс	пс
Нелинейные кристаллы	BGS	52,4 Дж/см <sup>2</sup> (9,58 мкм, 100 нс, 1 Гц) [74]	10 Дж/см <sup>2</sup> (2,1 мкм, 15 нс, 1 Гц)* [74]		2,4 Дж/см <sup>2</sup> (1,064 мкм, 15 нс, 1 Гц) [11]	
			6,7 Дж/см <sup>2</sup> (2,128 мкм, 4 нс, 1 кГц)		3,7/2,9 Дж/см <sup>2</sup> (1,064 мкм, 14/1 нс, 0,1/0,5 кГц) [10]	
					7,4/6,4 Дж/см <sup>2</sup> (1,053 мкм, 5,1 нс, 0,1/1 кГц)	
	BGSe желтый	36,6 Дж/см <sup>2</sup> (10,6 мкм, 100 нс, 1 Гц) [149]	4,8/3,3/2,1 Дж/см <sup>2</sup> (2,091 мкм, 15 нс, 2/5/10 кГц) [150]	81 ГВт/см <sup>2</sup> (2,4 мкм, 28 фс, 69 МГц) [151]	2,5/2,3 Дж/см <sup>2</sup> (1,053 мкм, 5,1 нс, 0,1/1 кГц)	0,18 Дж/см <sup>2</sup> (1,064 мкм, 30 пс, 10 Гц) [89]
			2,46 Дж/см <sup>2</sup> (2,091 мкм, 15 нс, 0,5 кГц)* [103]		4,1/4/3,6 Дж/см <sup>2</sup> (1,064 мкм, 16 нс, 0,1/0,15/0,2 кГц) [96]	
			1,37 Дж/см <sup>2</sup> (2,091 мкм, 15 нс, 0,5 кГц)* [152]		1,4/1 Дж/см <sup>2</sup> (1,064 мкм, 14/1 нс, 0,1/0,5 кГц) [79]	
		5,6 Дж/см <sup>2</sup> (1,064 мкм, 5 нс, 1 Гц) [74]				
	BGSe темно-желтый		6,6/5,1/2,5 Дж/см <sup>2</sup> (2,091 мкм, 15 нс, 2/5/10 кГц) [153]		2,5/2,3/2,3/2 Дж/см <sup>2</sup> (1,053 мкм, 5,1 нс, 0,1/0,5/1/2 кГц)* [154]	
BGGS	14 Дж/см <sup>2</sup> (10,6 мкм, 100 нс, 1 Гц) [16]			6,8/7 Дж/см <sup>2</sup> (1,053 мкм, 5,1 нс, 0,1/1 кГц)		
B2GGS		7,4 Дж/см <sup>2</sup> (2,128 мкм, 4 нс, 1 кГц)		6,9/7 Дж/см <sup>2</sup> (1,053 мкм, 5,1 нс, 0,1/1 кГц) [155]		
BGGSe	11 Дж/см <sup>2</sup> (10,6 мкм, 100 нс, 1 Гц) [16]	6,5/4,3/2,7 Дж/см <sup>2</sup> (2,091 мкм, 15 нс, 2/5/10 кГц) [150]	0,04 Дж/см <sup>2</sup> (0,95 мкм, 100 фс, 10 Гц) [71]	3,7/2,7 Дж/см <sup>2</sup> (1,053 мкм, 5,1 нс, 0,1/1 кГц)		

\* Масштабированные данные. Более подробную информацию можно найти в соответствующих публикациях.

#### 4. Измерение нелинейно-оптических характеристик бариевых халькогенидов

Данная глава посвящена исследованию нелинейно-оптических характеристик кристаллов бариевых халькогенидов. В качестве источника излучения использовался Nd: YLF лазер, подробно описанный в главе 3 с длиной волны 1 мкм и непрерывный Nd: YAG лазер, разработанный в нашей лаборатории.

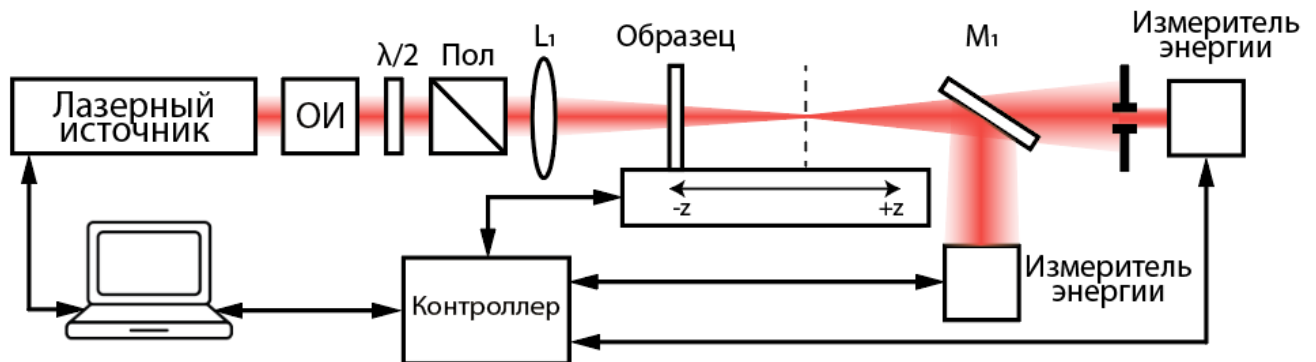


Рисунок 25. Изображение схемы Z-сканирования: ОИ – изолятор Фарадея;  $\lambda/2$  – полуволновая пластинка; Пол – призма Глана;  $M_1$  – делительное зеркало;  $L_1$  – фокусирующая линза.

Схема для Z-сканирования показана на рисунке 25. Использование аттенюатора, состоящего из полуволновой пластинки ( $\lambda/2$ ) и поляризатора (Pol), позволяет плавно изменять уровень мощности и энергии излучения при неизменных пространственных параметрах луча и длительности импульсов лазера. Чтобы использовать аппроксимацию в приближении «тонкого» образца, необходимо, чтобы выполнялось следующее условие  $z_R n_0 > L$ , где  $z_R$  – длина Рэлея, а  $L$  – толщина кристалла. Для формирования необходимой каустики излучение Nd: YLF и Nd: YAG лазера фокусировалось линзами с фокусным расстоянием 100 мм и 200 мм соответственно. Методом ножа Фуко был измерен диаметр пучка в направлении распространения излучения Nd: YLF-лазера с модуляцией добротности (рис. 10) и непрерывного Nd: YAG-лазера (рис. 26). Согласно стандарту для определения качества пучка, ISO 11146-1/2 результаты измерений диаметра пучка в различных сечениях вдоль трассы его распространения аппроксимируются гиперболической зависимостью [143,144] методом наименьших квадратов. Исходя из полученных

коэффициентов можно вычислить расходимость, диаметр перетяжки и параметр  $M^2$ . Диаметр пучка Nd: YLF лазера в перетяжке составил  $210 \pm 10$  мкм, длина Рэля  $21 \pm 5$  мм, а  $M^2 = 1,5$ . Для непрерывного Nd: YAG лазера диаметр перетяжки пучка составил  $110 \pm 10$  мкм, длина Рэля  $8 \pm 3$  мм и  $M^2 = 1,05$ . Полученные каустики позволяют в дальнейшем при аппроксимации использовать приближение «тонкого» образца.

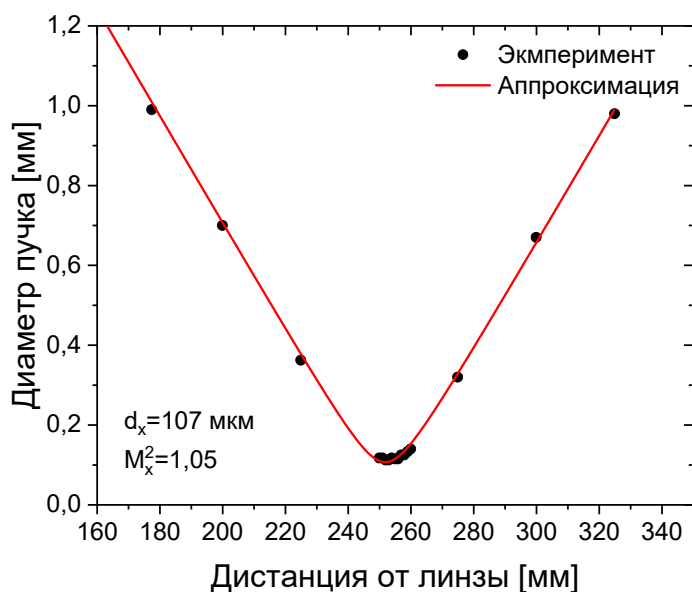


Рисунок 26. Измерение диаметра луча методом ножа Фуко непрерывного Nd: YAG-лазера.

Пластина тестируемого образца располагалась в держателе, размещенном на моторизированной линейной подвижке с датчиком угла поворота (энкодером) с шагом 0,01 мм и диапазоном перемещения 150 мм. Шаговый двигатель линейной подвижки управлялся при помощи специально разработанного контроллера, подключенного к персональному компьютеру. Для одновременного измерения методом открытой и закрытой диафрагмы за образцом было помещено полупрозрачное зеркало, пропускающее примерно 64% излучения в приемник с диафрагмой и отражающее примерно 36% во второй приемник. На заднюю сторону зеркала нанесено просветляющее покрытие для излучения лазера. Далее, излучение, прошедшее через зеркало и отраженное от него, регистрировалось при помощи двух детекторов PE10-C Ophir, также подключенных к ПК. Было разработано программное обеспечение, записывающее зависимость детектируемого сигнала от положения

линейной подвижки. Далее, в программе происходит нормировка сигналов. В случае наличия двухфотонного поглощения тестируемой пластинки, необходимо нормированное пропускание образца, записанное при помощи метода с закрытой диафрагмой, разделить на нормированное пропускание, записанное при помощи метода открытой диафрагмы. Одновременная запись обоими методами позволяет минимизировать влияние дрейфа уровня энергии излучения лазера.

В качестве тестируемых образцов были взяты пластинки кристаллов: BGGSe1 с углами среза  $\theta=30^\circ$ ,  $\varphi=30^\circ$  и размерами 13,08 мм x 13,05 мм x 2,04 мм; BGGSe2 с углами среза  $\theta=30^\circ$ ,  $\varphi=0^\circ$  и размерами 7,05 мм x 7,04 мм x 2,25 мм; BGSe с углами среза  $\theta=46,46^\circ$ ,  $\varphi=0^\circ$  и размером 6,02 мм x 6,04 мм x 2,31 мм и пластинки BGS размером 11,33 мм x 11,36 мм x 2,03 мм; BGGs размером 8 мм x 8 мм x 2,05 мм; B2GGs размером 14,5 мм x 11 мм x 2,6 мм ориентированные вдоль оси X. Все тестируемые образцы имели клин не более  $5''$ , а для предотвращения обратного отражения и эффекта эталона [136] на обе грани пластинок было нанесено однослойное антиотражающее покрытие с центром на длине волны 1,053 мкм.

#### **4.1. Измерение коэффициентов нелинейного поглощения**

Ранее в экспериментах по исследованию лучевой стойкости кристаллов BGGSe и BGSe к излучению с длиной волны 1 мкм, результаты которых представлены в статье [70], в кристалле BGGSe была обнаружена зависимость пропускания от интенсивности падающего излучения. Было предположено, что такая зависимость вызвана двухфотонным поглощением, т.к. измерение лучевой стойкости проводилось на длине волны 1053 нм и энергия двух фотонов  $2\hbar\omega=2,36$  эВ достаточно близка к ширине запрещенной зоны данного кристалла  $E_g=2,38$  эВ.

На рисунках 27 и 28 показаны зависимости нормированного коэффициента пропускания в экспериментах с открытой апертурой для необыкновенной и обыкновенной волн при трех различных пиковых значениях интенсивности и частотах следования импульсов 0,1 и 1 кГц, соответственно. Для повышения читаемости графиков погрешности измерений не отображены. Зависимость нормированного пропускания от положения образца в эксперименте с открытой апертурой для

необыкновенной и обыкновенной волн при пиковой интенсивности  $122 \text{ МВт/см}^2$ ,  $194 \text{ МВт/см}^2$ ,  $265 \text{ МВт/см}^2$  и частоте повторения импульсов  $0,1 \text{ кГц}$  изображена на рисунке 27. Та же зависимость для частоты следования импульсов  $1 \text{ кГц}$  и пиковой интенсивности  $98,7 \text{ МВт/см}^2$ ,  $168 \text{ МВт/см}^2$ ,  $235 \text{ МВт/см}^2$ , показанной на рисунке 28.

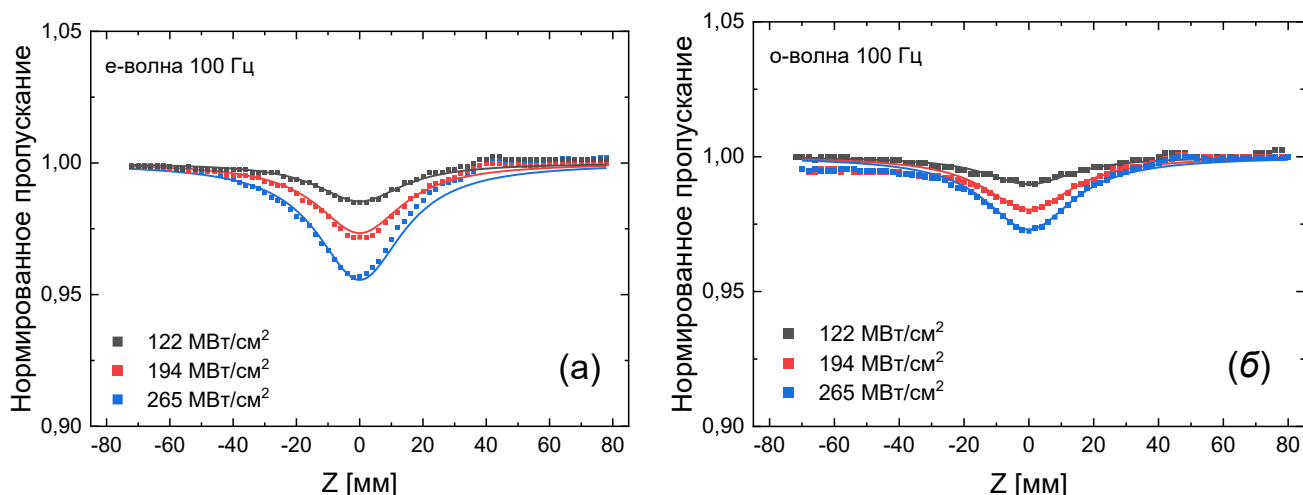


Рисунок 27. Нормированный коэффициент пропускания Z-сканирования с открытой апертурой пластинки  $\text{BGGSe}_2$  при частоте  $100 \text{ Гц}$  для необыкновенной (а) и обыкновенной (б) волны при трех различных значениях пиковой интенсивности.

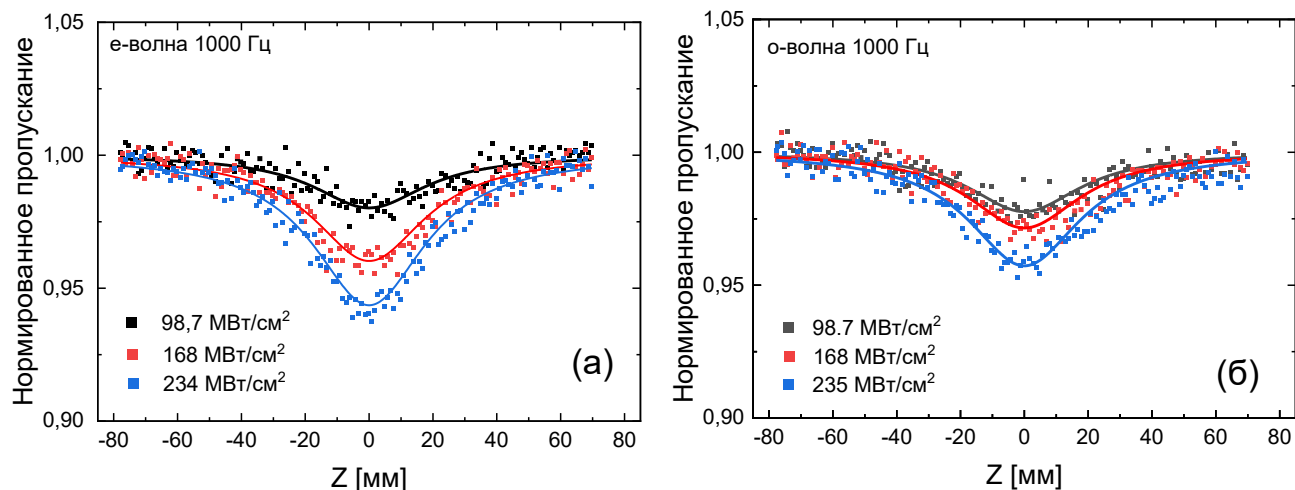


Рисунок 28. Нормированный коэффициент пропускания Z-сканирования с открытой апертурой пластинки  $\text{BGGSe}_1$  на частоте  $1 \text{ кГц}$  для необыкновенной (а) и обыкновенной (б) волны при трех различных значениях пиковой интенсивности.

Различие в разбросе экспериментальных точек на графиках связано с неодинаковым числом импульсов, участвующих в усреднении. В первом случае использовался ручной режим регистрации, при котором пироэлектрический датчик фиксировал усредненное за 2 – 5 секунд (200 – 500 импульсов) значение прошедшей энергии, что естественным образом приводило к меньшему разбросу точек благодаря нивелированию мгновенных флуктуаций. Во втором случае применялась автоматизированная система, регистрировавшая мгновенные значения энергии в каждой точке вдоль направления распространения луча. Для повышения достоверности и уменьшения ошибки в каждой точке проводилась серия из пяти измерений с последующим усреднением. Несмотря на наблюдаемые различия в статистическом разбросе данных, сравнение значений коэффициента двухфотонного поглощения, полученных путем аппроксимации, показало расхождение не более 10%, что подтверждает корректность использования обоих подходов. Ввиду чрезмерной трудоемкости и длительности экспериментов с ручной регистрацией, предпочтение было отдано автоматизированной системе измерений. Поэтому в дальнейшем будут представлены данные снятые при помощи автоматической системы измерений.

Экспериментальные кривые были аппроксимированы уравнением (27) методом наименьших квадратов, что позволило определить фазовый сдвиг  $Q_{02}$ , вызванный нелинейным поглощением. Погрешность определения фазового сдвига складывалась из вариаций длины Рэлея и диаметра перетяжки лазерного пучка, учитываемых в процессе аппроксимации, и составила около 20%. Полученные значения представлены в таблице 8. На рисунке 29 показана зависимость коэффициента фазового сдвига  $Q_{02}$  от пиковой интенсивности при частоте следования импульсов 0,1 и 1 кГц для обыкновенных и необыкновенных волн. Графики демонстрируют, что фазовый сдвиг необыкновенной волны превосходит фазовый сдвиг обыкновенной волны, коррелируя с шириной запрещенной зоны исследуемого кристалла для различных поляризаций.

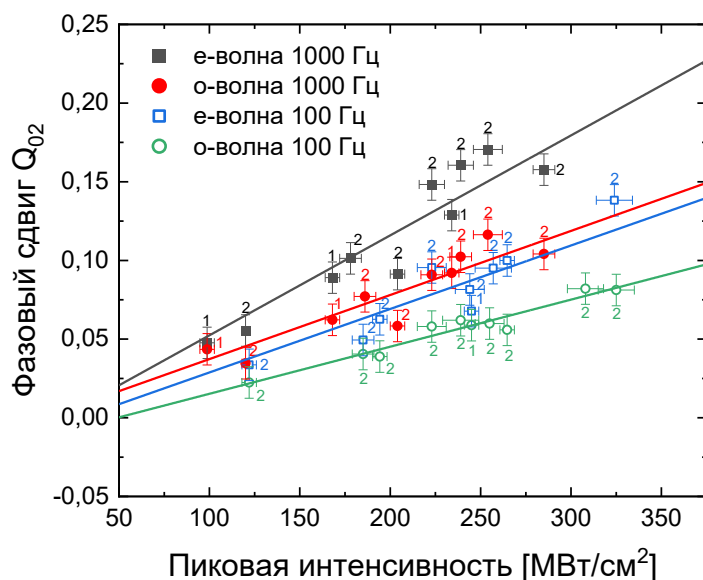


Рисунок 29. Зависимость фазового сдвига  $Q_{02}$  от пиковой интенсивности при частоте следования импульсов 0,1 кГц и 1 кГц для двух пластин BGGSe. Открытые и закрашенные кружки соответствуют о-волне на частотах 0,1 кГц и 1 кГц. Открытые и закрашенные квадраты относятся к е-волне на частоте 0,1 кГц и 1 кГц соответственно. Числа 1 и 2 обозначают BGGSe1 и BGGSe2, соответственно.

Используя полученный фазовый сдвиг и уравнение (22) были рассчитаны коэффициенты двухфотонного поглощения для необыкновенной и обыкновенной волн, данные представлены в таблице 8. Согласно расчетам, основанным на подходе возмущений второго порядка [131,156], коэффициент двухфотонного поглощения для необыкновенной волны составляет  $\sim 0,46$  см/ГВт, а для обыкновенной волны отсутствует. Однако в наших экспериментах для обеих волн наблюдался фазовый сдвиг. Поскольку энергия фотона для о-волны лежит между  $E_g/3 < \hbar\omega < E_g/2$ , мы предположили, что фазовый сдвиг вызван трехфотонным поглощением (3ФП). Использование формул для 3ФП, а также 2ФП+3ФП [157] не дало удовлетворительного результата, близкого к теории. Согласно теории Веррета [123] трехфотонное поглощение для обыкновенной и необыкновенной волн должно составлять примерно  $0,0098$  см<sup>3</sup>/ГВт<sup>2</sup> и примерно  $0,0086$  см<sup>3</sup>/ГВт<sup>2</sup>, соответственно. Таким образом, мы предполагаем, что фазовый сдвиг, измеренный методом Z-сканирования с открытой апертурой для обеих волн, в основном происходил за счет 2ФП. Мы полагаем, что невыполнение условия  $E_g/3 < \hbar\omega < E_g/2$  обусловлено неточностями

измерения запрещенной зоны кристалла. Как известно, определение ширины запрещенной зоны существенно зависит от толщины образца и его оптического качества [61]. Для расчетов использовалось значение ширины запрещенной зоны, приведенное в работе 2016 года для образца толщиной 4,84 мм [16], тогда как для уменьшения погрешности, связанной с влиянием линейного поглощения, рекомендуется использовать более тонкие образцы ( $\sim 100$  мкм) [61].

При частоте повторения импульсов 100 Гц и пиковой интенсивности 50 МВт/см<sup>2</sup>, в рамках линейного приближения, коэффициенты двухфотонного поглощения составили 0,03 см/ГВт для о-волны и 0,85 см/ГВт для е-волны соответственно. Замечено, что коэффициент двухфотонного поглощения для частоты 1 кГц выше и растет быстрее с увеличением пиковой интенсивности, чем для частоты 100 Гц. На рисунке 30 представлена зависимость фазового сдвига по оси  $Q_{02}$  от частоты следования импульсов при пиковой интенсивности  $\sim 235$  МВт/см<sup>2</sup>. Фазовый сдвиг линейно увеличивается с частотой следования импульсов; мы предполагаем, что этот эффект связан с локальным нагревом и, как следствие, увеличением электрон-фононного взаимодействия [158]. Коэффициенты нелинейного поглощения при различных частотах повторения импульсов и пиковой интенсивности с учетом погрешности измерений  $\sim 20\%$  представлены в таблице 8. Для повышения наглядности погрешности в таблице не отображены.

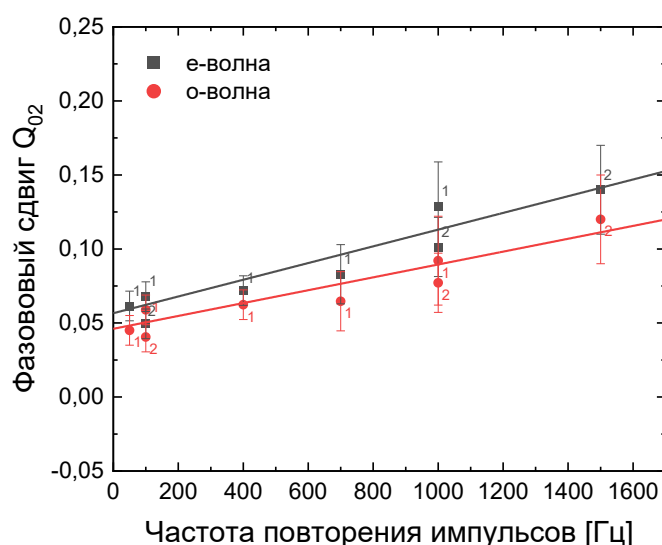


Рисунок 30. Зависимость фазового сдвига от частоты следования импульсов для обыкновенной (красная линия) и необыкновенной (черная линия) волн на пластинах BGGSe1 и BGGSe2.

Таблица 8. Измеренные значения коэффициента двухфотонного поглощения при различной пиковой интенсивности и частоте повторения импульсов для е-волны и о-волны.

Частота следования импульсов [Гц]	Длина пластинки [мм]	Пиковая интенсивность [Вт/см <sup>2</sup> ]	Нелинейный коэффициент поглощения			
			Волна			
			обыкновенная		необыкновенная	
			Q <sub>02</sub>	β [см/ГВт]	Q <sub>02</sub>	β [см/ГВт]
50	2,04	245	0,045	0,9	0,061	1,2
100	2,25	122	0,022	0,8	0,034	1,2
	2,25	185	0,041	0,9	0,049	1,1
	2,25	194	0,039	0,9	0,063	1,4
	2,25	223	0,058	1,1	0,082	1,5
	2,25	244	0,062	1,1	0,095	1,6
	2,04	245	0,059	1,2	0,068	1,4
	2,25	257	0,06	1	0,095	1,5
	2,25	265	0,056	0,9	0,1	1,7
	2,25	327	0,081	1	0,138	1,7
400	2,04	240	0,062	1,3	0,072	1,5
500	2,25	178	0,08	1,8	0,103	2,3
700	2,04	240	0,065	1,3	0,083	1,7
1000	2,04	98,7	0,044	2,2	0,048	2,4
	2,04	168	0,062	1,8	0,089	2,6
	2,04	235	0,092	1,9	0,129	2,7
	2,25	178	0,077	1,8	0,101	2,3
	2,25	223	0,091	1,7	0,148	2,7
	2,25	239	0,102	1,8	0,160	2,8
	2,25	254	0,116	1,9	0,171	2,8
1500	2,25	235	0,12	2,1	0,14	3,2
Расчетное				—		0,46

В диапазоне доступных интенсивностей (ограниченных лучевой стойкостью образцов) нелинейное поглощение у остальных исследуемых кристаллов не наблюдалось, при этом минимальный фазовый сдвиг, который можно задетектировать составил  $Q_{02min} \sim 0,01$ .

## 4.2. Измерение коэффициентов нелинейного преломления

Для измерения коэффициентов нелинейного преломления использовалась методика Z-сканирования с закрытой диафрагмой. Пропускание апертуры  $S$ , определяемое как отношение энергии, прошедшей через апертуру, к полной энергии импульса, составило 0,4. Для измерения применялась автоматизированная система, регистрировавшая мгновенные значения энергии в каждой точке вдоль направления распространения луча. Для повышения достоверности и уменьшения ошибки в каждой точке проводилась серия из пяти измерений с последующим усреднением. Для проверки полученных данных в качестве эталонного образца была выбрана пластинка из поликристаллического селенида цинка (ZnSe), для которого хорошо известны значения  $\gamma$ . В тестируемой пластинке ZnSe двухфотонное поглощение не выявлено, что полностью согласуется с литературными данными при близких длинах волн. На рисунке 31 показана измеренная зависимость нормированного пропускания от положения образца, записанная при частоте повторения лазера 1 кГц и интенсивности излучения в перетяжке (измерено без образца), равной  $392 \text{ МВт/см}^2$ .

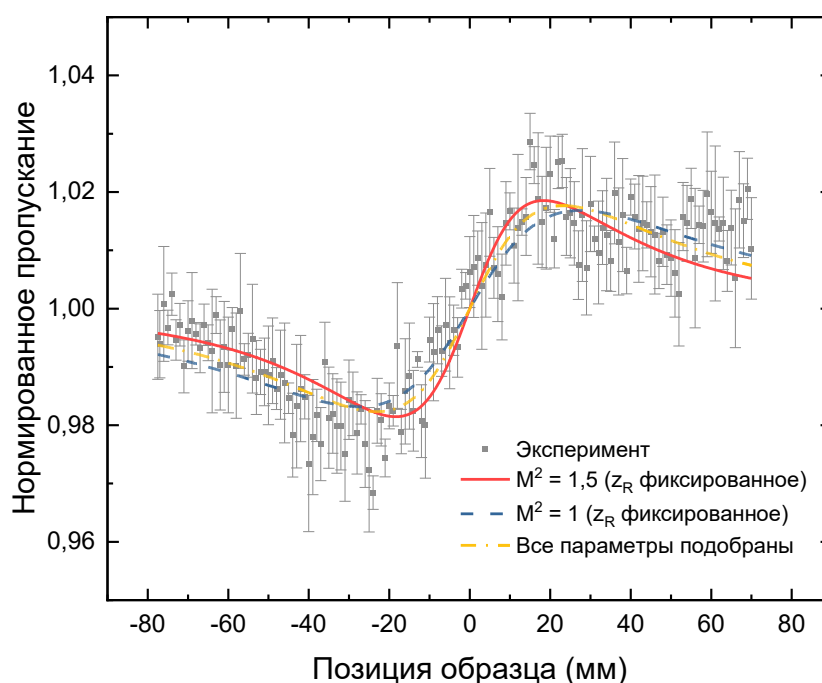


Рисунок 31. Нормированное пропускание тестовой пластинки ZnSe, записанное методом Z-сканирования с закрытой апертурой при частоте повторения лазера 1 кГц и интенсивностью в перетяжке  $392 \text{ МВт/см}^2$ .

Для нахождения аксиального фазового сдвига в фокусе  $\Delta\Phi_0$ , экспериментальные данные были аппроксимированы функцией, описываемой по формуле (33) для нелинейности 3-го порядка ( $N=1$ ), методом наименьших квадратов. Также для нахождения  $\Delta\Phi_0$  можно использовать выражение (35), связывающее разницу нормированного пропускания пика и впадины. По найденному аксиальному фазовому сдвигу и формуле (30) вычисляется коэффициент нелинейного преломления  $\gamma$ . В таблице 9 представлены коэффициенты нелинейного преломления  $\gamma$ , полученные путем аппроксимации МНК  $\gamma(\text{fit})$  и оценкой, полученной из разности амплитуд экстремумов  $\gamma(\Delta T_{\text{П-В}})$ . Стоит отметить, что для интерпретации полученной зависимости мы можем использовать несколько способов. Во-первых, при аппроксимации данных можно использовать значение длины Рэлея  $z_R$ , определенное при измерении каустики луча после прохождения через линзу  $L_1$  с учетом коэффициента расширения пучка  $M^2 = 1,5$  (рис. 26). Также можно оценить длину Рэлея исходя из предположения, что используемый пучок имеет практически гауссово распределение интенсивности в поперечном сечении, то есть задать коэффициент  $M^2$  равным 1, и использовать соответствующее значение  $z_R$ . Другой подход предполагает одновременную оптимизацию всех параметров аппроксимирующей функции МНК для достижения минимального среднеквадратичного отклонения от экспериментальной зависимости. Суммарная погрешность измерений составила  $\sim 10\%$ , где основной вклад дала неопределённость диаметра перетяжки пучка. В таблице 9 показаны полученные значения для  $z_R$ ,  $\Delta\Phi_0$  и  $n_2$ , определенные описанными выше способами. Как видно из таблицы, коэффициент нелинейного преломления  $\gamma$  при частоте следования импульсов 1 кГц и пиковой интенсивностью 392 МВт/см<sup>2</sup>, определенный тремя способами, лежит в диапазоне от  $3,3 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт до  $3,6 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт. Полученные значения согласуются с литературными данными [159,160] в пределах экспериментальной погрешности ( $\pm 10\%$ ). Далее при аппроксимации использовался подход с оптимизацией всех параметров функции МНК.

Таблица 9. Значения соответствующих параметров аппроксимирующей функции, полученные с помощью различных процедур подбора.

	$M^2 = 1,5$	$M^2 = 1$	Все параметры подбраны
$z_R$	21,4 мм (фиксированный)	32 мм (фиксированный)	$26,96 \pm 1,28$
$\Delta\Phi_0$	$0,0913 \pm 0,0034$	$0,083 \pm 0,003$	$0,087 \pm 0,003$
$\gamma(\text{fit})$	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$	$(3,3 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$
$n_2(\text{СГСЭ})$	$(2,1 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ СГСЭ}$	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ СГСЭ}$	$(2 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ СГСЭ}$
$\gamma(\Delta T_{\text{П-В}})$	$4,1 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$	$3,7 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$	$3,9 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$

В тех же условиях было проведено Z-сканирование с закрытой диафрагмой для пластинок бариевых халькогенидов. Из каждой группы данных нормированного пропускания с закрытой апертурой мы обнаружили, что за впадиной следует пик. Это указывает на положительный знак нелинейного показателя преломления, что может быть следствием эффекта самофокусировки. На рисунке 32 показано нормированное пропускание с закрытой апертурой для е-волны и о-волны кристалла BGGSe при частотах повторения импульсов 0,05 кГц, 0,4 кГц, 0,7 кГц и 1 кГц при пиковой интенсивности  $240 \text{ МВт}/\text{см}^2$ . Для повышения читаемости графиков погрешности измерений не отображены. Поскольку кристалл BGGSe обладает нелинейным поглощением, экспериментальные данные с закрытой апертурой аппроксимировались уравнением (34).

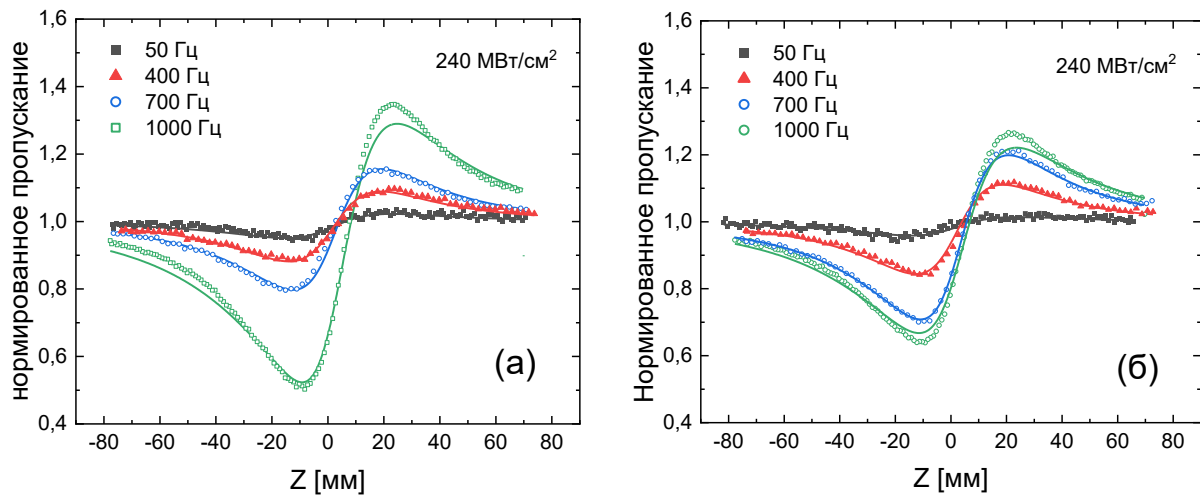


Рисунок 32. Нормированное пропускание Z-сканирования с закрытой апертурой пластины BGGSe на частотах 0,05 кГц, 0,4 кГц, 0,7 кГц и 1 кГц для необыкновенной (а) и обыкновенной волны (б) при пиковой интенсивности 240 МВт/см<sup>2</sup>.

Фазовый сдвиг был определен методом наименьших квадратов путем аппроксимации экспериментальных данных. Полученное значение с учётом погрешности аппроксимации (~5%) подставлялось в уравнение (30) для вычисления коэффициента нелинейного преломления  $\gamma$ . Суммарная погрешность, оцениваемая как квадратичная сумма погрешностей измерения диаметра пучка, энергии падающего излучения и ошибки аппроксимации, составила ~10% для всех исследуемых кристаллов. На рисунке 33 представлена зависимость  $\gamma$  от частоты следования импульсов. Линейное масштабирование коэффициента нелинейного преломления от частоты повторения лазерных импульсов и средней мощности свидетельствует о влиянии эффекта накопления тепла. Температура образца увеличивается как в результате линейного, так и нелинейного поглощения с увеличением средней мощности, что приводит к образованию тепловой линзы. Эта тепловая линза вносит вклад в изменения сигнала детектора в дальнем поле вместе с откликом линзы Керра, который линейно масштабируется с пиковой интенсивностью.

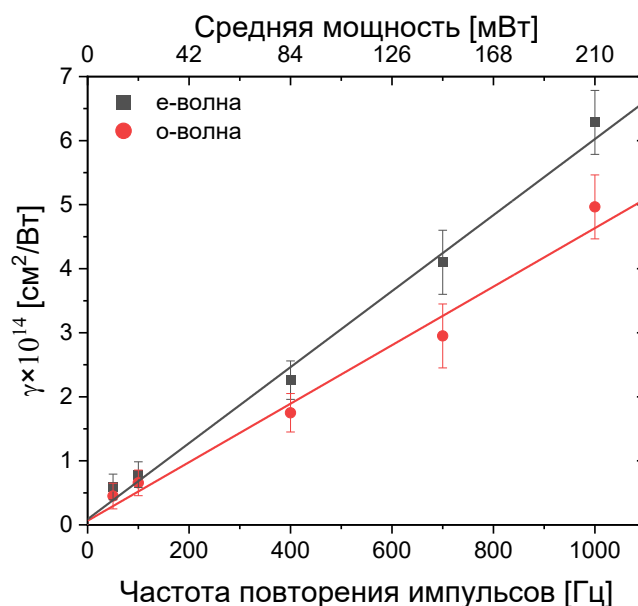


Рисунок 33. Коэффициент нелинейного преломления ( $\gamma$ ) в зависимости от частоты и средней мощности лазерного луча для необыкновенной (черные квадраты) и обыкновенной (красные кружки) волн, полученный при Z-сканировании пластинки BGGSe при пиковой интенсивности  $240 \text{ МВт/см}^2$ .

Эффект термолинзирования зависит от общего количества тепла, переданного образцу, и должен масштабироваться примерно линейно с увеличением средней мощности [161,162]. Тепловой эффект может существенно влиять на показатель преломления материала при высоких частотах повторения импульсов. Эффект накопления тепла проявляется в том случае, когда интервал между импульсами оказывается меньше характерного времени теплопроводности среды. (Формула (42)). Поскольку теплопроводность  $D$  кристалла BGGSe лежит в пределах от  $4,5 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  до  $5,5 \times 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$  [73], а радиус пучка  $\omega$  в эксперименте равнялся  $103,5 \text{ мкм}$ , характерное время теплопроводности составляет  $\tau_{th} \approx \omega^2/D \approx 50 \text{ мс}$ . Таким образом, при частоте следования импульсов выше  $200 \text{ Гц}$  ( $f > 1/\tau_{th}$ ) возникает режим теплового накопления, при котором образец не успевает остыть до начальной температуры между импульсами. В этом случае устанавливается стационарное температурное распределение, приводящее к формированию квазипостоянной тепловой линзы. Это, в свою очередь, влияет на показатель преломления за счёт его температурной зависимости. Напротив, при частоте

повторения ниже 200 Гц ( $f < 1/\tau_{th}$ ) образец успевает охлаждаться между импульсами, и вклад теплового составляющей в изменение показателя преломления становится пренебрежимо малым. В этом режиме наблюдаемый нелинейный отклик можно отнести исключительно к электронному механизму, поскольку тепловая компонента лежит в пределах погрешности измерений. Мы предполагаем, что нелинейности Керровского типа третьего порядка наблюдаются только на частотах ниже 200 Гц и для необыкновенной и обыкновенной волн составляют  $6,8 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$  ( $4,3 \times 10^{-11}$  СГСЭ) и  $5,5 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$  ( $3,4 \times 10^{-11}$  СГСЭ), соответственно, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами по соотношению Крамерса-Кронига (КК) [131]  $4,1 \times 10^{-11}$  СГСЭ и  $2,9 \times 10^{-11}$  СГСЭ. Используя известные механические характеристики кристалла четверного бариевого халькогенита [73] и формулы, представленные в [163,164], был рассчитан вклад электрострикции для о-волны и е-волны, который составил  $6,2 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$  и  $7,5 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$ , соответственно. После получения коэффициента нелинейного поглощения и нелинейного показателя преломления рассчитывали действительную и мнимую часть нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$  используя равенство (38), (39). Нелинейная восприимчивость для необыкновенной волны составила  $\chi_R^{(3)} = 1,2 \times 10^{-11}$  СГСЭ,  $\chi_{Im}^{(3)} = 1,2 \times 10^{-12}$  СГСЭ, а для обыкновенной  $\chi_R^{(3)} = 9 \times 10^{-12}$  СГСЭ,  $\chi_{Im}^{(3)} = 4,4 \times 10^{-14}$  СГСЭ.

На рисунке 34 показана кривая, полученная в результате Z-сканирования пластинки кристалла BGS при частоте повторения 100 Гц и 1 кГц и пиковой интенсивности  $700 \text{ МВт}/\text{см}^2$  и  $392 \text{ МВт}/\text{см}^2$ , соответственно. Путем аппроксимации полученных данных уравнением (33), был вычислен коэффициент нелинейного преломления  $\gamma = 5,8 \pm 0,5 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$  и  $\gamma = 8,5 \pm 0,8 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$  для частот следования 100 Гц и 1 кГц, соответственно. Как и в случае с кристаллом BGGSe видно увеличение нелинейного отклика при увеличении частоты повторения импульсов.

Интересно отметить, что полученные результаты немного расходятся с данными работы [67], где для аналогичного кристалла BGS при увеличении частоты от 100 Гц до 100 кГц не было обнаружено существенных изменений  $\gamma$ . При этом

абсолютное значение  $\gamma$  при 1 кГц в нашем эксперименте хорошо согласуется с результатами, приведенными в [67], полученными при использовании Yb-лазера с длиной волны 1,028 мкм и длительностью импульсов 180 фс ( $7,2 - 8,1 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$ ).

Наблюдаемое расхождение может быть связано с особенностями экспериментальных условий. В частности, при частоте 1 кГц в нашем случае возможно существенное влияние термооптических эффектов, что подтверждается аналогичным поведением кристалла BGGSe. Поэтому при расчетах нелинейной восприимчивости третьего порядка использовалось значение, полученное на частоте следования импульсов 100 Гц  $\chi^{(3)} = 0,8 \times 10^{-12} \text{ СГСЭ}$ .

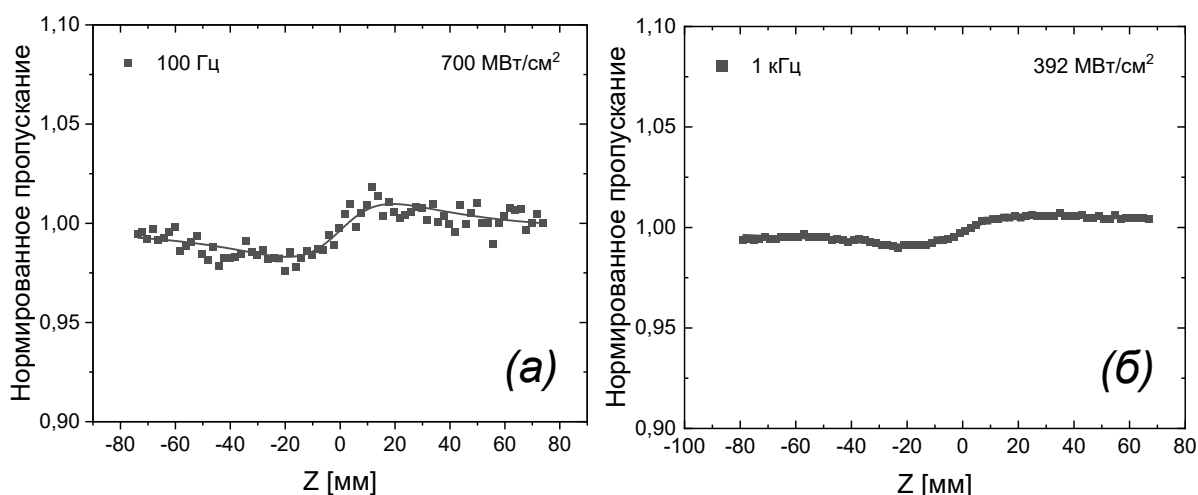


Рисунок 34. Нормированное пропускание Z-сканирования с закрытой апертурой пластинки BGS на частоте (а) 100 Гц при пиковой интенсивности  $700 \text{ МВт}/\text{см}^2$  (б) 1 кГц при пиковой интенсивности  $392 \text{ МВт}/\text{см}^2$ .

На рисунке 35 показаны результаты Z-сканирования, полученные для BGGSe при частоте повторения 0,1 кГц и 1 кГц и пиковой интенсивности  $700 \text{ МВт}/\text{см}^2$ . Коэффициент нелинейного преломления для 0,1 кГц и 1 кГц составил  $\gamma = 7,8 \pm 0,7 \times 10^{-15} \text{ см}^2/\text{Вт}$  и  $\gamma = 3,2 \pm 0,3 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{Вт}$ , соответственно. Нелинейная восприимчивость третьего порядка частоте 100 Гц составила  $\chi^{(3)} = 1,05 \times 10^{-12} \text{ СГСЭ}$ .

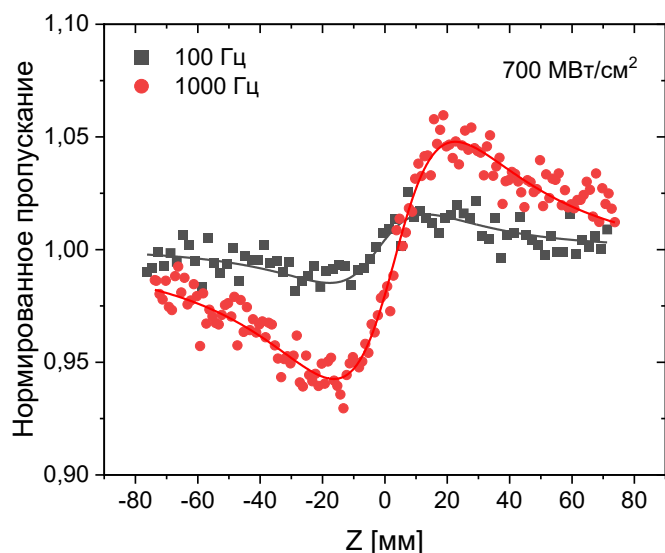


Рисунок 35. Нормированное пропускание Z-сканирования с закрытой апертурой пластинки BGGs на частотах 0,1 кГц и 1 кГц при пиковой интенсивности 700 МВт/см<sup>2</sup>.

На рисунке 36 показана измеренная зависимость нормированного пропускания от положения пластинки B2GGS, записанная при частоте повторения лазера 0,1 кГц и 1 кГц и пиковой интенсивности (измерено без образца), равной 700 МВт/см<sup>2</sup>. Коэффициент нелинейного преломления  $\gamma$  составил  $1,14 \pm 0,1 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт и  $1,8 \pm 0,1 \times 10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт, соответственно. Нелинейная восприимчивость на частоте 100 Гц составила  $\chi^{(3)} = 1,55 \times 10^{-12}$  СГСЭ.

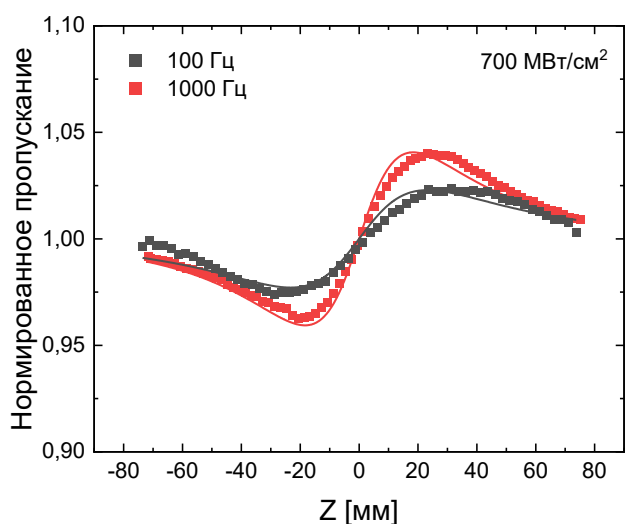


Рисунок 36. Нормированное пропускание пластинки B2GGS, записанное методом Z-сканирования с закрытой апертурой при частоте повторения лазера 0,1 кГц и 1 кГц и пиковой интенсивности 700 МВт/см<sup>2</sup>.

На рисунке 37 показаны результаты Z-сканирования, полученные для кристалла BGSe для двух ортогональных поляризаций лазера при частоте повторения 0,1 кГц и 1 кГц и пиковой интенсивности 245 МВт/см<sup>2</sup>. Из графиков видно, что разница между пиком и впадиной увеличивается при увеличении частоты повторения импульсов. Коэффициент нелинейного преломления необыкновенной волны для 0,1 кГц и 1 кГц составил  $\gamma=1,8\pm0,2\times10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт и  $\gamma=2,4\pm0,2\times10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт, соответственно. Для обыкновенной волны при частоте следования импульсов 0,1 кГц и 1 кГц составил  $\gamma=1,6\pm0,2\times10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт и  $\gamma=2,9\pm0,2\times10^{-14}$  см<sup>2</sup>/Вт, соответственно.

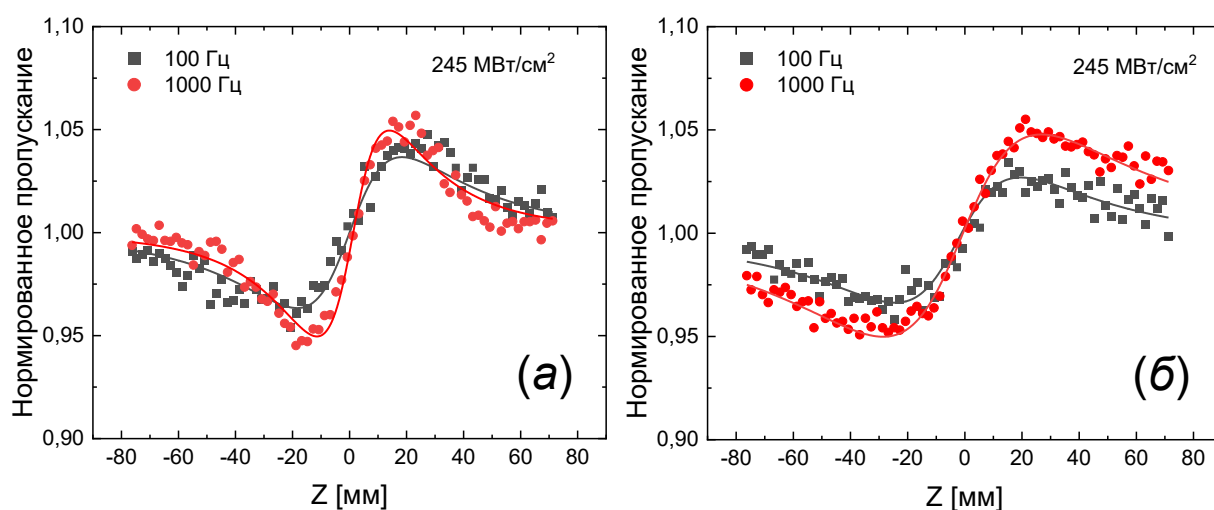


Рисунок 37. Нормированное пропускание Z-сканирования с закрытой апертурой пластинки BGSe на частотах 0,1, 1 кГц для необыкновенной (а) и обыкновенной волны (б) при пиковой интенсивности 245 МВт/см<sup>2</sup>.

Нелинейная восприимчивость для необыкновенной волны составила  $\chi^{(3)}=2,9\times10^{-12}$  СГСЭ, а для обыкновенной  $\chi^{(3)}=2,5\times10^{-12}$  СГСЭ

### 4.3. Измерение параметров тепловой линзы

Как уже говорилось выше, эффект накопления тепла возникает при частоте следования импульсов выше 200 Гц и разделение влияния тепловой и керровской нелинейностей становится невозможным. Для измерения теплового вклада нелинейного показателя преломления использовался непрерывный Nd: YAG лазер. Время экспозиции Z-скана составляло ~2 мин, что значительно превышало

характерное время теплопроводности. Измеренную мощность нормировали на мощность, измеренную в отсутствии образца. Экспериментально измеренное нормированное пропускание образца BGGSe в установившемся режиме для обыкновенной и необыкновенной волн при средней мощности 150 мВт и 210 мВт показано на рисунке 38.

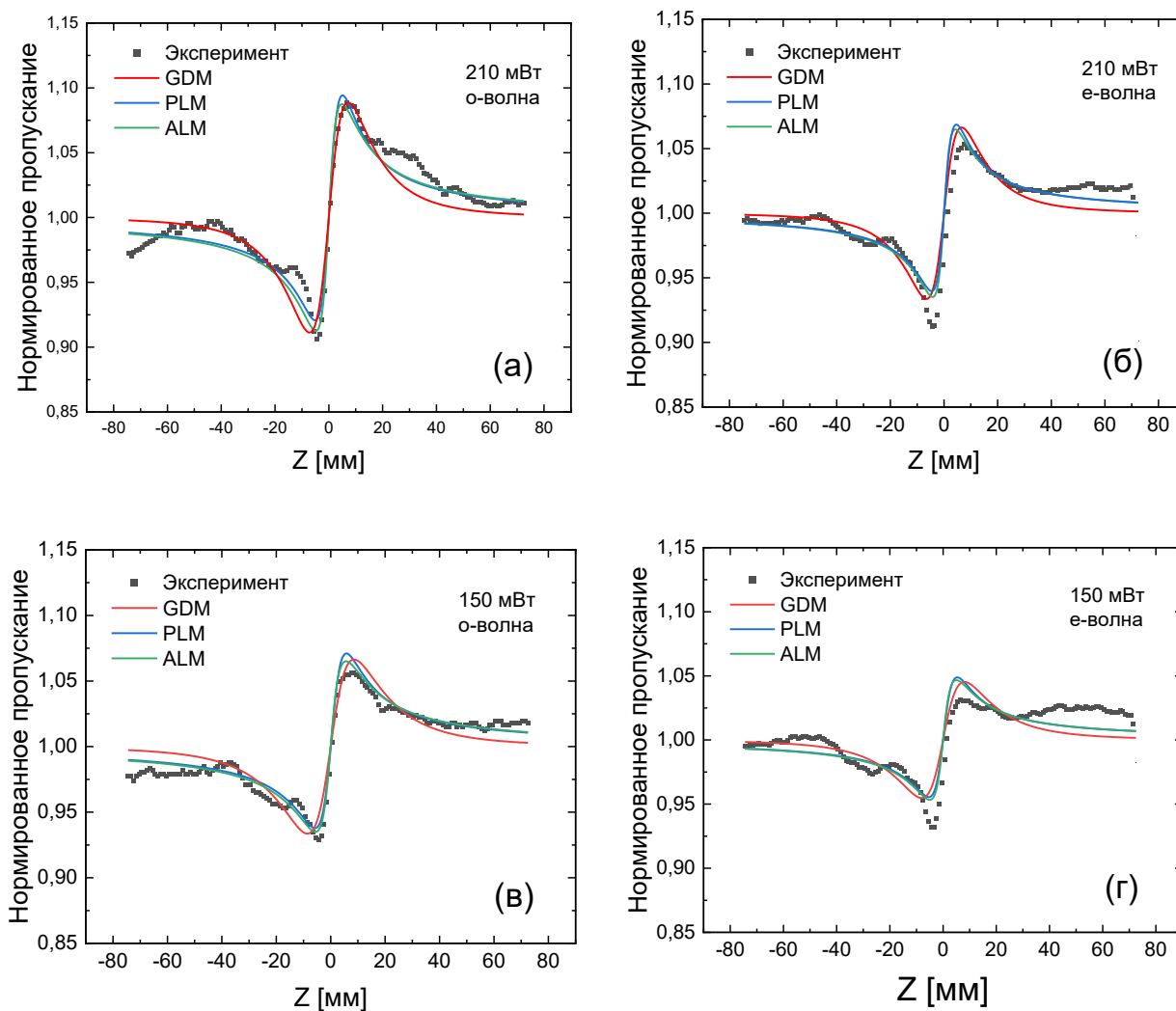


Рисунок 38. Типичные результаты Z-сканирования с различной поляризацией и средней мощностью. Красная кривая соответствует аппроксимации с помощью уравнения (33), синяя кривая соответствует аппроксимации с помощью модели параболической линзы (Формула (45)), а зеленая с помощью абберационной линзы [Формула (46)]. (а) о-волна 210 мВт; (б) е-волна 210 мВт; (в) о-волна 150 мВт; (г) е-волна 150 мВт.

Экспериментальные кривые были аппроксимированы по методу разложения Гаусса (Формула (33)), с помощью модели параболической линзы (Формула (45))

и абберационной линзы [Формула (46)]. Результаты подгонки различных моделей к позиционно-зависимым данным для необыкновенных и обыкновенных волн представлены в таблице 10. Суммарная погрешность, оцениваемая как квадратичная сумма погрешностей измерения диаметра пучка, энергии падающего излучения и ошибки аппроксимации, составила  $\sim 15\%$ . В таблице также показан коэффициент нелинейного термического преломления, рассчитанный по формуле (47). Важно заметить, что определяемые значения осевых фазовых сдвигов и нелинейного показателя термического преломления  $n_{2T}$  зависят от используемой модели. Для пересчета фазового сдвига  $\Delta\Phi_0$ , полученного с помощью GDM в  $\theta$  используется формула  $\theta_{GDM} = 0.203(1 - S)^{0.25}\Delta\Phi_0$ . Коэффициент  $n_{2T}$  теоретически можно оценить из уравнения [165]:

$$n_{2T} = \frac{\alpha\xi\omega^2}{4K_T} \frac{\partial s}{\partial t}. \quad (49)$$

Используя известные теплофизические параметры из таблицы 2 и термооптические дисперсионные коэффициенты кристалла BGGSe [166] можно рассчитать коэффициент  $n_{2T}$ . Для обыкновенной и необыкновенной волн при радиусе пучка 53,5 мкм и коэффициента линейного поглощения  $a=0,028 \text{ см}^{-1}$  он составит  $2,5 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{Вт}$  и  $2,16 \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{Вт}$ . Полученные значения находятся в пределах погрешности экспериментальных данных, показанных в таблице 10.

В таблице 10 столбец «модифицированная параболическая линза» содержит значения  $\theta$  и  $z_R$  пропорциональные данным, полученным путем аппроксимации моделью параболической линзы. Исходное значение  $\theta$  было разделено на  $\tan^{-1}(1/\sqrt{3})$ , а  $z_R$  на  $\sqrt{3}$ , как было предложено в работе [139]. Хотя модель параболической линзы соответствует данным так же, как и модель абберационной, параметры, определенные с помощью первой модели, сильно расходятся с параметрами, измеренными независимо или рассчитанными на основе физических констант в соответствии с определениями, данными в теории. Однако умножение на соответствующий коэффициент корректирует результаты параболической линзы. Все модели дают близкие результаты  $n_{2T}$  к теоретически оцененным, однако метод

разложения по Гауссу дает наиболее близкие значения  $z_R$  к экспериментально измеренным с помощью метода ножа-Фуко.

Таблица 10. Измеренные значения фазового сдвига  $\theta$ , рэлеевской длины, нелинейного теплового показателя преломления  $n_{2T}$  для обыкновенной и необыкновенной волны из различных моделей.

Волна	Средняя мощность, мВт	Переменные	Модели				Расчетные значения
			GDM	PLM	ALM	Модифицированная PLM	
Необыкновенная	210	$\theta$	0,12	0,064	0,12	0,12	0,121
		$z_R$ (мм)	7,63	4,6	2,44	2,59	7,9
		$n_{2T} \times 10^9$ (см <sup>2</sup> /Вт)	2,13	1,14	2,14	2,2	2,16
	150	$\theta$	0,08	0,05	0,09	0,096	0,0864
		$z_R$ (мм)	9,38	5,36	2,89	3,1	7,9
		$n_{2T} \times 10^9$ (см <sup>2</sup> /Вт)	1,96	1,25	2,3	2,4	2,16
Обыкновенная	210	$\theta$	0,156	0,086	0,17	0,165	0,14
		$z_R$ (мм)	8,63	5,1	2,8	2,94	7,9
		$n_{2T} \times 10^9$ (см <sup>2</sup> /Вт)	2,78	1,53	3,03	2,95	2,5
	150	$\theta$	0,117	0,066	0,124	0,128	0,1
		$z_r$ (мм)	9,95	5,8	3,25	3,33	7,9
		$n_{th} \times 10^9$ (см <sup>2</sup> /Вт)	2,92	1,65	3,1	3,2	2,5

#### 4.4. Теоретические расчеты нелинейного преломления и нелинейного поглощения

Измеренные значения нелинейного поглощения и нелинейного преломления сравниваются с теоретическими значениями, полученными из двухпараболической модели зон, основанной на соотношении Крамерса-Кронига (КК), подробно описанной в главе 2.3.1.

Существует множество экспериментальных и теоретических работ по определению коэффициента двухфотонного поглощения в полупроводниковых и кристаллических материалах. Теоретические расчеты Вейлера [131,156] в рамках четырехзонной модели с учетом возмущений второго порядка дает значение константы, не зависящей от материала  $K_2$ , равное 1940 эВ·см/ГВт. Следует отметить,

что данный результат получен в приближении параболических энергетических зон и не учитывает эффекты кулоновского взаимодействия между носителями заряда. Из анализа доступных источников видно, что лучшее соответствие с экспериментальными данными достигается при использовании уравнения (12) с коэффициентом  $K_2$ , равным  $3100 \text{ эВ}\cdot\text{см}/\text{ГВт}$ , которое и было принято для построения теоретической кривой в настоящем исследовании.

На рисунке 39 представлена зависимость величины  $\alpha_2 n_0^2 / (K \sqrt{E_p} F_2)$  от ширины запрещенной зоны  $E_g$  на логарифмическом масштабе. Красными звездочками на графике показаны измеренные значения двухфотонного поглощения для кристалла BGGSe. Для сравнения на графике также представлены экспериментальные данные для различных материалов из литературных источников [49,125]. Черная сплошная линия соответствует теоретической кривой с коэффициентом  $K_2=3100 \text{ эВ}\cdot\text{см}/\text{ГВт}$ . Данные, представленные на рисунке 39, были перенесены на рисунок 40 для отображения зависимости коэффициента двухфотонного поглощения от отношения энергии падающих фотонов к ширине запрещенной зоны, выраженного как  $2\hbar\omega/E_g$ .

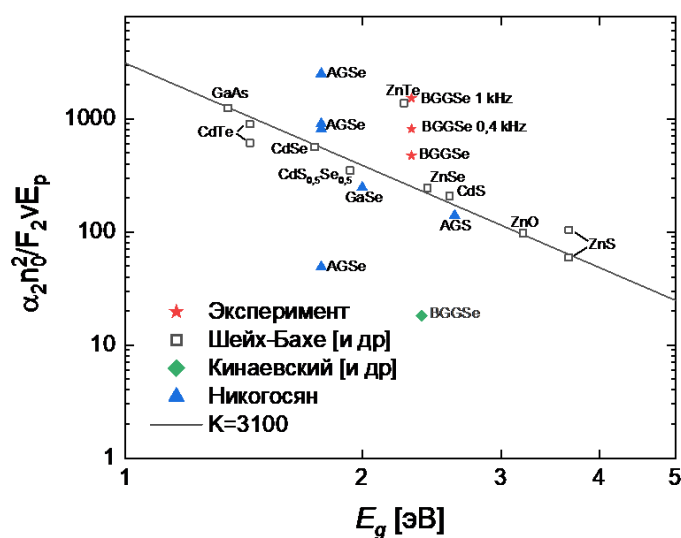


Рисунок 39. Логарифмический график масштабированного коэффициента 2ФП в зависимости от энергии запрещенной зоны, предполагающий параболическую зонную структуру. Сплошная линия представляет собой аппроксимацию данных методом наименьших квадратов с  $K_2=3100 \text{ эВ}\cdot\text{см}/\text{ГВт}$ .

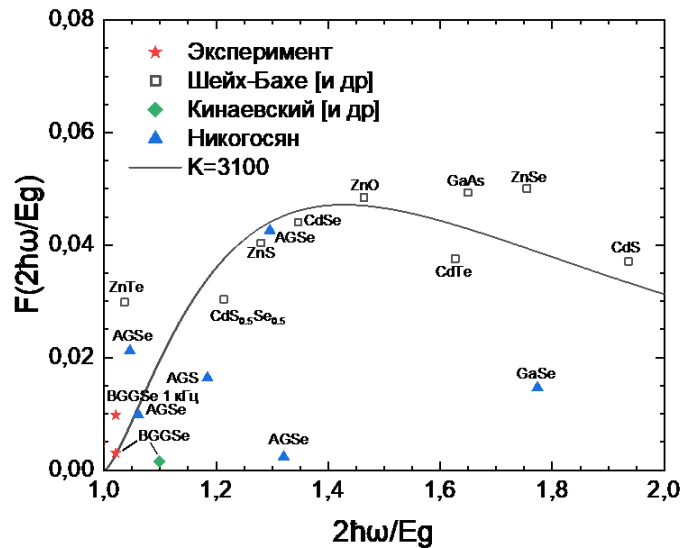


Рисунок 40. Зависимость функции  $F_2$  отношения энергии падающих фотонов к ширине запрещённой зоны при  $K=3100$  эВ·см/ГВт в уравнении (12).

В формуле (15) показано, что нелинейный показатель преломления  $\gamma$  должен изменяться пропорционально  $E_g^{-4}$ . Объединяя уравнение (7) и (15) получаем выражение:

$$n_2(\text{СГСЭ}) = K' \frac{\sqrt{E_p}}{n_0 E_g^4} G_2(\hbar\omega / E_g),$$

где коэффициент  $K'$  выражается через  $K_2$  следующим соотношением:

$$K' = \frac{\hbar c^2}{40\pi} K_2.$$

Используя значение  $K_2$ , полученное для двухфотонного поглощения в полупроводниках (3100 эВ·см/ГВт), постоянная  $K'$  равна  $1,50 \times 10^{-8}$ , когда  $E_g$  и  $E_p$  выражены в [эВ]. Если использовать теоретическое значение  $K_2$  (1940 эВ·см/ГВт),  $K'$  будет равно  $0,94 \times 10^{-8}$ . Для материалов с большой шириной запрещенной зоны хорошее соответствие данным  $n_2$  может быть достигнуто путем использования меньшего значения константы  $K'=0,86 \times 10^{-8}$ , как указано пунктирной линией [131]. Графическое сравнение дисперсионной функции  $G_2(\hbar\omega/E_g)$  с измеренными значениями  $n_2$  показано на рисунке 41.

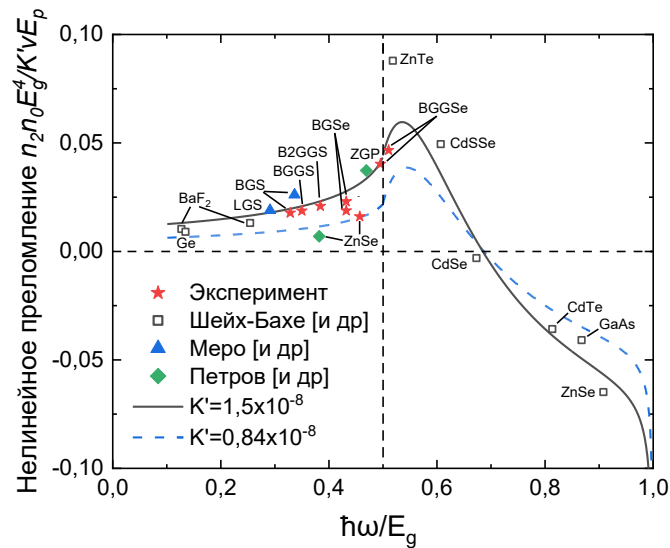


Рисунок 41. Дисперсия нелинейного показателя преломления  $n_2$ . Данные для  $n_2$  масштабируются как  $n_2 n_0 E_g^4 / K' \sqrt{E_p}$ . Сплошная линия — функция  $G(h\nu/E_g)$  двухзонной модели полупроводника с использованием данных 2ФП для подгонки к константе  $K'$ .

Красными звёздочками на графике представлены результаты настоящей работы. Для сравнения на том же графике также приведены данные для полупроводников, полученные методом  $Z$ -сканирования с пикосекундными источниками при длинах волн 1,06 мкм и 0,53 мкм [131] (черные пустые квадраты), синие треугольники соответствуют данным из [67,68], а зеленые ромбы указывают на значения, полученные в работе [167].

Для более наглядной зависимости нелинейного показателя преломления от ширины запрещенной зоны данные рисунка 41 перенесены на рисунок 42. Сплошная линия — это функция  $E_g^{-4}$ , которая на логарифмической диаграмме отображается как прямая. Анализ представленных графиков демонстрирует соответствие между экспериментально измеренными в данной работе значениями нелинейного показателя преломления и теоретической кривой, рассчитанной по формуле (15). Среднее отклонение измеренных значений составило  $\approx 10\%$  от теоретических. Видно, что значения, полученные Мерио и соавт. [67,68] для кристалла BGS, лежат несколько выше теоретической кривой, тогда как наши измерения при 100 Гц практически совпадают с предсказанной моделью. В таблице 11 показаны измеренные значения  $n_2$  для бариевых халькогенидов и теоретические ожидаемые значения.

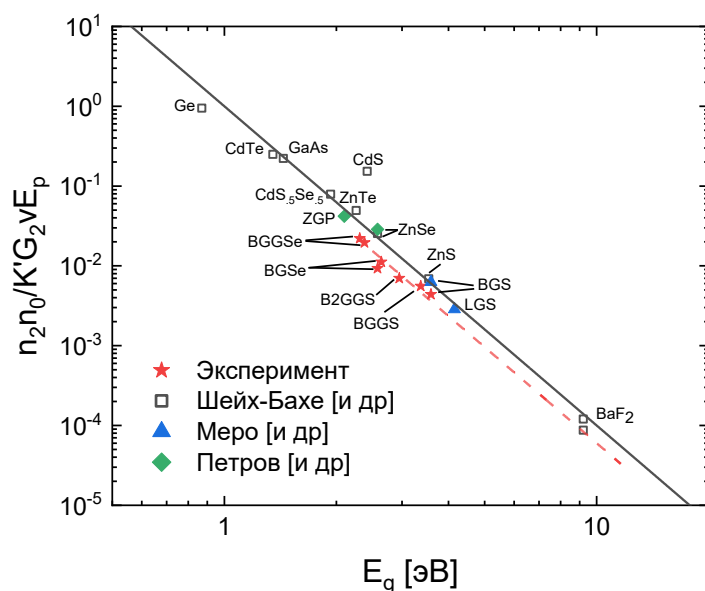


Рисунок 42. Логарифмический график, показывающий ожидаемую зависимость  $n_2$  от  $E_g^{-4}$ . Точки данных идентичны точкам на рис. 41, но теперь масштабируются с помощью дисперсионной функции  $G(\hbar\omega/E_g)$ . Сплошная линия — это функция  $E_g^{-4}$ . Пунктирная линия указывает на соответствие широкозонным материалам, которые также имеют зависимость  $E_g^{-4}$ .

#### 4.5. Выводы по главе IV

Была проведена серия экспериментов с использованием методики Z-сканирования с открытой и закрытой апертурой. Нелинейное поглощение на длине волны 1,053 мкм было обнаружено только для кристалла BGGSe. Анализ показал, что наблюдаемый фазовый сдвиг для обеих поляризаций обусловлен двухфотонным поглощением. Несмотря на то что энергия фотона для обыкновенной волны попадает в диапазон  $E_g/3 < \hbar\omega < E_g/2$ , мы полагаем, что различия, наблюдаемые между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами, могут быть частично обусловлены неточностями измерения ширины запрещенной зоны кристалла.

Показано, что коэффициент двухфотонного поглощения линейно увеличивается с увеличением пиковой интенсивности. Используя линейную аппроксимацию, были определены коэффициенты двухфотонного поглощения для о-волны и е-волны при частоте повторения импульсов 0,1 кГц и пиковой интенсивности 50 МВт/см<sup>2</sup>, они составили 0,03 см/ГВт и 0,85 см/ГВт, соответственно. Было

обнаружено, что коэффициент двухфотонного поглощения сильно зависит от частоты следования импульсов. Мы связываем этот эффект с тепловым фазовым сдвигом, вызванным локальным нагревом.

С помощью  $Z$ -сканирования с закрытой диафрагмой были измерены нелинейные показатели преломления кристаллов бариевых халькогенидов. Было отмечено, что нелинейная рефракция в значительной степени зависит от частоты повторения импульсов. На примере кристалла BGGSe показано, что для корректного определения электронной составляющей изменения показателя преломления необходимо, чтобы время между импульсами было больше, чем характерное время температуропроводности. Поэтому нелинейный показатель преломления в таблице 11 указывается только для частоты следования импульсов 100 Гц. Также влияние теплового вклада может быть существенным и для одиночных импульсов при большом линейном поглощении в материале для импульсов длительностью более пикосекунд. Используя уравнение из работы [168], были рассчитаны критические значения коэффициента поглощения  $\alpha_0$ , при которых вклад в измерения  $Z$ -сканирования теплового эффекта равен вкладу эффекта Керра. Полученные значения на порядок превышают коэффициент поглощения исследуемых кристаллов, поэтому мы полагаем, что основной вклад в наши измерения нелинейного показателя преломления вносит электронный отклик. Проведенные исследования нелинейно-оптических свойств пластинок BGS и ZnSe показали, что использование наносекундного лазерного источника позволяет получать достоверные данные об электронной составляющей нелинейного отклика, однако необходимо учитывать вклад тепловых и электрострикционных эффектов. Измеренные данные на частоте 0,1 кГц хорошо согласуются с теоретическими значениями, полученными с использованием соотношения Крамерса-Кронига. На основе полученных нелинейных показателей преломления также были оценены критические мощности для возникновения самофокусировки по формуле (8). Полученные результаты демонстрируют перспективность применения наносекундных источников излучения для исследования нелинейных характеристик материалов при учете сопутствующих эффектов и проведения контрольных измерений с эталонными образцами.

Таблица 11. Экспериментально измеренный и теоретически предсказанный нелинейный показатель преломления бариевых халькогенидов, а также параметры, использованные в расчетах.

Материал	Поляризация	$E_g$ (эВ)	$\alpha_0$ см <sup>-1</sup>	$\gamma \times 10^{-14}$ см <sup>2</sup> /Вт	$n_2(\text{эксперимент}) \times 10^{-11}$ (СГСЭ)	$n_2(\text{расчетное}) \times 10^{-11}$ (СГСЭ)	$P_{кр}$ кВт
BGGSe ( $\theta=30^\circ$ , $\phi=30^\circ$ )	О	2,38	0,03	5,5	3,4	2,9	11,6
	Е	2,31		6,5	4,3	4,1	9,1
BGSe ( $\theta=46.46^\circ$ , $\phi=0^\circ$ )	О	2,73	0,18	1,6	0,96	1,1	40,7
	Е	2,73		1,8	1,10	1,1	35,8
B2GGS	—	2,95	0,06	1,14	0,6	0,8	55,9
BGGS	—	3,37	0,01	0,78	0,43	0,4	89,7
BGS	—	3,59	0,01	0,58	0,32	0,29	122

## Заключение

В данной диссертационной работе были исследованы пороги пробоя и нелинейно-оптические свойства кристаллов бариевых халькогенидов. В ходе исследования были получены следующие выводы:

- Порог лучевой стойкости кристаллов BGSe, BGS, BGGs, BGGSe и B2GGs для излучения с длиной волны 1 мкм и длительностью импульсов 5,1 нс при частоте повторения импульсов 100 Гц составил 2,34 Дж/см<sup>2</sup> (459 МВт/см<sup>2</sup>); 7,4 Дж/см<sup>2</sup> (1,45 ГВт/см<sup>2</sup>); 7 Дж/см<sup>2</sup> (1,4 ГВт/см<sup>2</sup>); 3,66 Дж/см<sup>2</sup> (717 МВт/см<sup>2</sup>); 7 Дж/см<sup>2</sup> (1,4 ГВт/см<sup>2</sup>), соответственно. Порог пробоя нелинейных кристаллов сульфидов бария превышает порог пробоя их селеносодержащих аналогов более чем в 2 раза при схожих параметрах излучения.

- Порог пробоя для импульсов с длительностью 13 нс на длине волны 2,091 мкм при частоте повторения импульсов 2 кГц для кристаллов BGSe и BGGSe составил 4,5 Дж/см<sup>2</sup> (346 МВт/см<sup>2</sup>); 6,1 Дж/см<sup>2</sup> (470 МВт/см<sup>2</sup>). А при увеличении частоты до 10 кГц порог пробоя уменьшался почти в 2 и 2,5 раза, соответственно. Порог пробоя серосодержащих кристаллов BGS и B2GGs для импульсов с длительностью 4 нс на длине волны 2,128 мкм и частоте повторения 1 кГц составил 5,8 Дж/см<sup>2</sup> (1,45 ГВт/см<sup>2</sup>) и 6,4 Дж/см<sup>2</sup> (1,6 ГВт/см<sup>2</sup>). Полученные данные демонстрируют существенное влияние частоты повторения импульсов на оптическую прочность материалов, что связано с эффектом накопления тепла. После нормировки на единую длительность импульсов установлено, что серосодержащие кристаллы обладают в 1,8 раз более высоким порогом пробоя по сравнению с кристаллом BGGSe и более чем в 2 раза по сравнению с кристаллом BGSe.

- Двухфотонное поглощение наблюдалось только в кристалле BGGSe. Показано, что коэффициент двухфотонного поглощения для кристалла BGGSe линейно увеличивается с увеличением пиковой интенсивности. Используя линейную аппроксимацию, были определены коэффициенты двухфотонного поглощения для о-волны и е-волны при частоте повторения импульсов 0,1 кГц и пиковой интенсивности 50 МВт/см<sup>2</sup>, они составили 0,03 см/ГВт и 0,85 см/ГВт, соответственно.

- С помощью непрерывного Nd: YAG лазера было проведено измерение теплового нелинейного показателя преломления BGGSe кристалла. На основе известных теплофизических и термооптических дисперсионных коэффициентов кристалла BGGSe был рассчитан теоретический коэффициент нелинейного термического преломления  $n_{2T}$ . Расхождение между экспериментально полученными значениями и расчетными составило не более 20%, что свидетельствует о достоверности экспериментальных результатов.

- С помощью Z-сканирования с закрытой диафрагмой были измерены нелинейные показатели преломления кристаллов бариевых халькогенидов. Измеренные данные на частоте 0,1 кГц показали в среднем  $\sim 10\%$  отклонения от теоретических значений, полученных с использованием модели Шейха-Бахе. Проведенные исследования нелинейно-оптических свойств показали, что использование наносекундного лазерного источника позволяет получать достоверные данные об электронной составляющей нелинейного отклика, однако необходимо учитывать вклад тепловых и электрострикционных эффектов.

- На основе измеренного значения нелинейного показателя преломления была рассчитана критическая пиковая мощность самофокусировки и нелинейная восприимчивость 3-го порядка для бариевых халькогенидов.

## Публикации автора по теме диссертации

### Публикации, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Kostyukova N. Y., Boyko A. A., **Erushin E. Y.**, Kostyukov A. I., Badikov V. V., Badikov D. V., and Kolker D. B., Laser-induced damage threshold of BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> and BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> nonlinear crystals at 1.053 μm // J. Opt. Soc. Am. B. – 2019. – Vol. 36. – PP. 2260-2265.
2. Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Eranov I.D., Antipov O.L., Kolker D.B., Kostyukov A.I., **Erushin E.Y.**, Miroshnichenko I.B., Badikov D.V., Badikov V.V. Laser-induced damage threshold of the nonlinear crystals BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> and BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> at 2091 nm in the nanosecond regime // J. Opt. Soc. Am. B. – 2020. – Vol. 37, Issue 9. – P. 2655-2659.
3. Бойко А.А., Костюкова Н.Ю., **Ерушин Е.Ю.**, Мирошниченко И.Б., Колкер Д.Б. Выбор оптимальных условий фазового синхронизма для полупроводниковых нелинейных кристаллов при каскадной накачке в области 2 мкм // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64. № 8 (765). – С. 126-130.
4. Kostyukova N., **Erushin E.**, Boyko A., Shevyrdyaeva G., Badikov D. Barium Chalcogenide Crystals: A Review // Photonics. – 2024. – Vol. 11, Issue 3. – P. 281.
5. **Erushin E.**, Kostyukova N., Boyko A., Loginova A., Safaraliev G., Shevyrdyaeva G., Badikov D. Ba<sub>2</sub>Ga<sub>8</sub>GeS<sub>16</sub>: New nonlinear optical crystals with high laser-induced damage threshold for parametric down-conversion in mid-IR // Appl. Phys. B. – 2024. – Vol. 130. – P. 10.
6. **Erushin E.Yu.**, Kostyukova N.Yu., Boyko A.A., Miroshnichenko I.B., Verbovaty D.M., Kiryakova A.Yu., Investigation of the nonlinear refractive index of polycrystalline zinc selenide by single-beam Z-Scan // Instruments and Experimental Techniques – 2024 – Vol. 67, Issue 2. – P. 298–302.
7. **Erushin E.Y.**, Boyko A.A., Shevyrdyaeva G.S., Badikov D.V., Kostyukova N.Y. Measurement of nonlinear refraction and absorption coefficient in BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> crystal // Optical Materials. – 2024. – Vol. 154, Issue. – P. 115745.

8. **Erushin E.Y.**, Boyko A.A., Shevyrdyaeva G.S., Badikov D.V., Kostyukova N.Y. Nonlinear absorption and refraction study of barium chalcogenide crystals // *Optical Materials*. – 2024. – Vol. 157, part 2. – P. 116275.
9. **Erushin E.**, Badikov D., Kostyukov A., Boyko A., Shevyrdyaeva G., Safaraliev G. and Kostyukova N. Laser-induced damage threshold of sulfur-containing crystals of barium chalcogenides // *Appl. Phys. B*. – 2025. – Vol. 131, Issue 1. – P. 11.

#### **Публикации в сборниках международных и российских конференций:**

1. **Ерушин Е. Ю.**, Малахов Д. А., Костюкова Н. Ю., Бойко А.А., Колкер Д.Б. Модельные исследования перестроенных характеристик параметрических генераторов света на основе нового нелинейного кристалла - четверного бариевого халькогенида // Сборник трудов XIV Международной научно-технической конференции Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП - 2018 Новосибирск, 2018. – С. 30-35.
2. Kostyukova N., Boyko A., **Erushin E.**, Malakhov D., Kolker D. Frequency down-conversion of solid-state laser sources in barium chalcogenide nonlinear crystals // *The VIII International Symposium Modern problems of laser physics*. Novosibirsk, 2018. – P. 145-146.
3. **Erushin E.** Study of a novel nonlinear crystal - quaternary barium chalcogenide // *Youth Contributions to the Breakthroughs into the Future: Труды всероссийской научно-практической конференции студентов бакалавриата, магистрантов и аспирантов магистрантов*, Новосибирск, 2019. – С. 87-90.
4. **Ерушин Е. Ю.** Исследование лучевой стойкости кристалла BGGSe // *Материалы 57-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2019. Фотоника и квантовые оптические технологии*, Новосибирск, 2019. – С. 15.
5. Kostyukova N. Yu., Boyko A. A., **Erushin E. Yu.**, Kolker Dmitry B., Antipov O. L., Eranov I. D., Isaenko L. I., Badikov D. V. and Badikov V. V. Comparative Analysis of Optical Damage in Advanced Barium Chalcogenides Nonlinear Crystals at 1- $\mu\text{m}$  and 2- $\mu\text{m}$  // *CLEO/Europe-EQEC Conference*, 23-27 June, Munich 2019.

6. Kostyukova N. Y., Boyko A. A., Eranov I. D., Kolker D.B., Antipov O.L., **Erushin E.Y.**, Kostyukov A.I., Badikov D.V., Badikov V.V. Laser-Induced Damage Threshold of Barium Chalcogenides Crystals at 2091 nm // International Conference on Laser Optics, St. Petersburg, 2020. – P. 9285495.
7. **Ерушин Е. Ю.**, Костюкова Н. Ю., Бойко А. А., Колкер Д.Б., Бадиков Д.В., Бадиков В.В. Измерение нелинейно-оптических свойств кристалла бариевого халькогенида // Материалы XVIII молодежной конференции с международным участием по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 2021. – С. 57.
8. **Ерушин Е. Ю.**, Костюкова Н. Ю., Грибачева Ю. С. [и др.] Исследование нелинейно-оптических характеристик кристалла  $BaGa_2GeSe_6$  // Сборник тезисы докладов международной конференции Физика.СПб, Санкт-Петербург, 2021. – С. 239-241.
9. Kostyukova N. Y., **Erushin E. Y.**, Boyko A. A., Kolker D.B., Badikov D.V., Badikov V.V. Investigation of the nonlinear refraction of a barium chalcogenide crystal // The IX International Symposium technical digest Modern problems of laser physics - MPLP-2021, Novosibirsk, 2021. – P. 106.
10. **Ерушин Е. Ю.**, Костюкова Н. Ю., Бойко А. А., Баранова Е.В., Вербоватый Д.М., Бадиков Д.В. Исследование лучевой стойкости серосодержащих кристаллов бариевых халькогенидов // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 2023. – С. 85.
11. **Ерушин Е. Ю.**, Костюкова Н. Ю., Бойко А. А., Баранова Е.В., Вербоватый Д.М., Бадиков Д.В. Исследование порога лучевой стойкости нового кристалла  $Ba_2Ga_8GeS_{16}$  // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, Иркутск, 2023. – С. 84.
12. Kostyukova N. Y., **Erushin E. Y.**, Boyko A. A., Kostyukov A.I., Kiryakova A., Badikov D.V. Nonlinear absorption and refraction study of quaternary barium chalcogenide  $BaGa_2GeSe_6$  crystal at 1053 nm in nanosecond regime // The 30th International Conference on Advanced Laser Technologies – ALT 2023, Samara, 2023. – P. LS-O-9.
13. **Ерушин Е.Ю.**, Костюкова Н.Ю., Бойко А.А., Шевырдяева Г.С., Бадиков Д.В. Исследование нелинейного показателя преломления бариевых халькогенидов //

Материалы и технологии фотоники, электроники и нелинейной оптики – МТФ 2024, Томск, 2024. – С. 8.

14. **Ерушин Е. Ю.**, Костюкова Н. Ю., Бойко А. А., Шевырдяева Г. С., Бадиков Д.В. Эффекты термолинзирования и нелинейный показатель преломления кристалла  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$  // Нелинейная фотоника: материалы VIII Международной школы молодых ученых– Новосибирск, 2024. – С. 22-231.

## Список литературы

1. Rothman L.S., Gordon I.E., Babikov Y. et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. – 2013. – Т. 130. – С. 4–50.
2. Harren F.J.M., Mandon J., Cristescu S.M. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. — John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
3. Schilt S., Thevenaz L., Nikles M. et al. Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2004. – Т. 60. – № 14. – С. 3259–3268.
4. Kistenev Y.V., Borisov A.V., Kuzmin D.A. et al. Exhaled air analysis using wide-band wave number tuning range infrared laser photoacoustic // *Journal of Biomedical Optics*. – 2017. – Т. 22 – № 1. – С. 017002.
5. Litvinova K.S., Rafailov I.E., Dunaev A.V. et al. Non-invasive biomedical research and diagnostics enabled by innovative compact lasers // *Progress in Quantum Electronics*. – 2017. – Т. 56. – С. 1–14.
6. Ventura A., Slimen F.B., Lousteau J. et al. Flexible Mid-IR fiber bundle for thermal imaging of inaccessible areas // *Optics Express*. – 2019. – Т. 27 – № 15. – С. 20259–20272.
7. Aleñnikov V.S., Belyaev V.P., Devyatkov N.D. et al. Applications of a carbon monoxide laser in surgery // *Soviet Journal of Quantum Electronics*. – 1983. – Т. 13 – № 10. – С. 1304.
8. Edwards G.S., Pearlstein R.D., Copeland M.L. et al. 6450 nm wavelength tissue ablation using a nanosecond laser based on difference frequency mixing and stimulated Raman scattering // *Optics Letters*. – 2007. – Т. 32. – № 11. – С. 1426–1428.
9. Isaenko L.I., Yelisseyev A.P. Recent studies of nonlinear chalcogenide crystals for the mid-IR // *Semiconductor Science and Technology*. – 2016. – Т. 31. – № 12. – С. 1–24.

10. Badikov V., Badikov D., G. Shevyrdyaeva et al. BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>: wide-bandgap phase-matchable nonlinear crystal for the mid-infrared // *Optical Materials Express*. – 2011. – T. 1. – № 3. – C. 316.
11. Lin X., Zhang G., Ye N. Growth and characterization of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub>: A new crystal for mid-IR nonlinear optics // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – T. 9. – № 2. – C. 1186–1189.
12. Badikov V., Badikov D., G. Shevyrdyaeva et al. Phase-matching properties of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> and BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>: Wide-bandgap nonlinear crystals for the mid-infrared // *Physica Status Solidi*. – 2011. – T. 5. – № 1. – C. 31–33.
13. Yao J., Mei D., L. Bai et al. BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub>: A new congruent-melting IR nonlinear optical material // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – T. 49. – № 20. – C. 9212–9216.
14. Yin W., Feng K., R. He et al. BaGa<sub>2</sub>MQ<sub>6</sub> (M = Si, Ge; Q = S, Se): a new series of promising IR nonlinear optical materials // *Dalton Transactions*. – 2012. – T. 41. – № 18. – C. 5653–5661.
15. Lin X., Guo Y., Ye N.. BaGa<sub>2</sub>GeX<sub>6</sub>(X=S, Se): New mid-IR nonlinear optical crystals with large band gaps // *Journal of Solid-State Chemistry*. – 2012. T. 195. – C. 172–177.
16. Badikov V.V., Badikov D.V., V.B. Laptev et al. Crystal growth and characterization of new quaternary chalcogenide nonlinear crystals for the mid-IR: BaGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> and BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> // *Optical Materials Express*. – 2016. – T. 6. – № 9. – C. 2933–2938.
17. Badikov V.V., Badikov D.V., Shevyrdyaeva G.S. et al. Optical and generation characteristics of new nonlinear Ba<sub>2</sub>Ga<sub>8</sub>GeS<sub>16</sub> and Ba<sub>2</sub>Ga<sub>8</sub>(GeSe<sub>2</sub>)S<sub>14</sub> crystals for the mid-IR range // *Quantum Electronics*. – 2022. – T. 52. – № 3. – C. 296.
18. Badikov V.V., Badikov D.V., Shevyrdyaeva G.S. et al. Crystal growth and characterization of a new quaternary hexagonal nonlinear crystal for the mid-IR: Ba<sub>2</sub>Ga<sub>8</sub>GeS<sub>16</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – T. 907. – C. 164378.
19. Romann A., Sigrist M.W. Photoacoustic gas sensing employing fundamental and frequency-doubled radiation of a continuously tunable high-pressure CO<sub>2</sub> laser // *Applied Physics B*. – 2002. – T. 75. – № 2. – C. 377–383.

20. Ionin A.A., Guo J., Zhang L.-M. et al. Mode-locked CO laser frequency doubling in ZnGeP<sub>2</sub> with 25% efficiency // Laser Physics Letters. – 2011. – Т. 8. – № 10. – С. 723.
21. Patel B.C.M., Rickwood K.R. Morphological changes induced by short pulse hydrogen fluoride laser radiation on dental hard tissue and restorative // Lasers in Surgery and Medicine. – 1997. – Т. 21. – № 1. – С. 1–6.
22. Sorokina I.T. Broadband Mid-Infrared Solid-State Lasers // Mid-Infrared Coherent Sources and Applications. Springer Netherlands. – 2008. – С. 225–260.
23. Tacke M. New developments and applications of tunable IR lead salt lasers // Infrared Physics & Technology. – 1995. – Т. 36. – № 1. – С. 447–463.
24. Genner A., P. Martín-Mateos, Moser H. et al. Quantum Cascade Laser-Based Multi-Gas Sensor for Ambient Air Monitoring // Sensors. – 2020. – Т. 20. – № 7.
25. Sherstov I. V., Kolker D. B., Vasiliev V. A. et al. Laser photo-acoustic methane sensor (7.7  $\mu\text{m}$ ) for use at unmanned aerial vehicles // Infrared Physics & Technology. – 2023. – Т. 133. – С. 104865.
26. Socol Y. High-power free-electron lasers—technology and future applications // Optics & Laser Technology. – 2013. – Т. 46. – С. 111–126.
27. Kostyukova N.Y., Kolker D.B., Zenov K. G. et al. Mercury thiogallate nanosecond optical parametric oscillator continuously tunable from 4.2 to 10.8 // Laser Physics Letters. – 2015. – Т. 12. – № 9. – С. 95401.
28. Malara P., Maddaloni P., Gagliardi G. et al. Combining a difference-frequency source with an off-axis high-finesse cavity for trace-gas monitoring around 3  $\mu\text{m}$  // Optics Express. – 2006. – Т. 14. – № 3. – С. 1304–1313.
29. Ионин А.А., Киняевский И.О., Климачев Ю.М. и др. Конверсия частоты излучения молекулярных газовых ИК лазеров в нелинейных кристаллах (обзор) // Оптика и спектроскопия. – 2015. Т. 119. – № 3. – С. 381–387.
30. Witteman W.J. The CO<sub>2</sub> laser / W. J. Witteman. – 1-е изд. – Гейдельберг: Springer Berlin; Springer Series in Optical Sciences, 1987. – 311 с.

31. Basov N.G., Ionin A.A., Kotkov A. A. et al. Pulsed laser operating on the first vibrational overtone of the CO molecule in the 2.5–4.2- $\mu\text{m}$  range: 1. Multifrequency lasing // *Quantum Electronics*. – 2000. – Т. 30. – № 9. – С. 771.
32. Budilova O. V., Ionin A. A., Kinyaevskiy I. O. et al. Ultra-broadband hybrid infrared laser system // *Optics Communications*. – 2016. – Т. 363. – С. 26–30.
33. Башкин А.С., Игошин В.И., Ораевский А.Н. и др. Химические лазеры / под ред. Н. Г. Басова. – Москва: Наука, 1982. – 400 с.
34. Boreysho A.S. High-power mobile chemical lasers // *Quantum Electronics*. – 2005. – Т. 35. – № 5. – С. 393.
35. Mirov S.B., Moskalev I.S., Vasilyev S. et al. Frontiers of mid-IR lasers based on transition metal doped chalcogenides // *Quantum Electronics*. – 2018. – Т. 24. – № 5. – С. 1–29.
36. Godard A. Infrared (2–12  $\mu\text{m}$ ) solid-state laser sources: a review // *Comptes Rendus Physique*. – 2007. – Т. 8. – № 10. – С. 1100–1128.
37. Bewley W.W., Canedy C.L., Kim C.S. et al. Continuous-wave interband cascade lasers operating above room temperature at  $\lambda=4.7\text{--}5.6 \mu\text{m}$  // *Optics Express*. – 2012. – Т. 20. – № 3. – С. 3235–3240.
38. Li L., Ye H., Jiang Y. et al. MBE-grown long-wavelength interband cascade lasers on InAs substrates // *Journal of Crystal Growth*. – 2015. – Т. 425. – С. 369–372.
39. Vitiello M.S., Scalfari G., Williams B. et al. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges // *Optics Express*. – 2015. – Т. 23. – № 4. – С. 5167.
40. Jackson A.G., Ohmer M.C., LeClair S.R. Relationship of the second order nonlinear optical coefficient to energy gap in inorganic non-centrosymmetric crystals / A.G. Jackson, M.C. Ohmer, S.R. LeClair // *Infrared Physics & Technology*. – 1997. – Т. 38. – № 4. – С. 233–244.
41. Das S. Optical parametric oscillator: status of tunable radiation in mid-IR to IR spectral range based on  $\text{ZnGeP}_2$  crystal pumped by solid state lasers // *Optical and Quantum Electronics*. – 2019. – Т. 51. – № 3. – С. 70.
42. Beasley J.D. Thermal conductivities of some novel nonlinear optical materials // *Applied Optics*. – 1994. – Т. 33. – № 6. – С. 1000–1003.

43. Budni P.A., Schepler K.L., Knights M.G. et al. KiloHertz AgGaSe<sub>2</sub> optical parametric oscillator pumped at 2 μm // *Optics Letters*. – 1993. – T. 18. – № 13. – C. 1068.
44. Simon U., Benko Z., Sigrist M.W. et al. Design considerations of an infrared spectrometer based on difference–frequency generation in AgGaSe<sub>2</sub> // *Applied Optics*. – 1993. – T. 32. – № 33. – P. 6650.
45. Chandra S., Allik T.H., Catella G. et al. Tunable Output Around 8 μm from a Single Step AgGaS<sub>2</sub> OPO Pumped at 1.064 μm // *Advanced Solid State Lasers*. – 1998. – C. FC15.
46. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids* / ed. by E.D. Palik. – San Diego: Academic Press, 1998. – 1000 c.
47. Schunemann P.G., Zawilski K.T., Pomeranz L. A. et al. Advances in nonlinear optical crystals for mid-infrared coherent sources // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2016. – T. 33. – № 11. – C. D36.
48. Skauli T., Vodopyanov K.L., Pinguet T.J. Measurement of the nonlinear coefficient of orientation-patterned GaAs and demonstration of highly efficient second-harmonic generation // *Optics Letters*. – 2002. – T. 27. – № 8. – C. 628.
49. Nikogosyan D.N. *Nonlinear optical crystals: A complete survey* / ed. by D.N. Nikogosyan. – New-York: Springer New York, 2005. – 428 c.
50. Gordon L., Woods G.L., R. C. Eckardt et al. Diffusion-bonded stacked GaAs for quasiphasematched second-harmonic generation of a carbon dioxide // *Electronics Letters*. – 1993. – T. 29. – № 22. – C. 1942–1944.
51. Angell M.J., Emerson R.M., Hoyt J. L. et al. Growth of alternating <100> / <111> -oriented II-VI regions for quasi-phase-matched nonlinear optical devices on GaAs substrates // *Applied Physics Letters*. – 1994. – T. 64. – № 23. – C. 3107–3109.
52. Tyazhev A., Vedenyapin V., Marchev G. et al. Singly-resonant optical parametric oscillation based on the wide band-gap mid-IR nonlinear optical crystal LiGaS<sub>2</sub> // *Optical Materials*. – 2013. – T. 35. – № 8. – C. 1612–1615.

53. Morimoto T., Sono N., Miyamoto T. et al. Generation of a carrier-envelope-phase-stable femtosecond pulse at 10  $\mu\text{m}$  by direct down-conversion from a Ti:sapphire laser pulse // *Applied Physics Express*. – 2017. – T. 10. – № 12. – C. 122701.
54. Kinyaevskiy I.O., A.V. Koribut, Seleznev L.V. et al. Frequency conversion of a chirped Ti:sapphire laser pulse to 11.4  $\mu\text{m}$  wavelength with SrMoO<sub>4</sub> Raman shifter and LiGaS<sub>2</sub> DFG crystal // *Optics Laser Technology*. – 2024. – T. 169. – C. 110035.
55. Isaenko L., Dong L., Yelisseyev A. et al. A new nonlinear optical crystal Li<sub>0.81</sub>Ag<sub>0.19</sub>InSe<sub>2</sub> with balanced properties for efficient nonlinear conversion in the mid-IR region // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – T. 969. – C. 172382.
56. Isaenko L., Dong L., Kurus A. et al. Li<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>GaSe<sub>2</sub>: Interplay Between Lithium and Silver in Mid-Infrared Nonlinear Optical Chalcogenides // *Advanced Optical Materials*. – 2022. – T. 10. – № 24. – C. 2201727.
57. Kostyukova N.Y., Erushin E.Y., Boyko A.A. et al. Barium Chalcogenide Crystals: A Review // *Photonics*. – 2024. T. 11. – № 3. – C. 281.
58. Schunemann P.G., Zawilski K.T. Horizontal Gradient Freeze Growth of Barium Thio- and Seleno-gallates for Mid-Infrared Frequency Conversion // *High-Brightness Sources and Light-driven Interactions*. – 2018. – C. MT2C.7.
59. Schunemann P.G., Zawilski K.T. Seeded growth of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> and BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> for mid-IR frequency conversion // *Optica Advanced Photonics Congress*. – 2022. – C. AM6A.2.
60. Petrov V., Badikov V. V., Badikov D. V. et al. Barium nonlinear optical crystals for the mid-IR: characterization and some applications // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2021. – T. 38. – № 8. – C. B46--B58.
61. Yelisseyev A.C., Lobanov S.I., Krinitsin P.G. et al. The optical properties of the nonlinear crystal BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> // *Optical Materials*. – 2020. – T. 99. – C. 109564.
62. Jiang S., Wan S., Luo W. et al. The structural origin of the 15  $\mu\text{m}$  residual absorption in the BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2022. – T. 10. – № 2. – C. 649–654.

63. Guo F., Boursier E., Segonds P. et al. Second-order nonlinear optical coefficients of the monoclinic crystal BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> // *Optics Letters*. – 2022. – T. 47. – № 4. – C. 842–845.
64. IEEE Standard on Piezoelectricity // ANSI/IEEE Std 176-1987. – New York: IEEE, 1988.
65. Kato K., Umemura N., Miyata K. et al. Effective nonlinearity of trigonal BaGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> // *JOSA B*. – 2024. – T. 41. – № 12. – C. E29–E34.
66. Kato K., Badikov V.V., Wang L. et al. Effective nonlinearity of the new quaternary chalcogenide crystal BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> // *Optics Letters*. – 2020. – T. 45. – № 8. – C. 2136–2139.
67. Mero M., Wang L., Chen W. et al. Laser-induced damage of nonlinear crystals in ultrafast, high-repetition-rate, mid-infrared optical parametric amplifiers pumped at 1 μm // *Optical Materials for High-Power Lasers*. – 2019. – T. 11063. – C. 1106307.
68. Mero M., Petrov V., Heiner Z. Progress in ultrafast, mid-infrared optical parametric chirped pulse amplifiers pumped at 1 μm // *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices SPIE*. – 2020. – T. 11264. – C. 112640F.
69. Yang F., Yao J.-Y., Guo Y.-W. et al. High-energy continuously tunable 8–14 μm picosecond coherent radiation generation from BGSe-OPA pumped by 1064 nm laser // *Optics & Laser Technology*. – 2020. – T. 125. – C. 106040.
70. Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Erushin E. Y. et al. Laser-induced damage threshold of BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> and BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> nonlinear crystals at 1053 μm // *Journal of the Optical Society of America B*. – 2019. – T. 36. – № 8. – C. 2260.
71. Kinyaevskiy I.O., Koribut A.V., Grudtsyn Ya. V. et al. Frequency conversion of femtosecond Ti:sapphire laser pulse to the long-wave mid-IR range with BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> crystal // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2024. – T. 119. – C. 758–762.
72. Wei J., Murray J., Badikov V. V. et al. Thermal Properties of the Trigonal Quaternary Nonlinear Crystals BaGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> and BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> // *Conference on Lasers and Electro-Optics*. – 2021. – C. STu1C.4.

73. Exner G., Susner M.A., Murray J. et al. Thermo-mechanical properties of BaGa<sub>2</sub>GeS(e)<sub>6</sub> nonlinear optical crystals // *Optical Materials Express*. 2023. – T. 13. – № 5. – C. 1335.
74. Guo Y., Zhou Y., Lin X. et al. Growth and characterizations of BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> crystal // *Optical Materials*. – 2014. – T. 36. – № 12. – C. 2007–2011.
75. Yao J., Yin W., Feng K. et al. Growth and characterization of BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal // *Journal of Crystal Growth*. – 2012. – T. 346. – № 1. – C. 1–4.
76. Wu J., Huang W., Liu H. et al. Investigation of the Thermal Properties and Crystal Growth of the Nonlinear Optical Crystals AgGaS<sub>2</sub> and AgGaGeS<sub>4</sub> // *Crystal Growth & Design*. – 2020. – T. 20. – № 5. – C. 3140–3153.
77. Aggarwal R.L., Fan T.Y. Thermal diffusivity, specific heat, thermal conductivity, coefficient of thermal expansion, and refractive-index change with temperature in AgGaSe<sub>2</sub> // *Applied Optics*. – 2005. – T. 44. – № 13. – C. 2673–2677.
78. Zhang Y., Zuo Y., Li Z. et al. High energy mid-infrared laser pulse output from a BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal-based optical parametric oscillator // *Optics Letters*. – 2020. – T. 45. – № 16. – C. 4595–4598.
79. Kostyukova N.Y., Boyko A.A., Badikov V. et al. Widely tunable in the mid-IR BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped at 1064 nm // *Optics Letters*. – 2016. – T. 41. – № 15. – C. 3667.
80. Tyazhev A., Kolker D., Marchev G. et al. Midinfrared optical parametric oscillator based on the wide-bandgap BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> nonlinear crystal // *Optics Letters*. – 2012. – T. 37. – № 19. – C. 4146–4148.
81. Heiner Z., Petrov V., Mero M. et al. Efficient, sub-4-cycle, 1-μm-pumped optical parametric amplifier at 10 μm based on BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> // *Optics Letters*. – 2020. – T. 45. – № 20. – C. 5692–5695.
82. Zhang J.-J., Yang F., Yang S.-D. et al. Tunable mid-IR optical parametric amplifier pumped at 1064 nm based on a wideband-gap BaGa<sub>4</sub>S<sub>7</sub> crystal // *Infrared Physics & Technology*. – 2020. – T. 111. – C. 103571.
83. Migal E.A., Suleimanova D.Z., Badikov D. V. et al. Unlocking superior performance of broadband powerful mid-IR optical parametric amplifiers with a

- BaGa<sub>2</sub>GeS<sub>6</sub> crystal pumped at 1.24 μm / E.A. Migal, D.Z. Suleimanova, D. V. Badikov et al. // *Optics Letter.* – 2024. – T. 49. – № 16. – C. 4537-4540.
84. Kostyukova N., Bobilev A., Boyko A. et al. Wide tunable BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped by Nd: YLF laser // *International Conference Laser Optics (ICLO).* – 2016. – C. R8-39-R8-39.
85. Boyko A.A., Kostyukova N.Y., Badikov V. et al. Intracavity difference-frequency mixing of optical parametric oscillator signal and idler pulses in BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> // *Applied Optics.* – 2017. – T. 56. – № 10. – C. 2783–2786.
86. Yuan J.-H., Li C., Yao B.-Q. et al. High power, tunable mid-infrared BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped by a 2.1 μm Ho: YAG laser // *Optics Express.* – 2016. – T. 24. – № 6. – C. 6083–6087.
87. Yang K., Liu G., Li C. et al. Research on performance improvement technology of a BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> mid-infrared optical parametric oscillator // *Optics Letters.* – 2020. – T. 45. – № 23. – C. 6418–6421.
88. Hu S., Wang L., Guo Y. High-conversion-efficiency tunable mid-infrared BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped by a 2.79-μm laser // *Optics Letters.* – 2019. – T. 44. – № 9. – C. 2201–2203.
89. Yang F., Yao J., Xu H. et al. High efficiency and high peak power picosecond mid-infrared optical parametric amplifier based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal // *Optics Letters.* – 2013. – T. 38. – № 19. – C. 3903–3905.
90. Tian K., Wang W., Li C. et al. Ultrabroad (3.7 – 17 μm) tunable femtosecond optical parametric amplifier based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal // *Optics Letters.* – 2022. – T. 47. – № 22. – C. 5973–5976.
91. Sun M.-G., Cao Z.-S., Yao J. et al. Continuous-wave difference-frequency generation based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal // *Optics Express.* – 2019. – T. 27. – № 4. – C. 4014–4023.
92. Boyko A., Badikov V., Shevyrdyaeva G. et al. Intracavity-pumped, cascaded optical parametric oscillator based on BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> // *High-Brightness Sources and Light-driven Interactions.* – 2018. – C. MW2C.3.

93. Stibenz G., Beutler M., Rimke I. et al. Femtosecond mid-IR difference-frequency generation in BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> from a 40 MHz optical parametric oscillator pumped at 1035 nm // Conference on Lasers and Electro-Optics. – 2018. – C. STh4F.5.
94. Elu U., Maidment L., Vamos L. et al. Few-cycle mid-infrared pulses from BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> // Optics Letters. – 2020. – T. 45. – № 13. – C. 3813–3815.
95. Ionin A.A., D. V. Badikov, Badikov V. V. et al. Sum frequency generation of multi-line slab radio frequency discharge carbon monoxide laser system with intracavity nonlinear BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> crystal // Optics Letters. – 2018. – T. 43. – № 18. – C. 4358–4361.
96. Kolker D.B., Kostyukova N.Y., Boyko A. A. et al. Widely tunable (2.6-10.4 μm) BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped by a Q-switched Nd: YLiF<sub>4</sub> laser // Physics Communication. – 2018. – T. 2. – C. 10–12.
97. Boyko A., Badikov V., Shevyrdyaeva G. et al. Intracavity-pumped, cascaded optical parametric oscillator based on BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> // High-Brightness Sources and Light-driven Interactions. – 2018. – C. MW2C.3.
98. Xu, WT., Wang, Yy., Xu, DG. et al. High-pulse-energy mid-infrared optical parametric oscillator based on BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal pumped at 1.064 μm // Applied Physics B. Springer Berlin Heidelberg. – 2017. – T. 123. – № 3. – C. 1–6.
99. Chen W., Wang L., Divliansky I.B. et al. Narrowband, intracavity-pumped, type-II BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> optical parametric oscillator // Optics Express. – 2024. – T. 32. – № 2. – C. 1728–1735.
100. ISO 21254-1:2011. Lasers and laser-related equipment — Test methods for laser-induced damage threshold Part 1: Definitions and general principles: международный стандарт: дата введения 2011-09-30 / Technical Committee CPW/172/9, Electro-optical systems, 2011. – 28 с.
101. ISO 21254-2:2011. Lasers and laser-related equipment — Test methods for laser-induced damage threshold Part 2: Threshold determination: международный стандарт: дата введения 2011-09-30 / Technical Committee CPW/172/9, Electro-optical systems, 2011. – 48 с.

102. ISO 21254-3:2011. Lasers and laser-related equipment — Test methods for laser-induced damage threshold Part 3: Assurance of laser power (energy) handling capabilities: международный стандарт: дата введения 2011-09-30 / Technical Committee CPW/172/9, Electro-optical systems, 2011. – 28 с.
103. ISO 21254-4:2011. Lasers and laser-related equipment — Test methods for laser-induced damage threshold Part 4: Inspection, detection and measurement: международный стандарт: дата введения 2011-09-30 / Technical Committee CPW/172/9, Electro-optical systems, 2011. – 32 с.
104. Hue J., Garrec P., DiJon J. et al. R-on-1 automatic mapping: a new tool for laser damage testing // SPIE: 27th Annual Boulder Damage Symposium: Laser-Induced Damage in Optical Materials. – 1996. – Т. 2714.
105. Sellmeier W. Zur Erklärung der abnormen Farbenfolge im Spectrum einiger Substanzen // Annalen der Physik. – 1871. – Т. 219. – № 6. – С. 272–282.
106. Гурздян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике Москва: М. Радио и связь, 1991. – 160 с. – ISBN 5-256-00859-5.
107. Marburger J.H. Self-focusing: Theory // Progress in Quantum Electronics. – 1975. – Т. 4. – С. 35–110.
108. Garaev R.A., Vlasov D. V., Korobkin V. V. Need to allow for slow nonlinearity in measurements of  $n_2$  // Soviet Journal of Quantum Electronics. – 1982. – Т. 12. – № 1. – С. 100–102.
109. Feldman A., Horowitz D., Waxler R. Mechanisms for self-focusing in optical glasses // Journal of Quantum Electronics. – 1973. – Т. 9. – № 11. – С. 1054–1061.
110. Shen Y.R. Electrostriction, optical Kerr effect and self-focusing of laser beams // Physics Letters. – 1966. – Т. 20. – № 4. – С. 378–380.
111. Kerr E.L. Filamentary Tracks Formed in Transparent Optical Glass by Laser Beam Self-Focusing. II. Theoretical Analysis // Physical Review A. – 1971. – Т. 4. – № 3. – С. 1195–1218.

112. Romaniuk R.S. Nonlinear glasses and metaglasses for photonics, a review: Part I. Nonlinear electrical susceptibility and refractive index // SPIE. – 2007. – C. 693716-693716–13.
113. Rasouli S., Ghorbani M. Nonlinear refractive index measuring using a double-grating interferometer in pump–probe configuration and Fourier transform // Journal of Optics. – 2012. – T. 14. – № 3. – C. 035203.
114. Espindola R.P., Udo M.K., Ho S.T. Nearly-degenerate frequency technique for simultaneous measurement of  $n_{(2)}$  and  $\alpha_{(2)}$ , and four-wave mixing gain coefficients in waveguides // Optics Communications. – 1995. – T. 119. – № 5–6. – C. 682–692.
115. Savanier M., Andronico A., Lemaître A. et al. Nearly-degenerate three-wave mixing at 155  $\mu\text{m}$  in oxidized AlGaAs waveguides // Optics Express. – 2011. – T. 19. – № 23. – C. 22582.
116. Weber M.J., Milam D., Smith W.L. Nonlinear refractive index of glasses and crystals // Optical Engineering. – 1978. – T. 17. – № 5.
117. Miguez M.L., Barbano E.C., Coura J. A. et al. Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples // Applied Physics B. – 2015. – T. 120. – № 4. – C. 653–658.
118. Williams W.E., Soileau M.J., Van Stryland E. W. Optical switching and  $n_2$  measurements in  $\text{CS}_2$  // Optics Communications. – 1984. – T. 50. – № 4. – C. 256–260.
119. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E. W. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements // Optics Letters. – 1989. – T. 14. – № 17. – C. 955.
120. Olivier T., Billard F., Akhouayri H. Nanosecond Z-scan measurements of the nonlinear refractive index of fused silica // Optical Express. – 2004. – T. 12. – № 7. – C. 1377.
121. Göppert-Mayer M. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen // Annalen der Physik. – 1931. – T. 401. – № 3. – C. 273–294.
122. Yee J.H. Three-Photon Absorption in Semiconductors // Physical Review B. – 1972. – T. 5. – № 2. – C. 449–458.

123. Wherrett B.S. Scaling rules for multiphoton interband absorption in semiconductors // *Journal of the Optical Society of America B.* – 1984. – T. 1. – № 1. – C. 67.
124. Sheik-Bahae M., Mukherjee P., Kwok H.S. Two-photon and three-photon absorption coefficients of InSb // *Journal of the Optical Society of America B.* – 1986. – T. 3. – № 3. – C. 379.
125. Van Stryland E. W., Woodall M.A., Vanherzeele H. et al. Energy band-gap dependence of two-photon absorption // *Optics Letters.* – 1985. – T. 10. – № 10. – C. 490–492.
126. Pidgeon C.R., Wherrett B.S., Johnston A. M. et al. Two-photon absorption in zinc-blende semiconductors // *Physical Review Letters.* – 1979. – T. 42. – № 26. – C. 1785–1788.
127. Bloembergen N., Chang R.K., Jha S.S. et al. Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry // *Physical Review.* – 1968. – T. 174. – № 3. – C. 813.
128. Wang C.C. Empirical relation between the linear and the third-order nonlinear optical susceptibilities // *Physical Review B.* – 1970. – T. 2. – № 6. – C. 2045.
129. Boling N.L., Glass A.J., Owyong A. Empirical relationships for predicting nonlinear refractive index changes in optical solids // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 1978. – T. 14. – № 8. – C. 601–608.
130. Sheik-Bahae M., Hagan D. J., Van Stryland E. W. Dispersion and band-gap scaling of the electronic Kerr effect in solids associated with two-photon absorption // *Physical Review Letters.* – 1990. – T. 65. – C. 96.
131. Sheik-Bahae M., Hutchings D. C., Hagan D. J. et al. Dispersion of bound electron nonlinear refraction in solids // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 1991. – T. 27. – № 6. – C. 1296–1309.
132. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // *IEEE Journal of Quantum Electronics.* – 1990. – T. 26. – № 4. – C. 760–769.
133. Gu B., Huang X.Q., Tan S. Q. et al. Z-scan analytical theories for characterizing multiphoton absorbers // *Applied Physics B.* – 2009. – T. 95. – № 2. – C. 375–381.

134. Gu B., Chen J., Fan Y.-X. Theory of Gaussian beam Z scan with simultaneous third-and fifth-order nonlinear refraction based on a Gaussian decomposition method // Journal of the Optical Society of America B. – 2005. – T. 22. – № 12. – C. 2651–2659.
135. Hermann J.A. Self-focusing effects and applications using thin nonlinear // Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials. – 1992. – T. 01. – № 03. – C. 541–561.
136. Chapple P.B., Staromlynska J., Hermann J. A. et al. Single-beam Z-scan: measurement techniques and analysis // Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials. – 1997. – T. 06. – № 03. – C. 251–293.
137. Antony A., Pramodini S., Poornesh P. et al. Influence of electron beam irradiation on nonlinear optical properties of Al doped ZnO thin films for optoelectronic device applications in the CW laser regime // Optical Materials. – 2016. – T. 62. – C. 64–71.
138. Gordon J. – C., Leite R. C. C., Moore R. S. et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples // Journal of Applied Physics. – 1965. – T. 36. – № 1. – C. 3–8.
139. Carter C.A., Harris J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect // Applied Optics. – 1984. – T. 23. – № 3. – C. 476.
140. Wood R.M. Laser induced damage thresholds and laser safety levels. Do the units of measurement matter? // Optics & Laser Technology. – 1998. – T. 29. – № 8. – C. 517–522.
141. Manenkov A.A., Prokhorov A.M. Laser-induced damage in solids // Soviet Physics Uspekhi. – 1986. – T. 29. – № 1. – C. 104–122.
142. Bliss E.S. Pulse Duration Dependence of Laser Damage Mechanisms // Opto-Electronics. – 1971. – T. 3. – C. 99–108.
143. ISO 11146-1:2021. Lasers and laser-related equipment – Test methods for laser beam widths, divergence angles and beam propagation ratios Part 1: Stigmatic and simple astigmatic beams: международный стандарт: дата введения 2021-07-01 / Technical Committee: ISO/TC 172/SC 9, 2021. – 20 с.

144. ISO 11146-2:2021. Lasers and laser-related equipment – Test methods for laser beam widths, divergence angles and beam propagation ratios Part 2: General astigmatic beams: международный стандарт: дата введения 2021-07-01 / Technical Committee: ISO/TC 172/SC 9, 2021. – 20 с.
145. Antipov O.L., Eranov I.D., Kositsyn R.I. 36 W Q-switched Ho:YAG laser at 2097 nm pumped by a Tm fiber laser: Evaluation of different Ho<sup>3+</sup> doping concentrations // Laser Physics Letters. – 2017. – Т. 14. – № 1.
146. Anashkina E., Antipov O. Electronic (population) lensing versus thermal lensing in Yb:YAG and Nd:YAG laser rods and disks // Journal of the Optical Society of America B. – 2010. – Т. 27. – № 3. – С. 363.
147. Shen Y. R. The principles of nonlinear optics / Y. R. Shen. – 1-е изд. – Wiley-Interscience, 2002. – 570 с.
148. Zinoviev M., Yudin N.N., Podzvalov S. et al. Optical AR Coatings of the Mid-IR Band for ZnGeP<sub>2</sub> Single Crystals Based on ZnS and Oxide Aluminum // Crystals. – 2022. – Т. 12. – № 8. – С. 1169.
149. Zhao X., Li C., Bai J. et al. Recalibration of the nonlinear optical coefficients of BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> crystal using second-harmonic-generation method // Optics Letters. – 2021. – Т. 46. – № 23. – С. 5894.
150. Kostyukova N. Yu., Boyko A.A., Eranov I. D. et al. Laser-induced damage threshold of the nonlinear crystals BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> and BaGa<sub>2</sub>GeSe<sub>6</sub> at 2091 nm in the nano-second regime // Journal of the Optical Society of America B. – 2020. – Т. 37. – № 9. – С. 2655.
151. Zhang J., Wang Q., Hao J. et al. Broadband, few-cycle mid-infrared continuum based on the intra-pulse difference frequency generation with BGSe crystals // Opt. Express. – 2020. – Т. 28. – № 25. – С. 37903–37909.
152. Zhao B., Chen Y., Yao B. et al. High-efficiency, tunable 8-9 μm BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> optical parametric oscillator pumped at 2.1 μm // Optical Materials Express. – 2018. – Т. 8. – № 11. – С. 3332–3337.

153. Kostyukova N. Yu., Boyko A.A., Eranov I. D. et al. Laser-Induced Damage Threshold of Barium Chalcogenides Crystals at 2091 nm // International Conference Laser Optics (ICLO). – 2020. – C. 1–1.
154. Boyko A.A., Eryshin E. Yu., Kostyukova N. Yu. et al. Laser-Induced Damage Threshold of dark yellow phase BaGa<sub>4</sub>Se<sub>7</sub> Crystal at 1053 nm // International Conference Laser Optics (ICLO). – 2020. – C. 1.
155. Erushin E., Kostyukova N., Boyko A., Loginova A. et al. Ba<sub>2</sub>Ga<sub>8</sub>GeS<sub>16</sub>: new non-linear optical crystals with high laser-induced damage threshold for parametric down-conversion in mid-IR // Applied Physics B. 2023. Vol. 130, № 1. P. 10.
156. Weiler M.H. Nonparabolicity and exciton effects in two-photon absorption in zincblende semiconductors // Solid State Communications. – 1981. – T. 39. – № 8. – C. 937–940.
157. Gu B., Wang J., Chen J. et al. Z-scan theory for material with two- and three-photon absorption // Optics Express. – 2005. – T. 13. – № 23. – C. 9230.
158. Passler R. Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors // Physica Status Solidi (b). – 1997. – T. 200. – № 1. – C. 155–172.
159. Said A.A., Sheik-Bahae M., Hagan D. J. et al. Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe // Journal of the Optical Society of America B. – 1992. – T. 9. – № 3. – C. 405.
160. Durand M., Houard A., Lim K. et al. Study of filamentation threshold in zinc selenide // Conference on Lasers and Electro-Optics Europe. – 2014. – T. 2014.
161. Sheldon S.J., Knight L.V., Thorne J.M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model // Applied Optics. – 1982. – T. 21. – № 9. – C. 1663–1669.
162. Baesso M.L., Shen J., Snook R.D. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths // Journal of Applied Physics. – 1994. – T. 75. – № 8. – C. 3732–3737.
163. Liu G. Theory of the photoacoustic effect in condensed matter // Applied Optics. – 1982. – T. 21. – № 5. – C. 955.

164. Buckland E.L., Boyd R.W. Electrostrictive contribution to the intensity-dependent refractive index of optical fibers // *Optics Letters*. – 1996. – T. 21. – № 15. – С. 1117.
165. Antipov O., Dobrynin A., Getmanovskiy Y. et al. Thermal Lensing and laser-induced damage in special pure chalcogenide  $\text{Ge}_{35}\text{As}_{10}\text{S}_{55}$  and  $\text{Ge}_{20}\text{As}_{22}\text{Se}_{58}$  glasses under quasi-CW fiber laser irradiation at 1908 nm // *Photonics*. – 2023. – T. 10. – № 3.
166. Kato K., Miyata K., Okamoto T. et al. Thermo-optic dispersion formula for  $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$  // *Applied Optics*. – 2019. – T. 58. – № 35. – С. 9709.
167. Rotermond F., Petrov V., Noack F. et al. Characterization of  $\text{ZnGeP}_2$  for parametric generation with near-infrared femtosecond pumping // *Fiber and Integrated Optics*. – 2001. – T. 20. – № 2. – С. 139–150.
168. Jian-Guo T., Hao-Hua W., Wen-Yuan Z. et al. Analysis of the influence of thermal effect on Z-scan measurements with a nanosecond pulse laser // *Chinese Physics Letters*. – 2000. – T. 17. – № 7. – С. 510–512.