

УДК 621.373.826, 535.343.2

**Сие Д.-Д.¹, Гуо Д.¹, Жанг Л.-М.¹, Чен Ф.¹, Дзян К.¹, Андреев Ю.М.², Атучин В.В.³,
Горобец В.А.⁴, Ланский Г.В.², Светличный В.А.⁵, Шайдуко А.В.²**

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТОТЫ НАНОСЕКУНДНОГО CO₂-ЛАЗЕРА В ТГц ДИАПАЗОН В ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ GaSe

Вертикальным методом Бриджмена выращены чистые и легированные кристаллы GaSe:S (0.09, 0.5, 2.02, 4.16, 6.47, 9.14 масс.%) и GaSe:Te (0.01, 0.07, 0.38, 0.67, 2.07 масс.%). С их использованием получена генерация терагерцового излучения путем смешения частот линий излучения двухчастотного ТЕА CO₂-лазера с рекордной эффективностью $2 \cdot 10^{-4}$ % для 60 нс импульсов накачки. Впервые определен оптимальный уровень легирования кристаллов GaSe серой 0.5 масс.%, установлено увеличение уровня оптимального легирования с уменьшением атомного веса легирующего элемента и немонокотная зависимость углов фазового синхронизма с изменением уровня легирования серой, характеризующаяся наличием экстремума, а также 1.5-кратное увеличение лучевой стойкости оптимально легированных серой кристаллов по отношению к чистым кристаллам GaSe.

Ключевые слова: GaSe, легирование, CO₂-лазер, параметрическое преобразование частоты, ТГц диапазон.

Doped crystals GaSe:S (0.09, 0.5, 2.02, 4.16, 6.47, 9.14 mass.%) and GaSe:Te (0.01, 0.07, 0.38, 0.67, 2.07 mass.%) have been grown by vertical Bridgman method. The crystals have been used for generation of THz radiation by mixing of the lines of two-frequency TEA CO₂-laser providing as high efficiency as $2 \cdot 10^{-4}$ % under 60 ns pulse pumping. First time the optimal doping level of 0.5 mass% has been defined for GaSe:S crystals. The optimal doping level increases with atom mass decrease for a suite of S and Te. The dependence of phase-matching angles is nonmonotonous in GaSe:S crystals with evident extremum. The optical damage threshold in GaSe:S crystals is half as much again in reference to that of pure GaSe.

Keywords: GaSe, doping, CO₂-laser, parametric frequency conversion, THz range.

Введение

Эффективное преобразование частоты излучения мощных и хорошо отработанных в техническом плане CO₂-лазеров существенно расширяет область их применений. Особый интерес представляет преобразование частоты ТЕА CO₂-лазеров в нелинейных кристаллах в малоисвоенный терагерцовый (ТГц) диапазон спектра, содержащий, в частности, окна прозрачности атмосферы в районе 0.85 и 1.5 ТГц, пригодные для создания дистанционных спектроскопических систем обнаружения и анализа состава различных сред [1]. Этому способствует наличие разрешенных спектров поглощения твердых непроводящих веществ естественного и искусственного происхождения и неполярных жидкостей, а также безопасность ТГц-излучения для объектов живой природы из-за невысоких значений энергии квантов излучения. В силу указанных особенностей, терагерцовые системы позволяют проводить контроль

скрытых объектов (взрывчатых веществ, наркотиков, токсичных газов) и делать оценку состояния объектов живой природы *in vivo* с получением изображений внутренней структуры [2].

С другой стороны, известно ограниченное количество эффективных нелинейных кристаллов, пригодных для применения в качестве преобразователей частоты CO₂-лазеров в ТГц-диапазон спектра: ZnGeP₂ [3, 4], GaSe (ε-политип) [2, 5, 6], AgGaSe₂ [4, 7], AgGa_{1-x}In_xSe₂ [4,7] и Tl₃AsSe₃ [8]. Среди них наиболее привлекательными являются кристаллы GaSe, прозрачные в чрезвычайно широком диапазоне 0,62-20 мкм и далее в терагерцовом диапазоне на длинах волн ≥ 60 мкм [4-6, 9], что практически снимает ограничения на номенклатуру перспективных лазеров накачки. Многие оригинальные свойства этих кристаллов обусловлены выраженной слоистой структурой. Их примитивные слои роста состоят из двух моноатомных слоев галлия (Ga)

находящихся между двумя моноатомными слоями селена (Se). Сильные ковалентные связи внутри примитивных слоев и слабые межслоевые связи типа Ван-дер-Ваальса делают их физические свойства крайне анизотропными [9]. В частности, благодаря огромному двулучепреломлению $B \geq 0,35$, при использовании лишь одного образца кристалла и одного лазера накачки, был создан источник когерентного излучения перестраиваемого в максимально широком диапазоне спектра 2,7-38,4 и 58,2-3540 мкм, впоследствии расширенном до 5664 мкм [10,11]. К сожалению, слоистая структура кристаллов GaSe одновременно приводит к низкой твердости и легкому расслоению (низким эксплуатационным характеристикам), относительно невысокому оптическому качеству и лучевой стойкости, что сдерживает получение высоких выходных энергетических параметров и применение кристаллов сантиметровых размеров во внелабораторных условиях. Слоистая структура обуславливает также большой разброс известных данных о физических свойствах кристаллов GaSe, что затрудняет определение места данного материала в прикладной нелинейной кристаллооптике вообще и достоверной оценки возможностей использования GaSe при создании конкретных разновидностей преобразователей частоты.

Известно, что кристаллы GaSe могут быть легированы различными добавками, что приводит к изменению структурных параметров, модификации механических, оптических и других физических свойств, ответственных за эффективность процессов параметрического преобразования частоты. К настоящему времени улучшение эффективности преобразования частоты нано- и фемтосекундных лазеров в пределах среднего ИК-диапазона достигнуто в ряде слабо- и сильнолегированных (называемых далее кристаллами твердых растворов) более тяжелыми элементами кристаллах GaSe. К ним относятся легированные индием (GaSe:In) кристаллы и кристаллы твердых растворов GaSe:InSe или Ga_{1-x}In_xSe, где x – отношение смещения, [12-16], GaSe:Er [17, 18], и GaSe_{1-x}Te_x [14, 19-22], а также легированные слаборастворимым в GaSe алюминием (GaSe:Al) [23]. Несмотря на снижение коэффициента нелинейной восприимчивости в легированных серой кристаллах GaSe:S и

твердых растворах GaSe_{1-x}S_x [24], и в них, благодаря совокупности измененных физических свойств, достигнуто 2,4-кратное увеличение эффективности преобразования частоты [26-29]. Модифицированные оптические и механические свойства позволили успешно продемонстрировать возможность применения легированных кристаллов GaSe в преобразователях частоты среднего ИК-диапазона во внелабораторных условиях [30].

Кроме того, в последнее десятилетие чистые кристаллы GaSe широко используются в преобразователях частоты наносекундных CO₂-лазеров в ТГц диапазон и последующего создания на их основе лабораторных прикладных устройств различного назначения [31-36]. Однако, увеличение эффективности генерации ТГц-излучения путем легирования кристаллов GaSe достигнуто только в кристаллах GaSe:Te и лишь при накачке излучением фемтосекундного Ti:Sapphire лазера [37]. Различие физической природы процессов параметрического преобразования частоты и разрушений под действием импульсов столь различной длительности не дает оснований ожидать преимуществ в преобразовании частоты наносекундных импульсов в легированных кристаллах на основании известного преимущества преобразования частоты импульсов фемтосекундной длительности. В связи с этим, целью данной работы является сравнительный анализ возможностей преобразования частоты наносекундных импульсов ТЕА CO₂-лазеров в ТГц диапазон в чистых и легированных кристаллах GaSe.

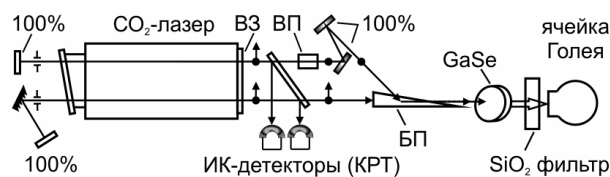


Рис.1. Блок-схема генератора разностной частоты (ГРЧ) двухчастотного ТЕА CO₂-лазера ТГц диапазона с общей головкой излучателя:

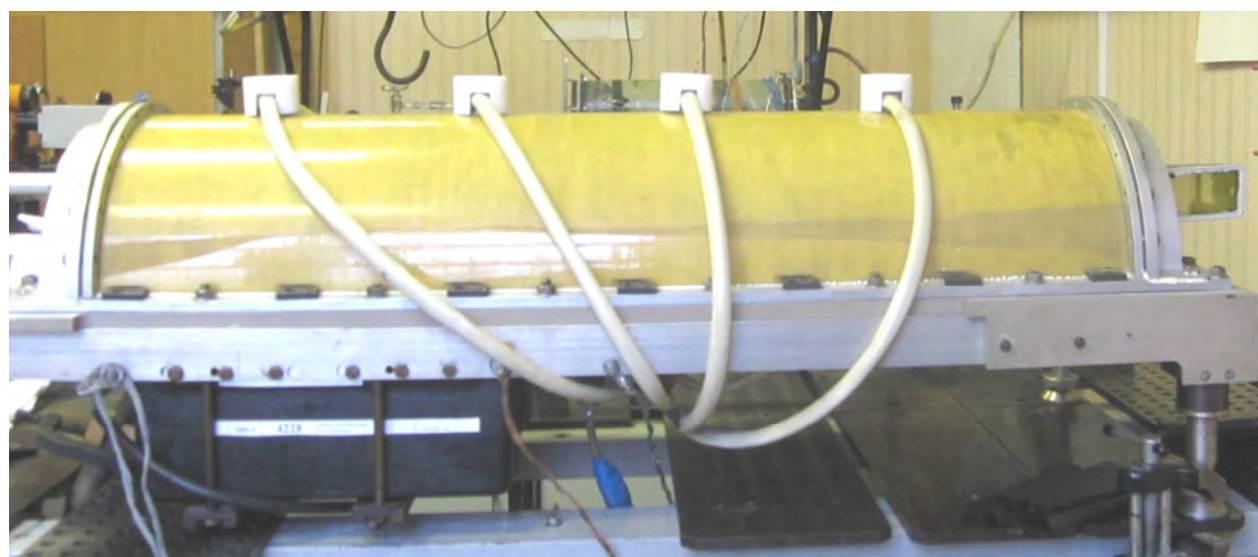
100% – металлические зеркала с коэффициентом отражения 100%, ВЗ – выходное диэлектрическое зеркало, ВП – зеркальный вращатель плоскости поляризации, БП – клин из германия с наклонной гранью, установленной под углом Брюстера

Блок-схема изготовленной экспериментальной установки генератора ТГц-излучения путем смешения линий излучения двухчастот-

ного ТЕА CO_2 -лазера представлена на рис.1. Разработанный двухволновый CO_2 -лазер, внешний вид и узел перестройки которого показаны на рис.2, работал в режиме генерации на основной, секвенционной и горячей полосах излучения. Резонаторы лазера имели длину ~ 1 м. Перестраиваемый по частоте резонатор был образован дифракционной решеткой (4) со 100 штр/мм и коэффициентом отражения в первый порядок не менее 95%, 100%-зеркалом (3) и плоским выходным диэлектрическим зеркалом с коэффициентом отражения $\sim 85\%$. Резонатор канала на фиксированной длине волны $\lambda = 10.59$ мкм образован 100%-зеркалом (4) и тем же выходным зеркалом. Важной особенностью лазера является специфичный состав активной среды $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 35:30:35$ при общем относительно невысоком давлении $P = 200\text{-}250$ Торр. Данная рабочая смесь газов существенно отличается от состава $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 20:20:60$, $P = 760$ Торр типовых активных сред ТЕА CO_2 -лазеров, работающих в основных полосах излучения. Основной разряд с УФ преионизацией поджигался между профилированными электродами длиной 70 см и шириной 2,5 см. Межелектродный промежуток составлял 2 см. Конденсаторная накопительная батарея емкостью 0.2 мкФ заряжалась до напряжения $V = 20$ кВ. Специально разработанная малоиндуктивная (~ 50 нГн) система электропитания лазера обеспечивала устойчивый тлеющий разряд в широком диапазоне давлений и состава активной среды при высоком, до 1000 Дж/лхатм., энергокладе. Такая схема питания и подобранный состав активной среды обеспечивают максимальную эффективность генерации на линиях горячей $01^11\text{-}11^10$ полосы излучения. При этом эффективность генерации в основной и секвенционных полосах излучения снижается незначительно. При работе в импульсно-периодическом режиме с частотой повторения импульсов до 5 Гц без прокачки рабочей смеси выходные параметры лазера имели практически ту же воспроизводимость, что и при работе на активных средах традиционного состава. В целом лазер генерировал более чем на 200 линиях основных $00^01\text{-}10^00$, 02^00 , вторых секвенционных $00^02\text{-}10^01$, 02^01 и горячей $01^11\text{-}11^10$ полосы излучения. В горячей $01^11\text{-}11^10$ полосе он излучал на 42 линиях в диапазоне длин волн от 10.9 до 11.4 мкм: от линии P(12) до линии P(53) с выходной энергией $E_{\text{вых}} \geq 0,5$ Дж в одиночных импульсах. В

диапазоне 11.2-11.3 мкм энергия импульсов излучения составляла 1.0-1.5 Дж, а на наиболее сильных линиях в диапазоне 11.0-11.2 мкм достигала 2 Дж. Получение длинноволновой генерации важно в силу того, что его использование в качестве излучения накачки обеспечивает более высокую потенциальную эффективность генерации ТГц-излучения в соответствии с соотношением Мэнли-Роу. При этом длительность лидирующего пика импульсов излучения, содержащих более 60% их полной энергии, лежала в пределах 200-250 нс. Длительность лидирующего импульса с азотным «хвостом» излучения не превышала 2 мкс. Для интенсивных линий излучения пиковая мощность импульсов излучения превосходила 5 МВт. Использование двух диафрагм диаметром 20 мм, последовательно расположенных у дифракционной решетки и выходного зеркала, позволило получить оптимальное соотношение между энергетическими и спектральными характеристиками лазера для нелинейно-оптических применений. Пятно генерации диаметром 20 мм приобрело близкую к круглой форму и имело квазиоднородную пространственную структуру. Расходимость излучения на линиях горячей полосы излучения составляла 1-1,5 мрад, а спектральная ширина $\Delta\nu \approx 0,01$ см $^{-1}$.

Известно, что уменьшение длительности импульсов накачки и уменьшение энергоклада «хвоста» увеличивает порог накачки и потенциальную эффективность преобразования частоты [38, 39]. Для сокращения длительности импульсов и уменьшения вклада «хвоста» импульса излучения в общую энергию до уровня $\leq 10\text{-}15\%$ использована другая оригинальная рабочая смесь $\text{CO}_2:\text{Ne}:\text{H}_2 = 1:1:0.05$, предложенная в работе [40]. Типичная форма импульсов излучения в этом случае имела вид, представленный на рис.3. Видно, что большой энергоклад в разряд накачки приводит к заметной самосинхронизации мод (рис.3а), изменяющейся от импульса к импульсу, что затрудняет временное совмещение импульсов в нелинейном кристалле. Оптимальным для реализации устойчивой высокой эффективности преобразования является умеренный энергоклад в разряд (рис.3б). Излучения обоих каналов пространственно совмещалось в нелинейном кристалле с помощью Ge пластинки (БП), а точное совмещение во времени осуществлялось путем изменения базового расстояния перископа из 100% зеркал.



a)



б)

Рис.2. Внешний вид на облегченную головку излучателя из стеклопластика (а) и узла перестройки двухчастотного ТЕА CO₂-лазера: 1 – выходное окно головки излучателя из ZnSe, установленное под углом Брюстера, 2 – две ирисовые диафрагмы в общем держателе, 3 и 5 – 100% металлические зеркала перестраиваемого и неперестраиваемого по частоте каналов, соответственно, 4 – дифракционная решетка перестраиваемого по частоте канала (б)

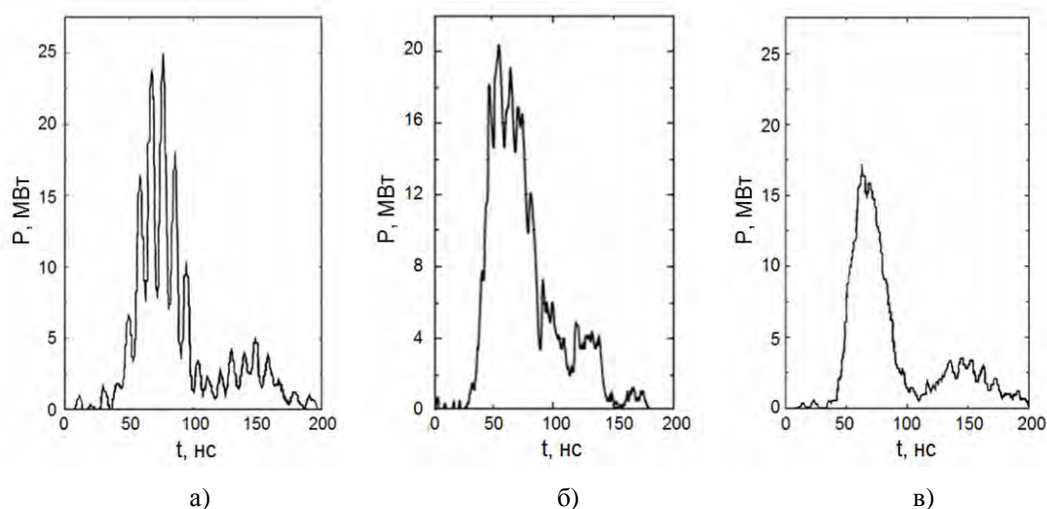


Рис.3. Форма импульсов лазера на смеси $\text{CO}_2\text{:Ne:H}_2=1\text{:}1\text{:}0.05$ при высоком (а), умеренном (б) и малом (в) энерговыкладе в возбуждающий разряд

В качестве преобразователей частоты использованы чистые и легированные кристаллы GaSe сечением $1.5\text{--}2\text{ см}^2$ и толщиной $8\pm 0.15\text{ мм}$, выращенные вертикальным методом Бриджмена из закладок с составом: GaSe:S (0.5, 1, 3, 5, 7, 10 масс.%), GaSe:Te (0.05, 0.1, 0.5, 1, 3 масс.%) [22, 26]. Изготовленные методом отслоения и не подвергнутые иным видам обработки образцы кристаллов идентифицированы рентгеновским методом как ϵ -политип GaSe, пригодные для нелинейно-оптических применений. Их состав определен методом атомно-абсорбционного анализа с помощью спектрометра Z-8000, Hitachi (воздушно-ацетиленовое пламя) и методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) с помощью спектрометра iCAP 6500, Thermo Scientific как GaSe:S (0.09, 0.5, 2.02, 4.16, 6.47, 9.14 масс.%) и GaSe:Te (0.01, 0.07, 0.38, 0.67, 2.07 масс.%). В области максимальной прозрачности кристаллов GaSe:S уровень коэффициента оптических потерь α не превышал $0.1\text{--}0.2\text{ см}^{-1}$. Он возрос от этого же значения у кристаллов GaSe:Te (0.01, 0.07 масс. %) до $\alpha=0.5\text{ см}^{-1}$ у кристаллов GaSe:Te (0.38 масс. %) и превышал 5 см^{-1} у кристалла GaSe:Te (0.67 масс. %) за счет увеличения числа и размеров преципитатов Te. Отметим, корректное определение коэффициента оптических потерь ниже уровня $0.1\text{--}0.2\text{ см}^{-1}$ методами абсорбционной спектроскопии было невозможно из-за ограниченной длины образцов. В качестве детекторов излучения использована ячейка Голлея GP-1P (Tydex, Россия), а в качестве полосового фильтра отсе-

кающего излучения CO_2 -лазеров накачки использована кварцевая пластина.

Линии излучения 10P(20) на длине волны $\lambda = 10.59\text{ мкм}$ и 10R(18) на $\lambda = 10.26\text{ мкм}$ выбраны для накачки ГРЧ с целью получения возможности сравнения с известными результатами [32, 33]. При исследовании условий фазового синхронизма излучение накачки не фокусировалось. Как видно из кривых на рис.4, полученные результаты измерения углов фазового синхронизма для генерации ТГц излучения в чистом и легированных теллуром кристаллах существенно не отличаются и соответствовали расчетным данным, полученным с использованием дисперсионных уравнений для чистых кристаллов GaSe [9]. Из полученных результатов установлено, что изменение углов фазового синхронизма с изменением уровня легирования серой является немонотонной функцией, имеющей экстремум. Различие симметрии кривых фазового синхронизма в данной и известных работах [34, 41] обусловлено различием направлений угловой отстройки θ от оптической оси, которая у кристаллов точечной группы симметрии GaSe ($\bar{6}2m$) может быть в произвольном направлении. Угловые ширины синхронизма в чистом кристалле GaSe и легированном GaSe:Te (0.07 масс.%) также были идентичными и составляли $1.2^\circ\pm 0.1^\circ$, однако они увеличивались с увеличением уровня легирования теллуром, указывая на увеличение коэффициента оптических потерь. Подтверждение этого предположения получено сравнением эффективности ГРЧ в кристаллах легированных как теллуром, так и серой (рис.5). Из Рис.5а следует, что наличие оптимального

уровня легирования теллуром находится в хорошем соответствии с результатами генерации ТГц излучения методом оптического выпрямления [22]. Из сравнения рис.5а и рис.5б сделан вывод о том, что оптимальный уровень легирования зависит от легирующего элемента и возрастает с уменьшением его атомного веса, что указывает на обуславливаемую легированием степень деформации структуры решетки.

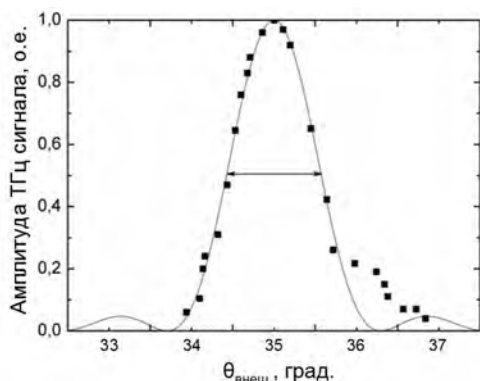


Рис.4. Условия фазового синхронизма для ГРЧ линий излучения 10P(20) и 10R(18) в кристалле GaSe:Te (0,07 масс. %) по ое-е типу трехволновых взаимодействий

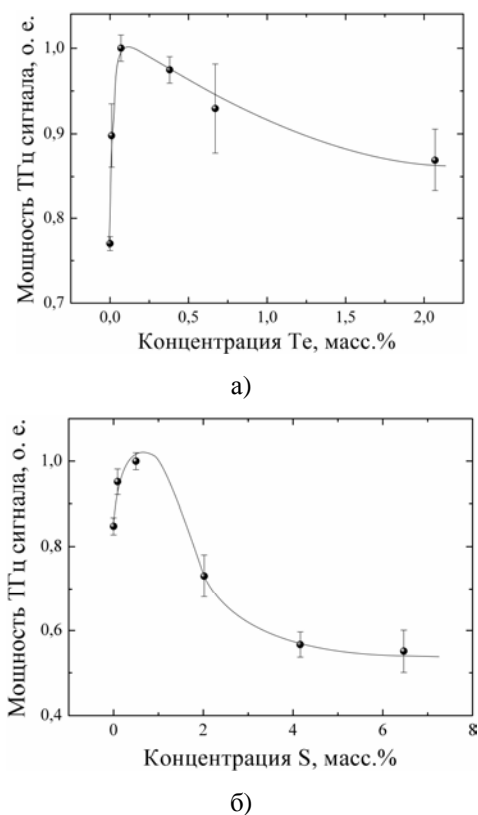


Рис.5. Зависимость мощности ТГц излучения от уровня легирования кристалла GaSe теллуром (а) и серой (б), полученного путем ГРЧ

Углы фазового синхронизма для ое-о типа взаимодействия отличались от соответствующих значений углов фазового синхронизма для ое-е типа трехволнового взаимодействия в большую сторону лишь на 1.1-1.2° из-за высокого значения двулучепреломления, а коэффициенты эффективной нелинейной восприимчивости второго порядка, рассчитанные, соответственно, по известным выражениям $d_{\text{eff,oe-e}} = d_{22}\cos^2\theta\cos3\varphi$ и $d_{\text{eff,oe-o}} = d_{22}\cos\theta\sin3\varphi$, также оказались близки. Тем не менее, при идентичных интенсивностях излучений накачки эффективность генерации ТГц излучения по ое-е типу была на треть выше эффективности генерации по ое-о типу. Причина данного различия заключается предположительно в существенно меньшем уровне оптических потерь в терагерцовом диапазоне для волн е-поляризации [42].

Для импульсов накачки длительностью 250 нс и пиковой мощностью ~5 МВт/см² абсолютное значение полученной эффективности генерации ТГц излучения не превысило $2 \times 10^{-5} \%$. Исследование лучевой стойкости исследуемых кристаллов к 60 нс импульсам накачки показало ~1.3-кратное преимущество по отношению к лучевой стойкости к 250 нс импульсам, а лучевой стойкости кристаллов с оптимальным уровнем легирования серой GaSe:S (0.5 масс.%) – 1.5-кратное преимущество по отношению к чистым кристаллам GaSe. Использование кристалла GaSe:S (0.5 масс.%) и увеличение интенсивности накачки до предпорогового уровня позволило увеличить эффективность генерации ТГц излучения до $2 \times 10^{-4} \%$, что является лучшим из известных достижением для 60 нс импульсов накачки CO₂-лазеров [34].

Линии излучения CO₂-лазеров, спектральное положение которых хорошо известно, легко спектрально селектировались и выбирались для проведения измерений с помощью управляемого компьютером шагового двигателя из-за большого (0.5-2 см⁻¹) спектрального расстояния между ними в каждой из полос излучения. В совокупности получено до 200 линий генерации CO₂-лазеров, что дало возможность получать плотно упакованный, со спектральным расстоянием менее 0.01 см⁻¹, спектр линий ТГц излучения путем перебора всех возможных комбинаций пар линий излучения накачки. По возможностям прикладных спектроскопиче-

ских применений создание такого источника терагерцового излучения в условиях приземной атмосферы равносильно применению непрерывно перестраиваемых источников излучения.

Заключение

В данной работе исследована эффективность генерации ТГц излучения путем генерации разностных частот излучения оригинального двухчастотного ТЕА CO_2 -лазера в чистом кристалле GaSe и легированных кристаллах GaSe:S (0.09, 0.5, 2.02, 4.16, 6.47, 9.14 масс.%) и GaSe:Te (0.01, 0.07, 0.38, 0.67, 2.07 масс.%), выращенных вертикальным методом Бриджмена. Впервые определен оптимальный уровень легирования кристаллов GaSe серой, равный 0.5 масс. %. Установлено увеличение уровня оптимального легирования с уменьшением атомного веса легирующего элемента и немотонная зависимость углов фазового синхронизма с изменением уровня легирования серой, характеризующаяся наличием экстремума, а также 1.5-кратное увеличение лучевой стойкости оптимально легированных серой кристаллов по отношению к чистым кристаллам GaSe. Достигнута максимальная эффективность генерации терагерцового излучения 2×10^{-4} % для 60 нс импульсов накачки CO_2 -лазеров.

Авторы выражают благодарность за частичную финансовую поддержку Президентскому гранту РФ НИИ-512.2012.2, проектам РФФИ № 12-08-0042 и Президиума СО РАН МИП № 46 2012г и VII.63.3.1.

Список используемой литературы

1. Tekavec P. Fixed 0.85/1.5 and tunable 0.8-2.8 THz source ideal for spectroscopy // Laser Focus World. 2011. V.47. No.11. P. 12.
2. Lee Yun-Shik. Principle of terahertz science and technology. Springer, New York, 2008. 340 p.
3. Boyd G.D., Bridges T.J., Patel C.K.N., Buehler E. Phase-matched submillimeter wave generation by difference-frequency mixing in ZnGeP_2 // Appl. Phys. Lett. 1972. V.21. No.11. P. 553-555.
4. Andreev Yu.M., Apollonov V.V., Shakir Yu.A., Verozubova G.A., Gribenyukov A.I. Submillimeter-wave generation with ZnGeP_2 // J. Korean Phys. Soc. 1998. V.33. No.3. P. 320-325.
5. Саркисов С.Ю., Андреев Ю.М., Атучин В.В., Воеводина О.В., Ланский Г.В., Морозов

- A.H. Физические свойства и применение легированных и нелегированных кристаллов GaSe // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2005. т.2. №2. С. 56-58.
6. Андреев Ю.М., Атучин В.В., Березная С.А., Коротченко З.В., Малиновская Т.Д., Морозов А.Н., Саркисов С.Ю., Чернышов А.И. Дефекты и физические свойства модифицированных кристаллов GaSe // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2006. т.3. №2. С. 59-62.
7. Apollonov V.V., Lebedev S.P., Komandin G.A., Shakir Yu.A., Badikov V.V., Andreev Yu.M., Gribenyukov A.I. High Power CO_2 Laser Radiation Conversion with AgGaSe_2 and $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ // Cryst. Laser Phys. 1999. V.9. No.6. P. 1236-1239.
8. Singh N.B., Norris T.B., Buma T., Singh R.N., Gottlieb M., Suhre D., Hawkins J.J. Properties of nonlinear optical crystals in the terahertz wavelength region // Opt. Eng. 2006. V.45. No.9. P. 094002.
9. Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Handbook for nonlinear optical crystals, 3d ed. Springer, Berlin, 1999. 413 p.
10. Shi Wei, Ding Yujie J. A monochromatic and high-power terahertz source tunable in the ranges of 2.7-38.4 and 58.2-3540 μm for variety of potential applications // Appl. Phys. Lett. 2004. V.84. No.10. P. 1635-1637.
11. Ding Y.J., Shi W. Widely tunable monochromatic THz sources based on phase-matched difference-frequency generation in nonlinear-optical crystals: a novel approach // Laser Physics. 2006. V.16. N.4. P. 562-570.
12. Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Opt. Lett. 1997. V.22. No.11. P. 775-777.
13. Singh N.B., Suhre D.R., Rosch W., Meyer R., Marable M., Fernelius N.C., Hopkins F.K., Zelmon D.E., Narayanan R. Modified GaSe crystals for mid-IR applications // J. Cryst. Growth 1999. V.198. P. 588-592.
14. Mandal K.C., Kang S.H., Choi M., Chen J., Zhang X.-C., Schleicher J.M., Schmuttenmaer C.A., Fernelius N.C. III-VI chalcogenide semiconductor crystals for broadband tunable THz sources and sensors // IEEE J. Select. Topics Quant. Electron. 2008. V.14. No.2. P. 284-288.
15. Feng Z.-S., Kang Z.-H., Wu F.-G., Gao J.-Yu., Jiang Yu., Zhang H.-Z., Andreev Yu.M., Lanski

- G.V., Atuchin V.V., Gavrilova T.A. SHG in doped GaSe:In crystals // *Opt. Exp.* 2008. V.16. No.13. P. 9978-9985.
16. Rak Zs., Mahanti S.D., Mandal K.C., Fernelius N.C. Doping dependence of electronic and mechanical properties of GaSe_{1-x}Te_x and Ga_{1-x}In_xSe from first principles // *Phys. Rev. B.* 2010. V.82. P. 155203.
17. Chen Ch.-W., Hsu Yu.-K., Huang J.Y., Chang Ch.-Sh., Zhang Ji.-Yu., Pan Ci-L. Generation properties of coherent infrared radiation in the optical absorption region of GaSe crystal // *Opt. Exp.* 2006. V.14. No.22. P. 10636-10644.
18. Hsu Yu-Kuei, Chen Ching-Wei, Huang Jung Y., Pan Ci-Ling, Zhang Jing-Yuan, Chang Chen-Shiung. Erbium doped GaSe crystal for mid-IR applications // *Opt. Exp.* 2006. V.14. No.12. P. 5484-5491.
19. Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Orlov S.N., Polivanov Yu.N. Physical properties, phase matching and frequency conversion in GaSe_{1-x}S_x, Ga_{1-x}In_xSe and GaSe_{1-x}Te_x // XVII Int. Conf. On Advanced Laser Technol., 26 Sep. - 1 Oct. 2009, Kosaeli, Turkey 2009. P. 55.
20. Evtodiev I., Leontie L., Caraman M., Stamate M., Arama E. Optical properties of p-GaSe single crystals doped with Te // *J. Appl. Phys.* 2009. V.105. P. 023524.
21. Саркисов С.Ю., Атучин В.В., Гаврилова Т.А., Кручинин В.Н., Березная С.А., Коротченко З.В. Толбанов О.П., Чернышев А.И. Выращивание и оптические параметры кристаллов GaSe:Te // *Изв. ВУЗов. Физика* т.53. №4. 2010. С. 21-26.
22. Ku Shin-An, Chu Wei-Chen, Luo Chih-Wei, Andreev Yury, Lanskii Grigory, Shaiduko Anna, Izaak Tatyana, Svetlichnyi Valery. Optimal Te-doping in GaSe for non-linear applications // *Opt. Express.* 2012. V.20. No.5. P. 5029-5037.
23. Zhang Y.-F., Wang R., Kang Z.-H., Qu L.-L., Jiang Y., Gao J.-Y., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Kokh K.A., Morozov A.N., Shaiduko A.V., Zuev V.V. AgGaS₂- and Al-doped GaSe Crystals for IR Applications // *Opt. Commun.* 2011. V.284. P. 1677-1681.
24. Аллахвердиев К.Р., Гулиев Р.И., Салаев Э.Ю., Смирнов В.В. Исследование линейных и нелинейных оптических свойств кристаллов GaS_xSe_{1-x} // *Квант. электрон.* 1982. т.9. №7. С. 1483-1485.
25. Andreev Yu.M., Atuchin V.V., Lanskii G.V., Morozov A.N., Pokrovsky L.D., Sarkisov S.Yu., Voevodina O.V. Growth, real structure and applications of GaSe_{1-x}S_x crystals // *Mater. Sci. Eng. B* V. 128. No. 1-3. 2006. P. 205-210.
26. Zhang H.-Z., Kang Z.-H., Jiang Yu., Gao J.-Yu., Wu F.-G., Feng Z.-S., Andreev Yu.M., Lanskii G.V., Morozov A.N., Sachkova E.I., Sarkisov S.Yu. SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe_{1-x}S_x, x ≤ 0.412, crystals at room temperature // *Opt. Exp.* 2008. V.16. No.13. P. 9951-9957.
27. Саркисов С.Ю., Новиков В.А., Ситников А.Г., Тарасенко В.Ф., Тельминов А.Е., Панченко А.Н., Атучин В.В. Порог оптического разрушения и возможность механической обработки нелинейных кристаллов GaSe_{0.71}S_{0.29} // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* т.7. №4. 2010. С. 7-13.
28. Luo Z.-W., Gu X.-A., Zhu W.-C., Tang W.-C., Andreev Yu., Lanskii G., Morozov A., Zuev V. Optical properties of GaSe:S crystals in terahertz frequency range // *Opt. Precision Eng.* 2011. V.19. No.2. P. 354-359.
29. Zhang L.-M., Guo J., Li D.-J., Xie J.-J., Andreev Yu.M., Gorobets V.A., Zuev V.V., Kokh K.A., Lanskii G.V., Petukhov V.O., Svetlichnyi V.A., Shaiduko A.V. Dispersion properties of GaSe_{1-x}S_x in the terahertz range // *J. Appl. Spectr.* 2011. V.77. No.6. P. 850-856.
30. Qu Y., Kang Z.-H., Wang T.-J., Jiang Y., Andreev Y.M., Gao J.-Y. The detection of carbon monoxide by the second harmonic generation of CO₂ laser // *Laser Phys. Lett.* 2007. V.4. No.3. P. 238-241.
31. Jiang Yi, Ding Yu.J. Generation of 260-μW Fourier-transform-limited nanosecond THz pulses by frequency-mixing two CO₂ lasers // *CLEO* 2008. P. CTuHH1.
32. Jiang Yi, Ding Yujie J. Efficient terahertz generation from two collinearly propagating CO₂ laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V.91. P. 091108.
33. Tochitsky Sergei Ya., Sung Chieh, Trubnick Sarah E., Joshi Chan, Vodopyanov Konstantin L. High-power tunable, 0.5–3 THz radiation source based on nonlinear difference frequency mixing of CO₂ laser lines // *J. Opt. Soc. Am. B* 2007. V.24. No.9. P. 2509-2516.
34. Rao Z., Wang X., Lu Y. Tunable terahertz generation from one CO₂ laser in a GaSe crystal // *Opt. Commun.* 2011. V.284. No.23. P. 5472-5474.
35. Zhang Dongwen, Lv Zhihui, Sun Lin, Shao Zhengzheng, Yuan Jianmin. Tunable terahertz wave generation in GaSe crystals // *Proc. SPIE* 2009. V.7277. P. 727710.
36. Yan-Zhao Lu, Xin-Bing Wang, Liang Miao, Du-Luo Zuo, Zu-Hai Cheng. Terahertz Generation

- in Nonlinear Crystals with Mid-Infrared CO₂ Laser // Chin. Phys. Lett. 2011. V.28. No.3. P. 034201.
37. Chu W.-C., Ku S.-A., Wang H.-J., Luo C.-W., Andreev Y.M., Lanskii G., Kobayashi T. Widely linear and non-phase-matched optics-to-terahertz conversion on GaSe:Te crystals // Opt. Lett. 2012. V.37. No.5. P. 945-947.
38. Chirnside J.H., Wilson J.J., Grybenuykov A.I., Shubin S.F., Dolgii S.I., Zuev V.V., Andreev Yu.M. Frequency conversion of a CO₂ laser with ZnGeP₂ // NOAA Technical Memorandum ERL WPL-224 WPL. Boulder, Co., USA, 1992. 18 p.
39. Andreev Yu.M., Badikov V.V., Voevodin V.G., Geiko L.G., Geiko P.P., Ivashenko M.V., Karapuzikov A.I., Sherstov I.V. Radiation resistance of nonlinear crystals at a wavelength of 9.55 μm // Quant. Electron. 2001. V.31. No.12. P. 1075-1078.
40. Karapuzikov A.I., Malov A.N., Sherstov I.V. Tunable TEA CO₂ laser for long-range DIAL lidar. Infrared Phys. Technol. 2000. V.41. P. 77-85.
41. Tochitsky Sergei Ya., Sung Chieh, Trubnick Sarah E., Joshi Chan, Vodopyanov Konstantin L. High-power tunable, 0.5–3 THz radiation source based on nonlinear difference frequency mixing of CO₂ laser lines // J. Opt. Soc. Am. B 2007. V.24. No.9. P. 2509-2516.
42. Ku Shin An, Luo Chih Wei, Andreev Yu. M., Lanskii Grigory. Comment on “GaSe_{1-x}S_x and GaSe_{1-x}Te_x thick crystals for broadband terahertz pulses generation” [Applied Physics Letters 99, 081105 (2011)]. Appl. Phys. Lett. 2012. V.100. P. 136103.

¹Чангчунский институт оптики, точной механики и физики Китайской АН, Чагчунь, Китай.

²Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, Томск, Россия.

³Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск, Россия.

⁴Институт физики Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь.

⁵Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск, Россия.

Подписано в печать 26.11.12.

Сведения об авторах

Сие Дзи-дзянь, доктор, профессор, руководитель группы ЧИОМФ, laserxjj@163.com
 Гуо Дзин, доктор, зав. лабораторией ЧИОМФ, guojin_1964@126.com
 Жанг Лай-Мин, доктор, доцент ЧИОМФ, lightcoming@163.com
 Чен Фэй, доктор ЧИОМФ, feichen@yahoo.cn
 Дзян Ке, асп. ЧИОМФ, jkwangyou@163.com
 Андреев Юрий Михайлович, д.ф.-м.н., г.н.с. ИМКЭС СО РАН, yuandreev@imces.ru
 Атучин Виктор Валерьевич, к.ф.-м.н., доцент, зав. лабораторией ИФП СО РАН, atuchin@thermo.isp.nsc.ru
 Горобец Вадим Анатольевич, н.с. ИФ НАНБ, gorobets@ifanbel.bas-net.by
 Ланский Григорий Владимирович, к.ф.-м.н., с.н.с. ИМКЭС СО РАН, lansky@yandex.ru
 Светличный Валерий Анатольевич, к.ф.-м.н., доцент, с.н.с. СФТИ ТГУ, svet@spti.tsu.ru
 Шайдуко Анна Валерьевна, к.ф.-м.н., н.с. ИМКЭС СО РАН, An1579@yandex.ru