

УДК 535-14

**ОЦЕНКА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА
КРИСТАЛЛОВ GaSe:S, ОТВЕЧАЮЩЕГО ЗА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ИЗЛУЧЕНИЯ ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННОГО И
ТЕРАГЕРЦЕВОГО ДИАПАЗОНОВ**

© О. Н. Шевченко^{1,2}, В. Д. Анцыгин¹, Н. А. Николаев¹

¹*Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Комтюга, 1*

²*Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
E-mail: shevchenkoon@iae.nsk.su*

В настоящее время к кристаллам GaSe как частному случаю ван-дер-ваальсовых материалов проявляется повышенный интерес исследователей и разработчиков в областях тера-герцевой оптоэлектроники и интегральной фотоники. С инженерной точки зрения важным является точное знание нелинейно-оптического коэффициента, в частности на телекоммуникационных длинах волн. Его изучению уделялось мало внимания, а имеющиеся данные значительно различаются. В связи с этим в работе проведена независимая оценка нелинейно-оптического коэффициента d_{22}^{eo} кристаллов GaSe_{1-x}S_x (где $x = 0; 0,03; 0,12; 0,16$ и $0,22$), отвечающего за взаимодействие частот излучения оптического (включая телекоммуникационный) и терагерцевого диапазонов. По совокупности данных, полученных с помощью электрооптических измерений, и предсказаний, основанных на правиле Миллера, показано, что значение d_{22}^{eo} для кристаллов с различным легированием не превышает 20 пм/В для длин волн ближнего инфракрасного диапазона. Полученное значение до 2 раз меньше, чем представленное в работах других авторов.

Ключевые слова: GaSe, нелинейно-оптический коэффициент, телекоммуникационный диапазон, терагерцевый диапазон, миллиметровые волны.

DOI: 10.15372/AUT20240612

EDN: THTBTZ

Введение. Кристаллы GaSe (точечная группа симметрии $\bar{6}m2$ или $\bar{6}2m$) обеспечивают эффективное нелинейное преобразование лазерного излучения в широком спектральном диапазоне [1]. Его популярность, в частности для создания устройств телекоммуникационного диапазона, обусловлена исключительными физическими свойствами, такими как: широкий диапазон прозрачности от 0,62 до ≥ 50 мкм, за исключением области фононного поглощения (38–58 мкм) [2, 3]; большое двулучепреломление $n_o - n_e \approx 0,375$ при $\lambda = 10,6$ мкм [4] и $\sim 0,8$ на терагерцевых частотах [5]; высокая нелинейность и значительный порог оптического пробоя [1]; высокая теплопроводность и др. Недостатком соединения GaSe является его структура, состоящая из тетраслоёв, внутри которых атомные слои в порядке Se—Ga—Ga—Se ковалентно связаны. При этом связи замкнуты внутри тетраслоя, поэтому межслоевое взаимодействие обеспечивается слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Результатами этого являются расслоение кристалла ортогонально оптической оси и низкая твёрдость по шкале Мооса ≈ 0 . Это затрудняет изготовление элементов с необходимой ориентацией для эффективного нелинейного преобразования и их эксплуатацию. Легирование GaSe серой (S) выступает в качестве эффективного решения для улучшения физических свойств кристалла. Селенид галлия является полупроводником *p*-типа, а значит, изначально может обладать незаполненными вакансиями Se. Предположительно, атомы серы с меньшим радиусом в первую очередь заполняют эти вакансии и сокращают количество точечных дефектов в кристалле. Также более вероятным считается

далнейшее замещение Se атомами изовалентной примеси с ростом её концентрации и их встраивание в межслоевое пространство [6]. В результате этого значительно повышаются оптическое качество и твёрдость кристалла, который становится пригоден для дальнейшей нарезки и полировки в произвольных направлениях [7]. Одновременно коэффициент оптического поглощения в ИК-диапазоне уменьшается в 2–3 раза [8], порог оптического повреждения увеличивается в 5 раз при оптимальном соотношении компонентов [9], и оптические свойства в ТГц-диапазоне улучшаются [10, 11].

Развитие актуальных областей терагерцевой оптоэлектроники и интегральной фотоники опирается на поиск и применение новых материалов. Большое внимание уделяется ван-дер-ваальсовым кристаллам, в том числе и селениду галлия [12], к которому в последнее время наблюдается повышенный интерес для применений на телекоммуникационных длинах волн [13–15].

При этом известно небольшое количество работ, посвящённых нелинейному взаимодействию лазерного и терагерцевого полей в кристаллах GaSe. Сообщается, что для длины волны накачки $\lambda = 10,6$ мкм и результирующей частоты в окрестности $\nu \sim 1$ ТГц нелинейно-оптический коэффициент d_{22}^{eo} составляет 24,3 [16] или 37 пм/В [17, 18], для накачки на длине волны $\lambda = 1,064$ мкм $d_{22}^{eo} = 43$ пм/В [19]. Как можно заметить, значения существенно отличаются друг от друга. Работы по определению коэффициента d_{22}^{eo} для легированных кристаллов GaSe, в частности элементами серы, отсутствуют. Также нет исследований, посвящённых длинам волн накачки в окрестности 1,55 мкм, соответствующим телекоммуникационному диапазону.

В связи с этим целью представленной работы является оценка диапазона достоверных значений нелинейно-оптического коэффициента d_{22}^{eo} кристаллов GaSe:S, отвечающего за взаимодействие излучения ближнего инфракрасного (включая телекоммуникационный) и терагерцевого диапазонов. Оценка осуществлена по ранее проведённым нами и другими авторами электрооптическим измерениям с применением формализма Миллера.

Методы оценки.

Первый метод. В работе [20] значения линейного электрооптического коэффициента r_{22} для кристаллов $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ со значениями x : 0; 0,03; 0,12; 0,16 и 0,22 были измерены и рассчитаны при коллинеарном взаимодействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1,55$ мкм и ТГц-волна с частотами ≤ 1 ТГц, распространяющимися вдоль оси z кристалла по методу, описанному в [21].

Коэффициент нелинейности кристалла GaSe зависит от трёх частот $d_{22}(-\Omega, \omega_1, \omega_2)$, где $\omega_1/2\pi \approx \omega_2/2\pi > 179$ ТГц и $\Omega/2\pi < 1$ ТГц. Поскольку в нашем случае используется трёхвольновое смешение, при котором лишь одна из трёх частот лежит ниже частот оптических мод решётки (в частности, частота Ω), мы оцениваем значение именно электрооптического нелинейно-оптического коэффициента $d_{22}^{eo}(\Omega, \omega, \omega)$. Для упрощения в дальнейшем будет использовано обозначение d_{22}^{eo} .

Нелинейно-оптический и электрооптический коэффициенты в непоглощающем материале связаны следующим выражением [22]:

$$d_{22}^{eo} = -\frac{1}{4} n_i^2 n_j^2 r_{22}^{eo}, \quad (1)$$

где n_i , n_j — показатели преломления на длине волны лазерного излучения $\lambda = 1547$ нм, измеренные в работе [20] и равные обычному показателю преломления n_o . С использованием выражения (1) рассчитаны значения d_{22}^{eo} , которые представлены в таблице.

Основываясь на измерениях линейного электрооптического коэффициента GaSe, выполненных другими авторами на длинах волн 1,04 [17] и 1,064 мкм [18], мы также определили коэффициент d_{22}^{eo} , используя выражение (1), значения которого составили 19,95 и 19 пм/В соответственно.

Таблица

Значения нелинейно-оптического коэффициента d_{22}^{eo} кристаллов GaSe_{1-x}S_x

Значение x	$ r_{22} $, пм/В	$ d_{22}^{eo} $, пм/В
0	0,98	13,94
0,03	1,01	14,34
0,12	1,26	17,61
0,16	0,81	10,98
0,22	0,76	10,07

Второй метод основан на применении правила Миллера, которое выражает зависимость восприимчивости второго порядка $\chi^{(2)}$ от произведения её линейных компонент $\chi^{(1)}$ на соответствующих частотах [23]:

$$d_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega, \Omega) = \chi_{ii}^{(1)}(\omega) \chi_{jj}^{(1)}(\omega) \chi_{kk}^{(1)}(\Omega) \Delta_{ijk}. \quad (2)$$

С учётом следующих соотношений для диэлектрической проницаемости ε :

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \chi^{(1)} + 1, & \varepsilon &= (n - ik)^2, \\ d_{ijk} &= \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}, \end{aligned} \quad (3)$$

при малом поглощении взаимодействующих волн ($k \ll n$) правило Миллера в нашем случае можно упростить до следующего вида:

$$d_{22} = \frac{1}{2} (n_o^2 - 1)^2 (n_\Omega^2 - 1) \Delta_{222}, \quad (4)$$

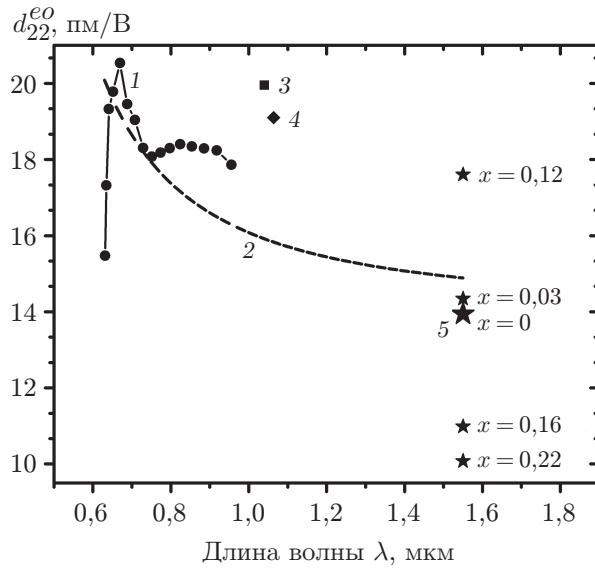
где Δ_{222} — коэффициент Миллера, принимающий значение 0,073 пм/В для GaSe в соответствии с работой [16]; $n_o(\lambda)$ — обычновенный показатель преломления, рассчитанный для диапазона 0,63–1,55 мкм по уравнениям Зельмейера из [24]; n_Ω — обычновенный показатель преломления для $\nu = \Omega/2\pi = 300$ ГГц, ранее измеренный в [20]. Результаты расчёта по формуле (4) представлены на рисунке (кривая 2).

Отдельно стоит отметить, что в работе [25] присутствует дополнительный член при расчёте d_{22}^{eo} , несущий в себе информацию об ионном вкладе в нелинейно-оптический коэффициент:

$$d^{eo} = d^o + \chi^i (\chi^e)^2 \Delta_C. \quad (5)$$

Оценённая величина ионного вклада оказалась пренебрежимо мала, и её значение укладывается в пределы погрешности теоретических оценок ($\sim 1,1$ пм/В) — менее 10 %. В связи с этим можно сделать вывод о том, что использованный в представленной работе подход является корректным.

Третий метод. На основе данных работы [16] для экспериментально полученных значений $|2n_o^3 r_{22}|$ в постоянном электрическом поле, применяя формулу (1), оценены значения d_{22}^{eo} , которые приведены на рисунке (кривая 1). Согласно выражению (5), для дополнительной оценки также применена теоретическая модель для расчёта d_{22}^{eo} с учётом ионного вклада, величина которого, как и во втором методе, вписывается в пределы погрешности оцениваемой в данной работе величины.



Дисперсия нелинейно-оптического коэффициента d_{22}^{eo} (выражение (4)), отвечающего за взаимодействие излучения оптического и терагерцевого диапазонов: 1 — оценка по Соколову и др. [16]; 2 — по правилу Миллера [23]; 3 — по Song и др. [17] на $\lambda = 1,04$ мкм; 4 — по Cingolani и др. [18] на $\lambda = 1,064$ мкм; 5 — по нашим измерениям [20] на $\lambda = 1,55$ мкм

Обсуждение. Для экспериментальной и расчётной кривых, отображённых на рисунке (кривая 1 и 2), наблюдается уменьшение значения d_{22}^{eo} кристалла GaSe по мере увеличения длины волны, за исключением области 0,63–0,66 мкм. Такое поведение дисперсии нелинейно-оптического коэффициента характерно для электронных переходов, формирующих край оптического поглощения полупроводника при энергии фотонов меньше ширины запрещённой зоны. Для качественного объяснения поведения d_{22}^{eo} вблизи края межзонного поглощения в диапазоне длин волн 0,63–0,66 мкм (см. на рисунке кривую 1) достаточно учесть наличие в этой области экситонного поглощения [16]. Для описания такого поведения авторы работы [16] представили феноменологическую модель, основанную на двух взаимодействующих осцилляторах: электронном и экситонном. Ангармонизм обоих осцилляторов обеспечивает нормальную дисперсию показателя преломления на частотах ниже максимума экситонного поглощения. На более высоких частотах ангармонизм электрон-экситонного взаимодействия приводит к увеличению аномальной дисперсии показателя преломления, обусловленной экситонным осциллятором, в результате деформации состояний в валентных зонах приложенным электрическим полем. Современные знания, вероятно, позволяют провести квантово-механические расчёты $d_{22}^{eo}(\lambda)$ в этой области частот, поскольку появилось достаточное количество данных о зонной картине GaSe, массах и подвижностях электронов и экситонов, однако, это не входит в задачу данной работы.

Основываясь на выражении (5), произведена дополнительная оценка величины ионного вклада в значение нелинейно-оптического коэффициента d_{22}^{eo} . Установлено, что величина ионного вклада составляет менее 10 % от величины оцениваемого значения d_{22}^{eo} . Настолько малое влияние ионного вклада мы связываем с тем, что частоты $\nu_{\text{ТГц}} = 300$ ГГц и $\nu_{\text{опт}} \approx 179$ ТГц находятся на большом отдалении от собственных решёточных мод кристалла, ближайшая из которых расположена на частоте 6,3 ТГц [26], что подтверждается результатами других авторов в работах [18, 25].

Оценки r_{22}^{eo} , приведённые в [17, 18] в пересчёте на нелинейно-оптический коэффициент d_{22}^{eo} (см. точки 3, 4 на рисунке), имеют более высокие значения, чем данные, полученные в работе [16] и наших исследованиях [20]. Разница в значениях может быть связана с качеством изготовления исследованных образцов GaSe. Как видно на рисунке, значение d_{22}^{eo} , полученное в данной работе для нелегированного образца, достаточно хорошо согласуется с экспериментальными значениями, представленными в [16], и теоретической моделью, основанной на правиле Миллера.

Отдельного обсуждения требует нелинейный характер изменения величины d_{22}^{eo} по мере роста содержания атомов серы в структуре $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$. Вплоть до значения содержания серы $x = 0,12$ наблюдается увеличение значения нелинейного коэффициента, за которым следует резкий спад (см. таблицу).

Данное поведение коэффициента нелинейности в зависимости от степени легирования кристаллов GaSe серой может быть объяснено влиянием двух конкурирующих процессов. С одной стороны, по мере роста содержания серы в структуре кристалла до $x = 0,12$ происходят увеличение ширины запрещённой зоны [27] и смещение без заметного изменения величины и формы пиков экситонного поглощения в коротковолновую область спектра [10]. Кроме того, по данным работы [11], кристаллы $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ демонстрируют наивысшую эффективность процессов преобразования частоты при $x \approx 0,08\text{--}0,12$.

С другой стороны, при дальнейшем повышении содержания серы пики экситонного поглощения уширяются и исчезают, и происходит переход от нецентросимметричной фазы, соответствующей GaSe, к центросимметричной фазе GaS, где величина нелинейности близка к нулю. Данный переход осуществляется при значении $x \sim 0,5$ [10].

Заключение. В представленном исследовании впервые произведена оценка величины нелинейно-оптического коэффициента в кристаллах GaSe:S, рассчитанная на основе электрооптических измерений в ТГц-диапазоне частот при длине волны лазерной накачки 1,55 мкм. Значения d_{22}^{eo} для нелегированного GaSe и образца $\text{GaSe}_{0,88}\text{S}_{0,12}$ с легированием, близким к оптимальному, составили 13,94 и 17,61 пм/В соответственно. Приведённые данные при решении задачи детектирования ТГц-излучения электрооптическим методом имеют расхождение с результатами работ других авторов, полученными в процессах генерации терагерцевого излучения на других длинах волн (в частности, 10,6 мкм, где d_{22}^{eo} составляет 24,3 или 37 пм/В). Такое различие значений нелинейного коэффициента обусловлено тем, что в электрооптических измерениях на длине волны 1,55 мкм отсутствует ионный решёточный вклад, а на 10,6 мкм, вероятно, присутствует значительный вклад колебаний решётки в области края фундаментального ИК-поглощения при $\lambda \geqslant 16$ мкм.

Представленные в данной работе оценки коэффициента нелинейности кристаллов GaSe:S могут быть использованы при разработке и создании устройств интегральной фотоники, работающих на принципах нелинейной оптики, а также модуляторов телекоммуникационных длин волн, функционирующих в окрестности 1,5 мкм.

Благодарности. Авторы благодарят К. А. Коха за полезное и плодотворное обсуждение механизма легирования кристаллов. Экспериментальные исследования проводились на оборудовании ЦКП «Спектроскопия и оптика» ИАиЭ СО РАН и ЦКП «ВТАН» физического факультета НГУ.

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проектов государственного задания Новосибирского государственного университета № FSUS-2024-0020 и Института автоматики и электрометрии СО РАН № FWNG-2024-0025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Nikogosyan D. N.** Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. N. Y.: Springer-Verlag, 2005. 428 p.
2. **Kato K., Tanno F., Umemura N.** Sellmeier and thermo-optic dispersion formulas for GaSe (Revisited) // Appl. Opt. 2013. **52**, Iss. 11. P. 2325–2328.
3. **Chen C.-W., Tang T.-T., Lin S.-H. et al.** Optical properties and potential applications of ε -GaSe at terahertz frequencies // JOSA B. 2009. **26**, Iss. 9. P. A58–A65.
4. **Dmitriev V. G., Gurzadyan G. G., Nikogosyan D. N.** Handbook of Nonlinear Optical Crystals. 3rd Ed. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 414 p.
5. **Nazarov M. M., Shkurinov A. P., Angeluts A. A., Sapozhnikov D. A.** On the choice of nonlinear optical and semiconductor converters of femtosecond laser pulses into terahertz range // Radiophys. and Quant. Electron. 2009. **52**, Iss. 8. P. 536–545.
6. **Rak Zs., Mahanti S. D., Mandal K. C., Fernelius N. C.** Doping dependence of electronic and mechanical properties of $\text{GaSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}$ from first principles // Phys. Rev. B. 2010. **82**, Iss. 15. 155203. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.155203.
7. **Andreev Yu. M., Atuchin V. V., Lanskii G. V. et al.** Growth, real structure and applications of $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ crystals // Mater. Sci. and Eng. B. 2006. **128**, Iss. 1–3. P. 205–210.
8. **Guo J., Li D.-J., Xie J.-J. et al.** Limiting pump intensity for sulfur-doped gallium selenide crystals // Laser Phys. Lett. 2014. **11**, N 5. 055401. DOI: 10.1088/1612-2011/11/5/055401.
9. **Feng Z.-S., Kang Z.-H., Li X.-M. et al.** Impact of fs and ns pulses on indium and sulfur doped gallium selenide crystals // AIP Adv. 2014. **4**, Iss. 3. 037104. DOI: 10.1063/1.4868626.
10. **Guo J., Xie J.-J., Li D.-J. et al.** Doped GaSe crystals for laser frequency conversion // Light Sci. Appl. 2015. **4**. e362. DOI: 10.1038/lsa.2015.135.
11. **Andreev Yu. M., Lanskii G. V., Kokh K. A., Svetlichnyi V. A.** Optical rectification and down-conversion of fs pulses into mid-IR and THz range in $\text{GaSe}_{1-x}\text{S}_x$ // Proc. SPIE. 2015. **9810**. 98101P. DOI: 10.1117/12.2224703.
12. **Li X., Lin M.-W., Lin J. et al.** Two-dimensional GaSe/MoSe₂ misfit bilayer heterojunctions by van der Waals epitaxy // Sci. Adv. 2016. **2**, Iss. 4. DOI: 10.1126/sciadv.1501882.
13. **Deka J., Dandu M., Krishna A. S. L. et al.** Polarization independent enhancement of zeroth order diffracted second harmonic from multilayer gallium selenide on a silicon resonant metasurface // Opt. Exp. 2020. **28**, Iss. 24. P. 35695–35707.
14. **Hao Z., Ma Y., Jiang B. et al.** Second harmonic generation in a hollow-core fiber filled with GaSe nanosheets // Sci. China Inform. Sci. 2022. **65**. 162403.
15. **Jiang B., Hao Z., Ji Y. et al.** High-efficiency second-order nonlinear processes in an optical microfibre assisted by few-layer GaSe // Light Sci. Appl. 2020. **9**. 63. DOI: 10.1038/s41377-020-0304-1.
16. **Соколов В. И., Субашинев В. К.** Линейный электрооптический эффект в селениде галлия // Физика твёрдого тела. 1972. **14**, № 1. С. 222–228.
17. **Song Q., Chai L., Liu W. et al.** Measuring effective electro-optic coefficient at 1040 nm by spectral intensity modulation with THz time-domain spectroscopy // Infrar. Phys. & Technol. 2019. **97**. P. 54–57.
18. **Cingolani A., Ferrara M., Lugarà M., Lévy F.** Pockels effect in gallium selenide // Solid State Commun. 1979. **29**, Iss. 9. P. 677–679.
19. **Cherchi M., Bivona S., Cino A. C. et al.** Universal Charts for Optical Difference Frequency Generation in the Terahertz Domain // IEEE Journ. Quant. Electron. 2010. **46**, Iss. 6. P. 1009–1013.

20. Shevchenko O. N., Mikerin S. L., Kokh K. A., Nikolaev N. A. Detection of Terahertz Frequencies in S-Doped GaSe Crystals Using Laser Pulses at Telecom Wavelengths // Appl. Sci. 2023. **13**, Iss. 4. 2045. DOI: 10.3390/app13042045.
21. Анцыгин В. Д., Лосев В. Ф., Мамрашев А. А. и др. Особенности исследования анизотропных сред методами импульсной терагерцовой спектроскопии // Автометрия. 2016. **52**, № 4. С. 71–78. DOI: 10.15372/AUT20160409.
22. Boyd G., Kleinman D. Parametric Interaction of Focused Gaussian Light Beams // Journ. Appl. Phys. 1968. **39**, Iss. 8. P. 3597–3639.
23. Shen Y. R. The Principles of Nonlinear Optics. N. Y.: Wiley, 1984. 570 p.
24. Kato K., Umemura N. Sellmeier equations for GaS and GaSe and their applications to the nonlinear optics in $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ // Opt. Lett. 2011. **36**, Iss. 5. P. 746–747.
25. Boyd G. D., Bridges T. J., Pollack M. A., Turner E. H. Microwave Nonlinear Susceptibilities Due to Electronic and Ionic Anharmonicities in Acentric Crystals // Phys. Rev. Lett. 1971. **26**, Iss. 7. P. 387–390.
26. Yoshida H., Nakashima S., Mitsuishi A. Phonon Raman spectra of layer compound GaSe // Physica status solidi (B). 1973. **59**, Iss. 2. P. 655–666.
27. Khakhulin S. A., Kokh K. A., Komkov O. S. Investigation of van der Waals crystals of GaSe and $\text{GaS}_x\text{Se}_{1-x}$ by photoreflectance method // Semiconductors. 2022. **56**, Iss. 4. P. 296–300.

Поступила в редакцию 07.10.2024

После доработки 05.11.2024

Принята к публикации 06.11.2024
