На правах рукописи

ЮДИН НИКОЛАЙ НИКОЛАЕВИЧ

ОПТИЧЕСКИЙ ПРОБОЙ МОНОКРИСТАЛЛА $ZnGeP_2$ И ГЕНЕРАЦИЯ ИК, ТГЦ ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ ~ 2,1 МКМ

Специальность 1.3.19 — Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени

Кандидата-физико-математических наук

Томск -2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева Сибирского отделения Российской академии наук (ИОА СО РАН).

Научный руководитель:	Кандидат физико-математических наук, **Грибенюков Александр Иванович**
Официальные оппоненты:	**Шандаров Станислав Михайлович** Доктор физико-математических наук, профессор федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» **Яковин Михаил Дмитриевич** Кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «2» декабря 2022 г. в 14 ч. на заседании диссертационного совета 24.1.070.01 (Д 003.024.01), созданного на базе Института Лазерной Физики СО РАН, по адресу: 630090, Россия, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева 15Б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института лазерной физики СО РАН https://laser.nsc.ru/download/Kandidatskaya-dissertaciya-Judin-N.N._2.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физико-математических наук Прудников О.Н.

Общая характеристика работы

В максимально информативной полосе ИК диапазона с длинами волн ~ 3.5-5 мкм наиболее мощные параметрические генераторы света (ПГС) со средней мощностью генерируемого излучения ~ 100 Вт, энергией в импульсе ~ 200 мДж и длительности импульсов ~ 15-30 нс при частоте следования импульсов ~ 100 Гц-100 кГц созданы на основе монокристаллов $ZnGeP_2$ [1-4], накачиваемые лазерными источниками с длиной волны ~ 2,1 мкм. Однако дальнейшее повышение частотно-энергетических характеристик генерируемого излучения в ПГС на основе монокристалла $ZnGeP_2$ ограничивается эффектом оптического пробоя. К началу выполнения работ по теме диссертации, надежные данные о природе и механизмах оптического пробоя монокристаллов $ZnGeP_2$ при прохождении импульсного наносекундного излучения накачки с длиной волны ~ 2,1 мкм отсутствовали. Соответственно, выяснение физических причин, служащих инициаторами начала оптического пробоя монокристалла $ZnGeP_2$, представлялось актуальной задачей.

Создание импульсных источников когерентного терагерцового излучения с возможностью перестройки по спектру, актуально для разработки целого ряда перспективных прикладных устройств, в частности, дистанционных систем обнаружения и контроля взрывчатых и наркотических веществ. Одним из довольно эффективных способов получения ТГц-излучения в диапазоне длин волн 90-1000 мкм является генерация излучения разностной частоты в нелинейных кристаллах [5], накачиваемых двумя когерентными источниками накачки. Преимуществами данного способа генерации ТГц излучения являются возможность широкой перестройки по спектру ~ 2-3 ТГц, а также возможность генерации при комнатной температуре [5] спектрально узких линий ТГц излучения. Эффективность генерации на разностной частоте требует использования нелинейных кристаллов с высокой оптической прозрачностью на всех длинах волн – волны разностной частоты и волн накачки (сигнальной и холостой), с большим значением квадратичной нелинейной восприимчивости, с высоким порогом оптического пробоя и пространственной однородностью. Кристалл $ZnGeP_2$ является одним из наиболее оптимальных нелинейно-оптических материалов по своим характеристикам и эффективности для генерации ТГц излучения [5-8].

В настоящее время в монокристалле $ZnGeP_2$ реализована генерация ТГц-излучения со средней мощностью излучения ~ 2 мВт на разностной частоте при накачке двухчастотным излучением на длинах волн ~ 1,064 мкм [9]. Однако для широкого практического применения мобильные источники ТГц-излучения должны иметь более высокие энергетические характеристики выходного излучения (~10 мВт средней мощности). Очевидно, что для увеличения эффективности генерации и повышения энергетических характеристик выходного излучения необходимо осуществлять накачку монокристалла двух частотным излучением в области максимальной прозрачности кристалла $ZnGeP_2$ ~ 2-6 мкм. Следовательно, требуются источники накачки способные генерировать в среднем ИК диапазоне (~ 2-6 мкм) спектрально узкое излучение на двух

близко расположенных по спектру длинах волн с ортогональной поляризацией, синхронизованных во времени.

Цели диссертации:

1. Определение физических механизмов, приводящих к оптическому пробою монокристалла $ZnGeP_2$ при воздействии лазерного излучения в области длин волн ~ 2,1 мкм.

2. Получение генерации ТГц излучения на разностной частоте в нелинейном кристалле $ZnGeP_2$ при накачке двухчастотным излучением в диапазоне длин волн ~ 2-3 мкм;

В соответствии с поставленными целями решались следующие **задачи**:

1. Визуализация внутренних неоднородностей монокристалла $ZnGeP_2$.

2. Визуализация процесса формирования оптического пробоя в монокристалле $ZnGeP_2$ с использованием метода цифровой голографии.

3. Описание физических механизмов, происходящих в момент пробоя в монокристалле $ZnGeP_2$.

4. Увеличение времени непрерывной работы параметрического генератора света на базе нелинейного кристалла $ZnGeP_2$, генерирующего когерентное излучение в диапазоне длин волн 3,3-4,8 мкм, с 3-10 секунд до 10 минут.

5. Расчет углов синхронизма, эффективности преобразования, средней и импульсной мощности ТГц излучения генерируемого в $ZnGeP_2$ при его накачке двухчастотным излучением в диапазоне длин волн ~ 2-3 мкм.

6. Получение ТГц излучения в монокристалле $ZnGeP_2$ при накачке двухчастотным излучением с длинами волн ~ 2,1 мкм от параметрического генератора света (далее ПГС) на базе кристалла KTP.

Объект исследования: объемные дефекты $ZnGeP_2$ и взаимодействие лазерного излучения с монокристаллом $ZnGeP_2$.

Методы исследования: Визуализация оптического пробоя и объемных дефектов монокристалла $ZnGeP_2$ методом цифровой голографии, использование метода двухчастотной накачки монокристалла $ZnGeP_2$ для получения ТГц излучения на разностной частоте, теневой метод исследования дефектов в монокристаллах, методы нелинейной оптики.

Специальные термины: $ZnGeP_2$, оптический пробой, объемные дефекты, полосы роста, ТГц излучение, параметрическая генерация, излучения разностной частоты, трек оптического пробоя.

Предмет исследования:

1. Процесс формирования оптического пробоя в монокристалле $ZnGeP_2$ под действием импульсного лазерного излучения на длине волны ~ 2,1 мкм, описанный на языке функциональных зависимостей.

2. Генерация ТГц излучения на разностной частоте в кристалле $ZnGeP_2$ при накачке двухчастотным излучением на длинах волн ~ 2,1 мкм, описанная на языке нелинейной оптики анизотропных сред.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Оптический пробой монокристалла $ZnGeP_2$ инициализируется за счет термических эффектов. Локальное плавление за счет резкого повышения температуры приводит к формированию вдоль лазерного луча трека оптического пробоя. Процесс закалки, образовавшегося расплава, приводит к диффузии свободных носителей заряда от разогретой области кристалла в перпендикулярном к лазерному лучу направлению и сопровождается появлением светящейся области у выходной оптической поверхности в объеме кристалла за счет рекомбинации, образовавшихся неравновесных носителей заряда, и последующим движением данной светящейся области в сторону входной оптической поверхности, т.е. в направлении противоположном распространению излучения лазера.

2. Воздействие импульсного излучения на монокристалл $ZnGeP_2$, с интенсивностью большей либо равной порогу оптического пробоя кристалла, влечет в момент формирования трека пробоя упругие деформации кристалла в продольном направлении за счет термического расширения материала в области пробойного трека, вызванного резким повышением локальной температуры вдоль лазерного луча до значений, превышавших температуру плавления кристалла.

3. Накачка ПГС на основе монокристалла $ZnGeP_2$ импульсным излучением Ho:YAG лазера, с интенсивностью в два раза меньшей порогового значения при котором достигается оптический пробой кристалла, позволяет получить максимальную эффективность параметрического преобразования. Дальнейшее увеличение интенсивности излучения накачки не приводит к увеличению эффективности параметрического преобразования. Данные условия накачки позволяют увеличить время непрерывной работы ПГС с 3-10 с до 10 минут.

4. При накачке когерентным двухчастотным излучением в диапазоне длин волн 1,9-2,4 мкм в монокристалле $ZnGeP_2$, при выполнении условий фазового синхронизма, генерируется ТГц-излучение на разностной частоте е-о-о типа. Реализована перестройка ТГц-излучения в диапазоне длин волн ~ 120-270 мкм с эффективностью преобразования не менее $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ %.

Достоверность результатов обеспечивается тем, что:

1. Производилась калибровка используемой в работе цифровой голографической системы с помощью кратеров, сформированных лазерным пучком, сфокусированным на поверхность кристалла. Данные о диаметрах этих кратеров, полученные методом цифровой голографии, были привязаны к результатам измерений, выполненных с использованием оптического микроскопа и метрической сетки в окуляре. Систематическая погрешность измерения диаметра кратера оптического пробоя на поверхности кристалла, при использовании оптического микроскопа, составляла ±10 мкм. Результаты измерений

диаметра кратера пробоя на поверхности монокристалла $ZnGeP_2$, полученные двумя указанными выше методами, совпали с точностью до погрешности измерения цифрового голографического метода ± 15 мкм.

2. Использовались таймлапсы - ряды восстановленных изображений, следующих друг за другом в хронологической последовательности, что позволяло однозначно определить характер изменений, происходящих в кристалле под действием оптического пучка высокой мощности и оценить мгновенную скорость процесса в привязке к длине кристалла.

3. Производилась совместная регистрация энергетических характеристик (длительность импульсов, частота следования импульсов, средняя мощность излучения накачки и генерируемого ПГС излучения) и спектральных характеристик излучения. Для определения энергетических и спектральных характеристик излучения накачки Ho:YAG лазера и излучения ПГС использовалось паспортизованное оборудование. При этом случайная погрешность измерения средней мощности излучения накачки и излучения ПГС по пяти измерениям (при доверительной вероятности 0,9) на частоте следования импульсов излучения 10 кГц составила ~ 9,3%.

4. Использовались методики регистрации ТГц излучения, используемые ранее в ИОФ РАН. Погрешность измерения средней мощности ТГц излучения по пяти измерениям (при доверительной вероятности 0,9) составила 18%. Наблюдалось Уменьшение средней мощности генерации пропорционально уменьшению частоты следования импульсов накачки от 100 до 800 Гц. Использовалось калиброванное и паспортизованное оборудование для регистрации ТГц излучения (ячейка Голея производства фирмы «Tidex», фильтр отсекающий ИК, видимое и УФ излучение производства фирмы «Tidex»). Наблюдалось совпадение расчетного значения угла синхронизма с экспериментально полученным значением для генерации ТГц излучения на длине волны 181 мкм с точностью 30´´.

Научная новизна работы:

1.Впервые с использованием метода цифровой голографии был визуализирован процесс формирования пробойного канала в объеме монокристалла, а также зафиксировано свечение, вызванное рекомбинацией неравновесных носителей заряда, возникающих в следствии оптического пробоя и локального повышения температуры кристалла выше температуры плавления.

2.Впервые с использованием метода цифровой голографии визуализированы и охарактеризованы такие дефекты кристаллической структуры $ZnGeP_2$ как: полосы роста, иглообразные включения бинарных фосфидов, ряды дислокаций, полученные результаты были верифицированы при помощи метода рентгеновской топографии и химического травления поверхности кристалла.

3.Впервые предложено в качестве накачки монокристалла $ZnGeP_2$ использовать эффективный двухчастотный источник с длиной волны излучения ~ 2,1 мкм. Монокристалл

$ZnGeP_2$ имеет малое поглощение на данной длине волны ~ 0.04 см$^{-1}$, что позволяет повысить эффективную длину кристалла и эффективность нелинейного взаимодействия.

Научная ценность работы:

1. Заключается в том, что формирование светящейся области в объеме кристалла в процессе оптического пробоя позволяет выдвинуть гипотезу о природе данного явления: резкое повышение температуры кристалла и его локальное плавление приводит к последующей закалке расплава, формирующей вдоль лазерного луча трек оптического пробоя, и диффузию свободных носителей от разогретой области кристалла в перпендикулярном к лазерному лучу направлению. Эта гипотеза в свою очередь побуждает к постановке новой задачи, к выявлению и верифицированию механизмов и факторов, служащих причиной инициирования оптического пробоя и возникновения светящейся области в объеме кристалла при воздействии импульсного лазерного излучения в диапазоне длин волн 2,1 мкм.

2. Заключается в том, что наличие упругих деформаций в процессе пробоя за счет термического расширения материала указывает на возможность разработки и верификации методики определения температуры и временной зависимости ее изменения в объеме монокристаллических соединений по упругим деформациям кристалла в процессе оптического пробоя. Такая методика имела бы следующие преимущества: неинвазивность, способность регистрации быстропротекающих процессов, сопровождающихся изменением температуры с предельным временным разрешением, ограниченным лишь быстродействием ПЗС приемника.

Практическая значимость работы:

1. Из результатов работы вытекает, что возможно получить предельно эффективную параметрическую генерацию в среднем ИК диапазоне при интенсивности излучения накачки в два раза ниже порога разрушения монокристалла $ZnGeP_2$. Отработанные режимы накачки кристалла $ZnGeP_2$ позволяют повысить время непрерывной работы ПГС с 1-10 с до 10 мин. При этом лимитирование времени непрерывной работы ПГС связано не с процессом оптического пробоя самого кристалла, а с тепловым режимом работы источника накачки.

2. Показаны технические решения способные реализовать генерацию ТГц излучения в монокристалле $ZnGeP_2$ с накачкой на разностной частоте в спектральной области наименьшего поглощения, что позволит увеличить эффективность генерации ТГц излучения и уменьшить потери мощности излучения накачки на поглощение в кристалле.

Кроме того, практическая значимость работы в целом состоит в том, что проведенные исследования позволили повысить порог оптического пробоя нелинейных кристаллов отечественного производства (параметр, критически влияющий на энергетические характеристики, генерируемого кристаллом параметрического излучения), создать неразрушающую бесконтактную методику визуализации объемных дефектов

$ZnGeP_2$, позволяющую определять характерные размеры и местоположение дефектов в кристалле произвольной толщины. Результаты исследований, повлекшие увеличение порога оптического пробоя нелинейных кристаллов $ZnGeP_2$, были внедрены в производство.

Внедрение результатов

Методика Фурье-анализа голографических изображений квазипериодических объемных дефектов была внедрена в производственный процесс ООО «ЛОК» г. Томск.

Нелинейно-оптические элементы из кристаллов $ZnGeP_2$ с повышенным порогом пробоя, изготовленные в ООО «ЛОК», используются Российскими научными учреждениями для проведения прикладных и фундаментальных исследований, помимо этого данные кристаллы применяются в промышленно выпускаемых параметрических генераторах света.

Результаты представленные в данной диссертации являются актуальными для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований в лазерной физике и относятся к таким областям исследований как: физика взаимодействия когерентного оптического излучения с веществом; процессы генерации и преобразования когерентного оптического излучения, физические методы управления свойствами и параметрами лазерного излучения, включая разработку источников излучения с неклассическими свойствами; исследование фундаментальных свойств вещества с помощью когерентного излучения методами нелинейной оптики и лазерной спектроскопии.

Апробация работы и публикации:

Результаты диссертационной работы в полном объеме представлены в рецензируемых статьях и докладах на научных конференциях. Список работ состоит из 16 публикаций в научных журналах, включенных в перечень ВАК и входящих в базы данных WoS и Scopus. Материалы научной работы соискателя представлены на 8 международных конференциях. Получено 3 свидетельства Роспатента о государственной регистрации программ для ЭВМ и три акта о внедрении в производство.

Основные положения работы, а также научные и практические результаты, изложены в следующих публикациях:

Статьи в журналах ВАК:

1. Грибенюков А. И., Ватник С. М., Демин В. В., Подзывалов С. Н., Половцев И. Г., Юдин Н. Н. Энергетические и спектральные характеристики параметрического генератора на базе нелинейного кристалла $ZnGeP_2$ с накачкой излучением Ho:YAG-лазера // Квантовая электроника. 2018. Т.48, №7. С. 603–606.

2.Грибенюков А.И., Подзывалов С.Н., Солдатов А.Н., Шумейко А.С., Юдин Н.А., Юдин Н.Н., Юрин В.Ю. Дефектоскопия монокристаллов $ZnGeP_2$ излучением лазера на парах стронция //Квантовая электроника. 2018. Т. 48, № 5. С. 491-494.

3. Грибенюков А.И., Дёмин В.В., Половцев И.Г., Юдин Н.Н. Физические подходы к разработке двухкаскадного терагерцового лазера с генерацией излучения разностной частоты в нелинейно-оптическом кристалле $ZnGeP_2$ // Известия ВУЗов. Физика. 2017.Т.60, №11, С. 116-121.
4. Грибенюков А.И., Дёмин В.В., Половцев И.Г., Юдин Н.Н. Принципы создания перестраиваемого терагерцового лазера с генерацией излучения на разностной частоте в нелинейно-оптическом кристалле $ZnGeP_2$// Оптический журнал. 2018.Т. 85, №6, С. 12-16.
5. Грибенюков А.И., Дёмин В.В., Ольшуков А.С., Подзывалов С.Н., Половцев И.Г., Юдин Н.Н. Исследования процесса оптического пробоя кристалла $ZnGeP_2$ посредствам цифровой голографии// Известия ВУЗов. Физика. 2018.Т.61, №11, С. 89-98.
6. Dyomin V.V., Gribenyukov A.I., Podzyvalov S.N., Yudin N.N., Zinoviev M.M., I.G. Polovtsev, Davydova A.S., Olshukov A.S. Application of Infrared digital holography for characterization of inhomogeneities and voluminous defects of single crystals on the example of $ZnGeP_2$// Applied Sciences. 2020. V. 10, P.442.
7. Dyomin V.V., Gribenyukov A.I., Davydova A.S., Zinoviev M.M., Olshukov A.S., Podzyvalov S.N., Polovtsev I.G., Yudin N.N. Holography of particles for diagnostics tasks [Invited] // Applied Optics. 2019. Vol. 58, No. 34. P.G300-G309.
8. Sirotkin A.A., Yudin N.N., Dyomin V.V., Gribenyukov A.I. Tunable THz-radiation in a $ZnGeP_2$ single crystal pumped by dual-wavelength degenerate optical parametric oscillator// Laser Phys. Lett.2020, V.17,P. 035402 (5pp).
9. Юдин Н.Н., Дёмин В.В., Солдатов А.Н., Шумейко А.С., Юдин Н.А. О возможности генерации ТГц- излучения на разностной частоте в монокристалле $ZnGeP_2$ при накачке излучением лазера на парах стронция // Оптика атмосферы и океана. 2020. Т.33. №3, С.192-198.
10. A. I. Gribenyukov, N. N. Yudin, S. N. Podzyvalov, M. M. Zinoviev, A. S. Olshukov, A. S. Shumeiko, A. N. Soldatov, N. A. Yudin Visualization of Volumetric Defects in a $ZnGeP_2$ Single-Crystal by Digital Holography Method Using Strontium Vapor Laser Radiation// Optical Memory and Neural Networks. 2020. V. 29. P.147–156.

11. DyominV. V., GribenyukovA. I. , DavydovaA. Y. , OlshukovA. S. , PolovtsevI. G. , PodzyvalovS. N. , YudinN. N. , Zinovev M. M. Visualization of volumetric defects and dynamic processes in crystals by digital IR-holography // Applied Optics.2021.V. 60, N. 4, P. A296-A305.

12. Zinoviev M., Yudin N., Gribenyukov A., Podzyvalov S., Dyomin V., Polovtsev I., Suslyaev V., Zhuravlyova Y.The effect of volume inclusions of the ZnGeP2 single-crystal on the dispersion of the refraction index and the absorption coefficient in mid-IR and terahertz ranges of wavelengths // Optical Materials. 2021. V.111,P.110662.

13. Юдин Н.Н., Антипов О.Л., Грибенюков А.И., Еранов И.Д., Подзывалов С.Н., Зиновьев М.М., Воронин Л.А., Журавлева Е.В., Зыкова М.П. Влияние технологии постростовой обработки и параметров лазерного излучения на длинах волн 2091 и 1064 нм на порог

оптического пробоя монокристалла $ZnGeP_2$ // Квантовая электроника. 2021. Т.51, №4, С. 306-316.

14. N.N. Yudin, M. Zinoviev, V. Gladkiy, E. Moskvichev, I. Kinyaevsky, S. Podzyvalov, E. Slyunko, E. Zhuravleva, A.Pfaf, N. A.Yudin, M.Kulesh Influence of the characteristics of multilayer interference antireflection coatings based on Nb, Si, and Al oxides on the laser induced damage threshold of $ZnGeP_2$ Single Crystal // Crystals. 2021. V.11, P.1549.

15. Юдин Н.Н., Антипов О.Л., ГрибенюковА.И., Дёмин В.В. , Зиновьев М.М., Подзывалов С.Н., Слюнько Е.С., ЖуравлёваЕ.В., Пфайф А.А., Юдин Н.А., Кулеш М.М., Москвичев Е.Н. Влияние технологии постростовой обработки на порог оптического пробоя монокристалла $ZnGeP_2$ // Известия ВУЗов. Физика.2021.Т.64, №11,С. 102-107.

16. Yudin N., Khudoley A., Zinoviev M., Podzvalov S., Slyunko E., Zhuravleva E., Kulesh M., Gorodkin G., Kumeysha P., Antipov O. The influence of angstrom-scale roughness on the laser-induced damage threshold of single-crystal $ZnGeP_2$ // Crystals. 2022. V. 12, P. 83.

Представлены на следующих международных конференциях: XXV Международная конференция Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте, Россия, г. Новороссийск, 4-9 сентября 2017;XXVI Международная конференция Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и на транспорте, Россия, г. Новороссийск, 10-15 сентября 2018;6th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2018), Russia, Tomsk, 16-22 сентября;3-я международная конференция «Terahertz and Microwave Radiation:Generation, Detection and Applications – TERRA -2018», Россия, г. Нижний Новгород, 22-25 октября 2018;XIV Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Инноватика - 2018, Россия, г.Томск, 26-27 апреля 2018;XIV Международная конференция по импульсным лазерам и применением лазеров - "AMPL-2019", Россия, г.Томск, 15-20 сентября 2019;8-ая Международная научно-практической конференция Актуальные проблемы радиофизики АПР-2019, Россия, г. Томск, 1-4 октября, 2019; Международная школа-симпозиум по голографии, когерентной оптике и фотонике., Россия, г. Екатеринбург, 30 сентября. – 4 октября, 2019;4-я международная конференция «Terahertz and Microwave Radiation:Generation, Detection and Applications – TERA -2020», Россия, г. Томск, 24-26 августа 2020; Международная конференция OSA Digital Holography and Three-dimensional Imaging, Канада, Ванкувер, 22-26 июня, 2020.

Диссертация выполнена в Научном Исследовательском Томском государственном университете и в Институте Оптики атмосферы СО РАН им. акад. Зуева В.Е.

Автор выражает благодарность А.И. Грибенюкову за научное руководство, В.В. Дёмину и И.Г. Половцеву за поддержку, проведение совместных исследований и обсуждение научных результатов в области визуализации объемных дефектов методами

цифровой голографии, А.А. Сироткину за проведение совместных исследований в области генерации ТГц излучения, С.М. Ватнику за консультации и помощь при проведении работ по исследованию параметрической генерации света в нелинейном кристалле $ZnGeP_2$.

Личный вклад автора

Все результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задачи, проведении экспериментов, обработке и анализе результатов, подготовке текстов статей и докладов на конференциях, лично выступал с устными и стендовыми докладами.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Объем диссертации составляет 125 страниц, включая 55 рисунков, 4 таблиц и 142 ссылок на литературные источники.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи диссертации, приведены научные положения, выносимые на защиту и структура диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней дана краткая информация о физических, химических и оптических свойствах монокристаллов $ZnGeP_2$. Приведен обзор методов синтеза и роста монокристаллов $ZnGeP_2$, а также методов постростовой обработки монокристаллов, приводящих к уменьшению поглощения монокристалла в рабочем спектральном диапазоне. Приведены основные типы дефектов кристаллической структуры $ZnGeP_2$ и методы их визуализации и диагностики. Сделан обзор научных работ, посвященных определению порога оптического пробоя монокристаллов $ZnGeP_2$. Приведены основные результаты по параметрической генерации излучения среднего ИК диапазона в монокристаллах $ZnGeP_2$, приведено сопоставление энергетических характеристик излучения, генерируемого в $ZnGeP_2$ и в других монокристаллах. Проведен обзор результатов по генерации ТГц излучения в нелинейных кристаллах при накачке двухчастотным излучением.

Вторая глава посвящена визуализации и исследованию объемных дефектов монокристалла $ZnGeP_2$, а также динамических процессов во время оптического пробоя теневым оптическим методом и методом цифровой голографии с использованием излучения лазера на парах стронция.

В **разделе 2.1** приведены результаты экспериментальных исследований по выявлению внутренних дефектов монокристалла $ZnGeP_2$ за счет визуализации теневого инфракрасного изображения, получаемого благодаря проходу через монокристалл излучения лазера на парах Sr на длинах волн $\lambda \sim 1{,}03$ и 1,09 мкм.

В **разделе 2.2.** приведены результаты экспериментальных исследований по визуализации объемных дефектов методом цифровой голографии (подробное описание

метода приведено в [10]). С использованием метода цифровой голографии были визуализированы и идентифицированы типичные объемные дефекты в монокристалле $ZnGeP_2$ такие как полосы роста и иглообразные включения вторых фаз (рис.1).

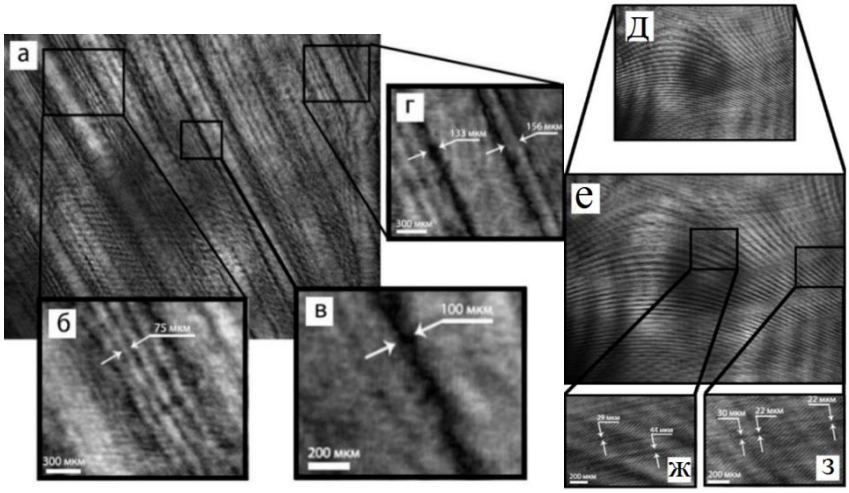

Рис. 1. Восстановленное изображение голограммы образца с полосами роста - а; б - увеличение области, показана полоса роста толщиной 75 мкм; в - полоса роста толщиной 100 мкм; г - полосы роста толщиной 133 мкм и 156 мкм; д- Голограмма образца, содержащего объемные дефекты в виде «игл» фосфида цинка; е- восстановленное изображение ; ж, з- увеличенные фрагменты, восстановленного изображения с нанесенными характерными размерами включений

С целью проведения анализа влияния температурных флуктуаций в процессе роста монокристалла и их влияния на структуру монокристалла было получено распределение интенсивности I(pix) на восстановленном изображении (см. рис. 2), содержащем полосы роста. Далее от полученного распределения было взято Фурье - преобразование

$$\hat{I}(1/Pix) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} I(Pix)e^{-i\omega(Pix)}d(Pix). \quad (1)$$

Результаты Фурье разложения интенсивности на восстановленном изображении представлены на рис. 2 б (по оси X указан пространственный период повторяемости полос роста в мкм, а по оси Y интенсивность в относительных единицах). Таким образом, был получен спектр периодов полос роста.

Полосы роста в $ZnGeP_2$ с пространственной периодичностью T ~ 25-90 мкм были отнесены на счет неустойчивости, связанной с термокапельным механизмом, и гидродинамической неустойчивости слоев расплава вблизи вертикальных стенок тигля при наличии радиального градиента температуры. Полосы роста с пространственной периодичностью T ~ 100-400 мкм и более связаны с медленным «концентрационно-капельным» механизмом [11].

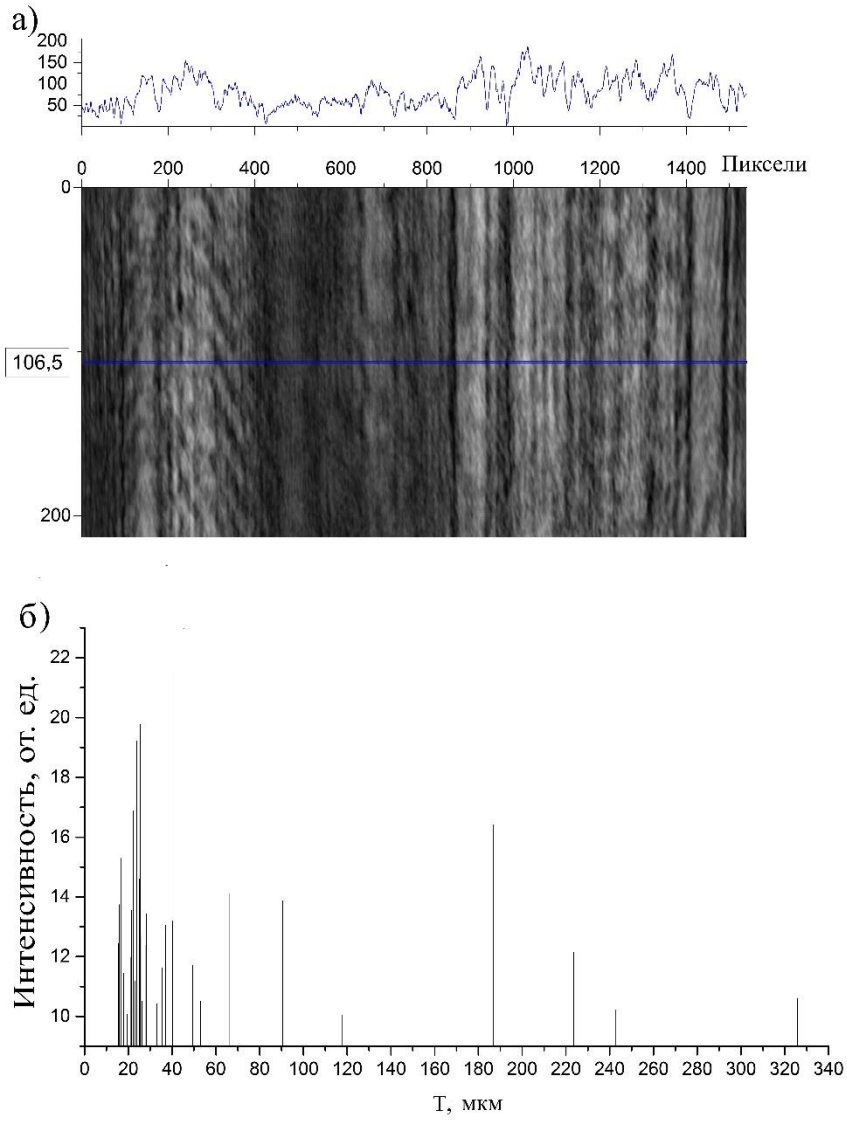

Рис. 2. – Распределение интенсивности по пикселям, проходящего сквозь кристалл коллимированного лазерного излучения, полученное из восстановленного изображения полос роста монокристалла $ZnGeP_2$ – А); Спектр периода повторения полос роста и распределения интенсивности восстановленного изображения – В)

Для определения механизмов, приводящих к оптическому пробою монокристаллов $ZnGeP_2$ при засветке излучением с длиной волны в диапазоне 2-8 мкм, был использован метод цифровой голографии.

В **разделе 2.3.2.** для определения порога оптического пробоя монокристалла $ZnGeP_2$ использовался Ho:YAG - лазер с частотой следования импульсов ~ 10 кГц, длительностью импульса ~ 25 нс и максимальной средней мощностью 15 Вт. Боковые грани кристалла были полированы. Кристалл помещался в цифровую голографическую камеру, при помощи которой производилась запись голограмм внутреннего объема монокристалла (в направлении, перпендикулярном направлению воздействующего излучения) с частотой следования кадров ~ 7 Гц.

На рис. 3 представлены восстановленные изображения, полученные при исследовании оптического пробоя. На рис. 3: а – представлено восстановленное

изображение области монокристалла до начала образования трека повреждений и формирования области свечения; б – склейка кадров восстановленного изображения плоскости наилучшей фокусировки, на которых зафиксирован процесс развития оптического пробоя с привязкой к длине кристалла и времени (красная стрелка показывает направление падения излучения, жёлтая стрелка показывает направление движения области, в которой формируется оптический пробой); в – восстановленное изображение области монокристалла с характерным треком повреждений после оптического пробоя.

Воздействие импульсов излучения Ho:YAG - лазера на кристалл $ZnGeP_2$ вызывало появление светящейся области с поперечным размером 0,7-1 мм на выходной оптической поверхности кристалла и последующее ее движение в кристалле в сторону входной оптической поверхности. Движение люминесцирующего «облака» сопровождается формированием канала оптического пробоя (трека) диаметром 70-75 мкм. Полное время формирования оптического пробоя кристалла длиной 10 мм составило ~ 1,3 сек. Мгновенная скорость движения области пробоя - V (мм/с) = dX/dt - в начальный период, как оказалось, значительно выше скорости его продвижения во второй половине кристалла. Пробой заканчивается разрушением передней грани кристалла, на которую падает излучение лазера.

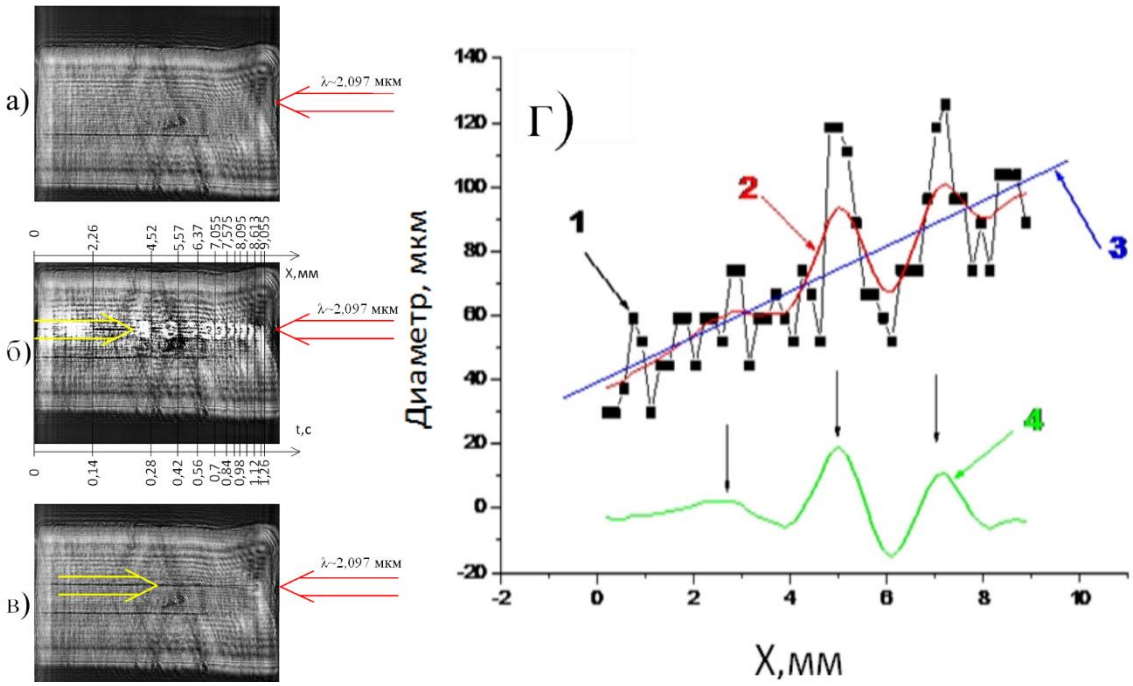

Рисунок 3 а, б, в – Результаты обработки цифровых голограмм при пробое монокристалла $ZnGeP_2$ лазерным излучением; г– зависимость диаметра трека оптического пробоя от расстояния X, мм, отсчитываемого от выходной поверхности навстречу падающему лазерному лучу. 1 – Данные, полученные из измерений; 2 – данные после двойного сглаживания по 5 точкам; 3 – Линейная регрессия; 4 – Отклонение сглаженных значений от линии регрессии.

Полученная методом наименьших квадратов зависимость (2) скорости распространения трека оптического пробоя в кристалле $ZnGeP_2$ представляет гладкую монотонную функцию от текущего времени при плотности энергии излучения 0,3 Дж/см^2:

$$V(\text{мм/сек}) = dX/dt \ = 4{,}62/(t + 0{,}32) \qquad (2)$$

Согласно аппроксимации, начальная скорость процесса формирования пробойного трека - V_{in} = 14,4 мм/с, финальная скорость процесса - V_{fin} = 3,5 мм/с.

Изменение структуры под действием излучения свидетельствует о повышении мгновенной эффективной температуры до значений, превышающих температуру плавления соединения $ZnGeP_2$ - 1025° С [12]. Резкое повышение температуры кристалла и его локальное плавление приводит к последующей закалке расплава, формирующей вдоль лазерного луча трек оптического пробоя и диффузию свободных носителей от разогретой области кристалла в перпендикулярном к лазерному лучу направлении. Поперечный градиент температуры, перпендикулярный к направлению распространения лазерного излучения, заставляет свободные носители диффундировать из высокотемпературной зоны генерации (в которой они являются равновесными и в люминесценции проявиться не могут) в не нагретые области кристалла, в которой они становятся неравновесными и рекомбинируют, по крайней мере частично, на люминесцентных переходах (уровнях точечных дефектов), создавая тороидальное распределение интенсивности свечения. Снижение скорости формирования трека пробоя от координаты (от времени) объяснялось ее связью с изменением поперечного сечения трека и объема, разогреваемого лазерным лучом материала. Диаметр трека увеличивается от ≈ 40 мкм на начальном участке трека до ≈ 100 мкм (см. Рис 3 г) на входной апертуре кристалла. Поперечное сечение изменяется приблизительно в ≈ 6 раз, что близко к отношению скоростей формирования трека на входной и выходной поверхности кристалла (≈ 5,3 раза).

На рис. 4 представлен пробой в другой точке того же кристалла при воздействии более мощного лазерного излучения – 0,6 Дж/см^2. В этом случае пробой также возник вблизи задней поверхности, но процесс формирования трека протекает в 2 раза быстрее, что согласуется с двукратным увеличением плотности энергии луча накачки и тепловым механизмом пробоя. Время формирования трека пробоя составила ~ 0,67 сек.

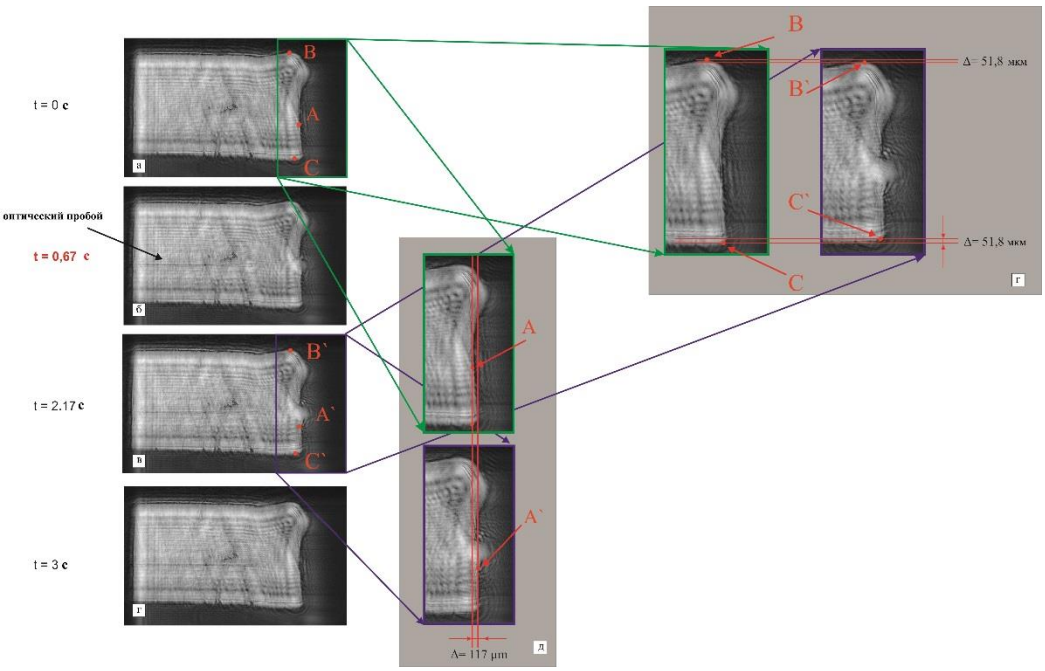

Рис. 4 – Результаты обработки цифровых голограмм при пробое монокристалла $ZnGeP_2$ лазерным излучением с плотностью энергии 0,6 Дж/см^2 : a – монокристалл до воздействия излучения; b – пробой материала; c – термическим расширением кристалла вблизи места локализации трека оптического пробоя; d – релаксация размеров монокристалла после воздействия излучения; e – изменение поперечных размеров элемента в момент оптического пробоя относительно размеров элемента в момент отсутствия воздействия лазерного излучения; f – изменение продольных размеров в восстановленном изображении элемента в момент оптического пробоя относительно размеров элемента в момент отсутствия воздействия лазерного излучения.

При сопоставлении геометрических (размерных) параметров изображений до лазерного воздействия и в момент воздействия (рис.4. e, f) было обнаружено, что, когда завершается формирование трека, длина кристалла в продольном направлении в месте выхода трека на поверхность увеличивается на ~ 117 мкм (Рис. 4f), а в поперечном уменьшается на величину ~ 103 мкм (Рис.8e).

Была проведена оценка температуры, развивающейся в центральной части трека под действием оптического луча по относительной продольной деформации кристалла dL/L = 0,0117. Используя среднеарифметические значения известных [13] коэффициентов термического расширения (β_{av}) $ZnGeP_2$:

в интервале температур ~ 293 К - 573 К $\beta_{av}(293K - 573K) = 16{,}7 \cdot 10^{-6}K^{-1}$

и более высоких температурах > 573 К $\beta_{av}(> 573K) = 8{,}59 \cdot 10^{-6}K^{-1}$

были получены следующие данные:

Удлинение 10-мм кристалла $ZnGeP_2$ при его нагреве до 573 К составило

$$dL(293K - 573K) \approx 47\text{мкм}$$

Последующее удлинение исследованного кристалла при температурах T > 573° К составило

$$dL(573K) \approx 117 - 47 \approx 70 \text{ мкм}.$$

Температурный интервал, необходимый для дополнительного удлинения кристалла на 70 мкм составляет

$$dT(> 573K) = (dL/L)/\beta_{av}(> 573K) = (70\text{мкм}/10000\text{мкм})/(8{,}59 \cdot 10^{-6}) \approx 815K$$

Следовательно, для изменения длины кристалла на 117 мкм потребуется повышение его температуры до величины ~ $T_{TP} = 573K + 815K = 1388K(1115°C)$.

Полученная оценка значений температуры в треке пробоя, выше точки плавления соединения приблизительно на ≈ 90 К, что согласуется с выводом о термической природе происхождения трека пробоя. Механическая деформация кристалла является упругой, и после завершения процесса формирования трека пробоя по всей длине кристалла происходит быстрая релаксация решетки.

В **третьей главе** представлены результаты определения энергетических и спектральных характеристик параметрического генератора света на базе нелинейного кристалла $ZnGeP_2$ с накачкой излучением Ho:YAG лазера.

В качестве источника накачки ПГС использовался импульсно-периодический Ho:YAG - лазер (λ = 2,097 мкм) работающий при частоте следования импульсов 10 кГц и при длительности импульсов 26 нс. В однопроходной резонатор, образованный двумя зеркалами (полностью отражающим генерируемое в ПГС излучение и зеркалом с 50% отражением) помещался монокристалл $ZnGeP_2$ длиной 20 мм с нанесенными на рабочие торцы просветляющими покрытиями на длинах волн λ = 2,097 мкм и λ = 3,5-4 мкм (производство фирмы ООО «ЛОК» г. Томск, Россия).

В ходе экспериментальных исследований были определены: средняя мощность излучения ПГС ($P_{пгс}$) в диапазоне λ ~ 3,5-4,8 мкм и КПД генерации ПГС в зависимости от мощности накачки и плотности энергии. Экспериментальные результаты представлены на рис. 5. Существенный рост средней мощности и КПД параметрической генерации наблюдается (см. рис. 5) при значении средней мощности накачки ≥ 2 Вт и плотности энергии излучения накачки на торце нелинейного кристалла ≥ 0,16 Дж/см^2.

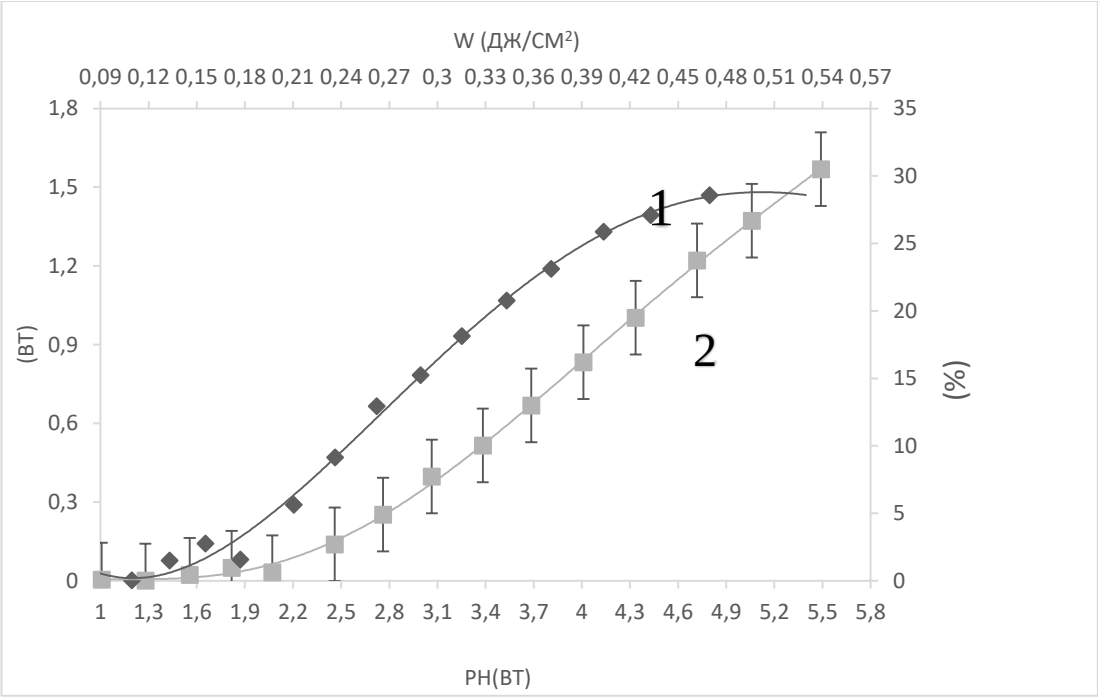

Рисунок 5 – Зависимости мощности ПГС от средней мощности накачки – 1; КПД параметрического генератора – 2

Дифференциальный КПД ПГС составил ~ 3,9% при значениях средней мощности накачки <2 Вт и ~ 49,8% при более высоких значениях средней мощности накачки. Максимальное значение средней мощности излучения ПГС, достигнутое в эксперименте, составило ~ 1,5 Вт и КПД ~ 28,6 % при средней мощности излучения накачки ~ 5,5 Вт и плотности энергии накачки ~ 0,47 Дж/см^2. Из представленной на рис. 5 зависимости КПД от плотности энергии накачки и результатов, полученных в работах [14-15], видно, что дальнейшее увеличение плотности энергии накачки (свыше ~ 0,4 Дж/см^2) не приводит к росту эффективности генерации, а выходная мощность растет за счет уменьшения порога параметрической генерации. Соответственно, увеличение средней мощности и импульсной энергии генерации можно осуществлять за счет увеличения мощности накачки, сохраняя плотность энергии накачки на уровне ~ 0,4 Дж/см^2 при соответствующем увеличении диаметра пучка излучения накачки.

В **четвёртой главе** представлены результаты экспериментальных исследований энергетических характеристик генерации ТГц-излучения в монокристалле $ZnGeP_2$ с накачкой двухчастотным излучением внутрирезонаторного параметрического генератора света (ПГС) на базе нелинейного кристалла KTP, накачиваемого излучением Nd:YAG-лазера (λ = 1,064 мкм) в режиме Q-switch, а также результаты расчетов влияния энергетических характеристик излучения накачки на эффективность генерации ТГц излучения в монокристалле $ZnGeP_2$ на примере излучения лазера на парах стронция.

Схема экспериментального стенда по генерации ТГц-излучения в монокристалле $ZnGeP_2$ представлена на рис. 6.

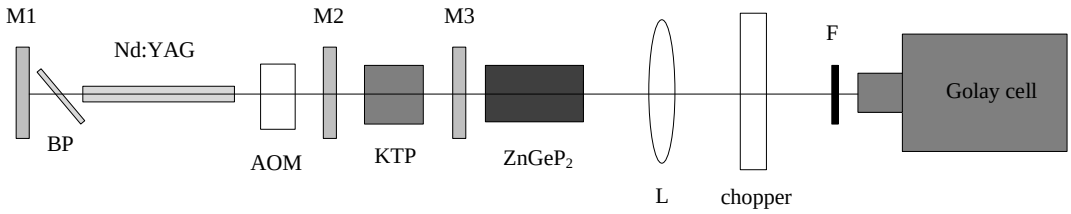

Рис. 6 – Схема экспериментального стенда: M1, M2, M3 – зеркала; BP – брюстеровская пластинка; AOM – акустооптический модулятор; KTP – кристалл; $ZnGeP_2$ – монокристалл; L – ТГц-линза; Choper – модулятор излучения; F – ТГц-фильтр

Спектральная ширина линий ПГС составила ~ 0.7 нм. Длительность импульсов генерации по полувысоте составила ~ 10 нс. Максимальная частота следования, достигнутая в эксперименте, составила ~ 800 Гц. Максимальная средняя мощность генерации составила ~ 600 мВт, суммарная энергия излучения в импульсе на обеих длинах волн ~ 1 мДж. Максимальный диапазон перестройки в ИК диапазоне составлял 1,9-2,4 мкм, а максимальный диапазон перестройки в ТГц диапазоне при накачке двухчастотным излучением нелинейного кристалла $ZnGeP_2$ составлял от 0,5 до 2,7 ТГц.

В ходе эксперимента использовался кристалл $ZnGeP_2$ с линейными размерами 5x6x10 мм, вырезанный под углами $\theta = 15^0$ и $\varphi = 0$. Поглощение облученного с 2-х сторон быстрыми электронами (~ 8 МэВ) монокристалла $ZnGeP_2$ на $\lambda = 2{,}097$ мкм составляло ~ 0.04 $см^{-1}$.

Накачка монокристалла $ZnGeP_2$ осуществлялась при диаметре пучка двухчастотного излучения накачки ~ 900 мкм по уровню $1/e^2$ и плотности энергии излучения накачки ~ 0,2 $Дж/см^2$. Регистрация ТГц-излучения осуществлялась при помощи ячейки Голея. На рис. 7 приведена зависимость средней мощности генерации ТГц-излучения (λ = 181 мкм) от частоты следования импульсов накачки ПГС (е поляризация –λ = 2,1078 мкм и 0-поляризация – λ = 2,133 мкм) при суммарной импульсной энергией излучения ~ 1 мДж.

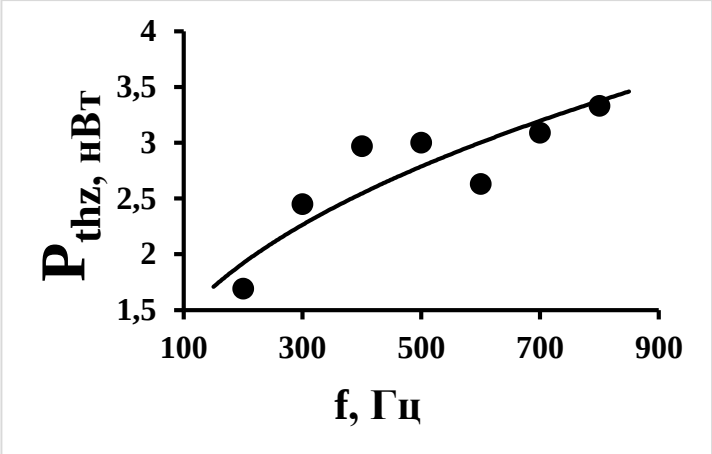

Рисунок 7 – Зависимость средней мощности ТГц-излучения (1,65 ТГц) от частоты следования импульсов накачки (плотность энергии излучения накачки 0,2 $Дж/см^2$)

Максимальное значение средней мощности ТГц излучения в эксперименте составило 3,3 нВт, импульсная мощность генерации ТГц излучения составила ~ 0.4 мВт, а КПД преобразования излучения накачки в излучение ТГц диапазона составило ~ 0.4 10^{-6} %.

Была получена перестройка ТГц-излучения на длинах волн от 120 мкм до 270 мкм. В данном эксперименте максимальный диапазон перестройки ТГц-излучения был ограничен апертурой нелинейного кристалла $ZnGeP_2$.

Были проведены расчеты условий синхронизма, а также энергетических характеристик генерируемого ТГц излучения на разностной частоте в монокристалле $ZnGeP_2$ при накачке излучением лазера на парах стронция. Генерация в лазере на парах стронция реализуется в ближнем и среднем ИК-диапазоне в импульсно-периодическом режиме на длинах волн: 1,09 мкм; 1,03 мкм; 2,60 мкм; 2,69 мкм; 2, 92 мкм; 3,01 мкм;3,06 мкм; 6,456 мкм.

В **разделе 4.4** импульсная мощность ТГц-излучения, генерируемого на разностной частоте в приближении медленно меняющихся амплитуд и приближении заданного поля, без учета влияния поглощения определяется соотношением (3) [16].

$$P_{thz} = \frac{2\omega_i^2 d_{eff}^2 L^2 P_p P_s}{\varepsilon_0 c^3 n_p n_s n_i} sinc^2\left(\frac{|\Delta k| L}{2}\right), \qquad (3)$$

где ω_i – частота генерируемого излучения; d_{eff} – коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка, L – длина кристалла; P_p, P_s – импульсная мощность излучения накачки и излучения сигнальной волны соответственно; ε_0 – диэлектрическая проницаемость в вакууме; c – скорость света; n_p, n_s, n_i – показатели преломления для излучения накачки, сигнальной и холостой волн, соответственно.

На рис. 8 проведены результаты расчета средней мощности ТГц-излучения на длинах волн ~ 63 мкм; 77 мкм; 97мкм; 184 мкм в зависимости от средней мощности генерации лазера на парах стронция (частота следования импульсов 10 кГц, длительность импульсов 1 нс). Расчеты проводились при оптимальной длине монокристалла $ZnGeP_2$ соответствующей наиболее эффективной генерации для каждой из вышеуказанных линий. Как показали расчеты, уровень мощности ТГц-генерации в монокристалле $ZnGeP_2$ может достигать ~ 10 мВт при накачке кристалла двумя линиями лазера на парах Sr со средней мощностью ~ 16 Вт в каждой линии и длительности импульсов ~ 1 нс.

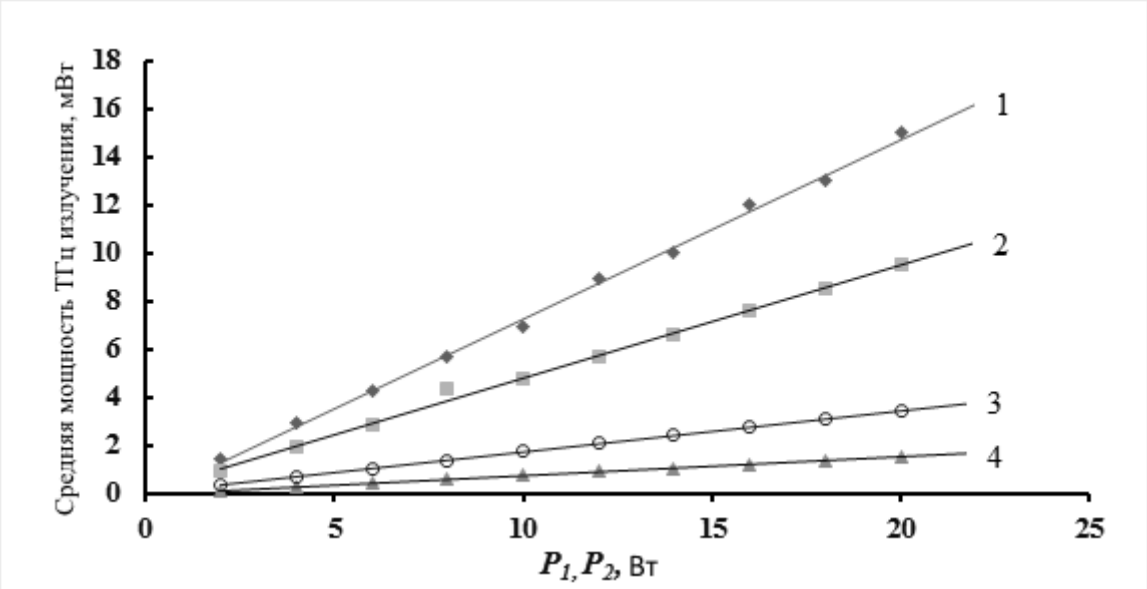

Рисунок 8 – Зависимость средней мощности ТГц-излучения (λ_3) от средней мощности волны накачки (λ_1) и сигнальной волны (λ_2) при длительности импульсов ~ 1 нс: 1 – (λ_1 = 2,92 мкм; λ_2 = 3,01 мкм; λ_3= 97,65 мкм); 2 – (λ_1 = 3,01 мкм; λ_2 = =3,06 мкм; λ_3= 184 мкм); 3 – (λ_1 = 2,92 мкм; λ_2 = 3,06 мкм; λ_3= 63,823 мкм); 4 – (λ_1 = 2,6 мкм; λ_2 = 2,69 мкм; λ_3= 77,7 мкм)

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы:

1. С использованием метода цифровой голографии визуализированы основные типы объемных дефектов монокристалла $ZnGeP_2$: полосы роста и иглообразные включения вторых фаз. При использовании Фурье анализа, полученных цифровых голографических изображений объема монокристалла выявлены основные физические факторы, влияющие на образование полос роста в процессе роста монокристалла из предварительно синтезированного материала.

На основе проведенных исследований была разработана методика диагностики заготовок нелинейных элементов на наличие или отсутствие объемных дефектов на основе метода цифровой голографии и внедрена в технологический процесс производства монокристалла $ZnGeP_2$. Внедрена в производство методика Фурье анализа голографических изображений объема монокристалла содержащего полосы роста, позволяющая идентифицировать процессы, приводящие к их появлению и на основе полученной информации корректировать режимы работы ростовых термических печей.

2. С использованием метода цифровой голографии визуализирован процесс формирования оптического пробоя монокристалла $ZnGeP_2$ при воздействии импульсного излучения Ho:YAG лазера. Установлена тепловая природа оптического пробоя монокристаллов $ZnGeP_2$ при воздействии лазерного излучения на длине волны ~ 2,1 мкм. Определена температура в формирующемся пробойном треке монокристалла по упругим деформациям кристалла в процессе оптического пробоя с использованием методов цифровой голографии.

3. Показано что при параметрической генерации в монокристалле $ZnGeP_2$ с накачкой излучением Ho:YAG лазера работающего при частоте следования импульсов 10 кГц и длительности импульсов 26 нс имеются пороговые условия по средней мощности накачки ~ 2 Вт и плотности энергии излучения накачки на входной грани монокристалла ~ 0,16 Дж/см^2. Рост эффективности генерации наблюдается с увеличением плотности энергии излучения накачки до ~ 0.4 Дж/см^2.

4. Исследован процесс генерации ТГц излучения в монокристалле $ZnGeP_2$ на разностной частоте при накачке излучением в диапазоне длин волн 2-3 мкм. Показана возможность повышения эффективности генерации ТГц излучения за счет уменьшения поглощения излучения накачки в данном спектральном диапазоне по сравнению с диапазонами длин волн в области 1 и 10 мкм, а также за счет увеличения эффективной длины кристалла.

5. В монокристалле $ZnGeP_2$ получена генерация ТГц-излучения на разностной частоте е-о-о типа со средней мощностью (3,24±0,59) нВт на длине волны λ = 181 мкм. Реализована перестройка ТГц-излучения в диапазоне длин волн ~ 120-270 мкм при накачке излучением двухчастотного параметрического генератора света на базе кристалла $KTiOPO_4$

6. Расчеты условий генерации ТГц излучения на разностной частоте в нелинейном кристалле $ZnGeP_2$ при накачке излучением стронциевого лазера показали, что уровень средней мощности генерируемого ТГц-излучения может достигать ~ 10 мВт при уровне средней мощности накачки ~ 16 Вт в каждой линии и длительности импульсов ~ 1 нс. При этом реализуется линейная зависимость нарастания средней мощности ТГц-генерации с увеличением средней мощности генерации лазера на парах стронция.

Список цитируемой литературы

1. Schunemann P.G., Zawilski K.T., Pomeranz L.A., Creeden D.J., Budni P.A. Advances in nonlinear optical crystals for mid-infrared coherent sources // Journal of the Optical Society of America B. 2016.V.33,№ 11. P. D36-D43.
2. Hemming A., Richards J., Davidson A. A., Carmody N., Bennetts S., Simakov N., Haub 99 W mid-IR operation of a ZGP OPO at 25% duty cycle // Optics Express.2013.V. 21, №8.P.10062-10069.
3. Haakestad M.W., Fonnum H., Lippert E. Mid-infrared source with 0.2 J pulse energy based on nonlinear conversion of Q-switched pulses in $ZnGeP_2$ // Optics Express. 2014.V. 22, №7.P. 8556-8564.
4. Qian C., Yao B., Zhao B., Liu G., Duan X., Ju Y., Wang Y. High-speed robust polarization modulation for quantum key distribution // Optics Letters.2019.V 44, №21, P. 5262-5265.
5. Kitaeva G.Kh. Terahertz generation by means of optical lasers // Laser Physics Letters. 2008. V. 5, № 8. P. 559–576.

6. Shi W., Ding Y.J. Continuosly tunable and coherent teraherz radiastion by means of phase-matched difference-frequency generation in zinc germanium phosphide.// Applied Physics Letters.2003. V. 83. P. 848.
7. Ding Y.J., Zotova I.B. Coherent and tunable terahertz oscillators, generators, and amplifiers.// Journal of Nonlinear optical Physics & Materials.2002. V. 11, № 1. P. 75-97.
8. Dmitriev V.G.,Gurzadyan G.G.,Nikogosyan D.N.Handbook of Nonlinear Optical Crystals. Berlin, New York: Springer, 1999. 413 p.
9. Creeden D., McCarthy J.C., Ketteridge P.A., Southward T., Schunemann P.G., Komiak J.J., Dove W., Hicklis E.P. Compact fiber-pumped terahertz source based on difference frequency mixing in ZGP // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. 2007. V. 13, N 3. P. 732–736.
10. Schnars U. Digital Hologram Recording, Numerical Reconstruction, and Related Techniques. B: Sprinder. 2005, 164 p.
11. Verozubova, G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Ruzaikin M.P. $ZnGeP_2$ synthesis and growth from melt. Materials Science and Engineering B. 1997. V.48. P. l9l–197.
12. Buehler E., Wernick J.H. Concerning growth of single crystals of the II-IV-V diamond-like compounds $ZnSiP_2$, $CdSiP_2$, $ZnGeP_2$, and $CdSnP_2$ and standard enthalpies of formation for $ZnSiP_2$ and $CdSiP_2$ // Journal of Crystal Growth. 1971, V.8, № 4.P. 324–332.
13. Nikogosyan D. Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey. New York: Springer. 2005, 440 p.
14. Антипов О.Л, Еранов И.Д., Косицын Р.И. Параметрические генераторы света среднего ИК диапазона мощностью 10 Вт на основе элементов $ZnGeP_2$, накачиваемых излучением Но : YAG-лазера с волоконно-лазерной накачкой. Экспериментальное и численное исследование // Квантовая электроника. 2017. Т. 47, № 7. С. 601–606.
15. Lippert E., Nicolas S., Arisholm G., Stenersen K., Rustad G. Mid-infrared laser source with high power and beam quality // Applied Optics .2006. V. 45, № 16. P. 3839-3845.
16. Aggarwal R. L., Lax B. Nonlinear Infrared Generation. New York: Academic. 1977, 28 p.