

doi: 10.3788/gzxb20154408.0819001

# Al、S 和 Te 掺杂 GaSe 晶体的光学及倍频特性

冯志书<sup>1</sup>, 李晓明<sup>1</sup>, 于丹<sup>1</sup>, 康智慧<sup>2</sup>, 高锦岳<sup>2</sup>

(1 空军航空大学, 长春 130022)

(2 吉林大学 物理学院, 长春 130023)

**摘 要:** 对不同浓度 Al、S 和 Te 掺杂 GaSe 晶体的透过率和倍频特性进行了研究. 结果表明, 适宜浓度的掺杂晶体在透明波段内吸收系数约为  $\alpha \leq 0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ , 适于非线性应用. GaSe : S 晶体透过率曲线向短波方向移动, 且更适于高浓度掺杂, 而 Al 和 Te 掺杂晶体透明范围的波段截止波长向长波方向移动, 且移动幅度小于 S 掺杂晶体, 当掺杂浓度达到 GaSe : Al (0.5 mass%) 和 GaSe : Te (5 mass%) 时, 晶体光学质量明显下降. 通过 fs Ti : Sapphire 激光和 CO<sub>2</sub> 激光泵浦下 I 类倍频实验发现, S 掺杂晶体相位匹配曲线向短波方向移动, 倍频输出功率比纯 GaSe 晶体有明显提高, 最佳掺杂浓度为 2 mass%. Al 和 Te 掺杂晶体相位匹配角与纯 GaSe 晶体相比没有明显变化, 实验结果与理论曲线符合较好. 利用非线性方法研究发现当掺杂浓度不超过 5 mass% 时, GaSe : Te 晶体与纯 GaSe 同样属于六角形结构. 三种掺杂方式最佳掺杂浓度分别为 GaSe : Al (0.1 mass%), GaSe : S (2 mass%) 和 GaSe : Te (0.5 mass%), 在 CO<sub>2</sub> 激光泵浦下, 三者频率转换效率之比约为 1 : 0.6 : 0.5. 在所使用的晶体样本中, GaSe : S (2 mass%) 晶体性能最佳, 其频率转换效率可达纯 GaSe 晶体的 3 倍左右.

**关键词:** 非线性光学; 晶体; 掺杂; GaSe; 透过率; 倍频; 相位匹配

**中图分类号:** TN248.22; O734+.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4213(2015)08-0819001-6

## Optical and Second Harmonic Properties in Al, S and Te Doped GaSe Crystals

FENG Zhi-shu<sup>1</sup>, LI Xiao-ming<sup>1</sup>, YU Dan<sup>1</sup>, KANG Zhi-hui<sup>2</sup>, GAO Jin-yue<sup>2</sup>

(1 Aviation University of Air Force, Changchun 130022, China)

(2 College of Physics, Jilin University, Changchun 130023, China)

**Abstract:** The transparency and second harmonic properties of Al, S and Te doped GaSe crystals were studied. Low absorption coefficients of  $\alpha \leq 0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$  are found in crystals with suitable doping level in transparent range which can be used in nonlinear devices. High doping level is allowed in GaSe : S crystals whose transparency spectra shift towards to short-wavelength range. The short wavelength transparency cut-off of both Al and Te doped crystals shifts more slowly than S doped crystals towards to opposite direction. The optical quality of the crystals has declined markedly when the doping concentration up to GaSe : Al (0.5 mass%) and GaSe : Te (5 mass%). The phase matching curves shift towards to short-wavelength and output power is significantly higher in S doped GaSe crystals than that in pure GaSe crystals with fs Ti : Sapphire laser and CO<sub>2</sub> laser pumping. The optimal doping concentration is ascertained as 2 mass%. No obvious differences of type I second harmonic phase matching angle between Al, Te doped and pure crystals are found. The experimental results are in good agreement with theoretical curve. GaSe : Te crystals are found to possess the hexagonal structure like  $\epsilon$ -GaSe when the doping concentration is no more than 5 mass% with nonlinear method. The SHG efficiency ratio of the optimal doped crystals GaSe : Al (0.1 mass%), GaSe : S (2 mass%) and GaSe : Te (0.5 mass%) is

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(No. 2011CB921603)资助

第一作者: 冯志书(1984-), 女, 讲师, 博士研究生, 主要研究方向为非线性光学. Email: zhishu\_feng@163.com

导师: 高锦岳(1940-), 男, 教授, 学士, 主要研究方向为激光物理和量子光学. Email: jygao@jlu.edu.cn

收稿日期: 2015-02-15; 录用日期: 2015-05-07

about 1 : 0.6 : 0.5 under CO<sub>2</sub> laser pumping. GaSe : S (2 mass%) crystal shows the best performance whose efficiency is about 3 times higher than that in pure GaSe among all used samples.

**Key words:** Nonlinear optics; Crystal; Doped; GaSe; Transparency; Second harmonic; Phase matching

**OCIS Codes:** 190.4400, 160.4330, 140.3515

## 0 引言

硒化镓(GaSe)晶体是一种性能非常优越的非线性晶体材料,无论是在红外波段还是在太赫兹波段,该晶体都表现出了良好的性质和广阔的应用前景<sup>[1-4]</sup>. GaSe晶体兼具很多优点,例如透明范围宽、吸收系数小、双折射系数大、非线性系数大和损伤阈值高等,同时能在几乎整个透明范围内实现相位匹配,被广泛用于各种非线性频率转换装置中<sup>[3]</sup>. 尽管有多方面的优势,但其层状结构也导致了一系列缺点,例如 Mohs 硬度很低(几乎为零),晶体生长过程中可能存在一定的缺陷,层与层之间极易劈裂等等,这些严重限制了该晶体的实际应用<sup>[3,5]</sup>. 研究表明在晶体中掺杂杂质是一种改善晶体性能的有效方法,例如 S<sup>[6-8]</sup>、In<sup>[6]</sup>、Al<sup>[9-10]</sup>、Te<sup>[7]</sup>、Er<sup>[11]</sup>,甚至是 AgGaS<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、AgGaSe<sub>2</sub><sup>[12]</sup> 等. 在不同的掺杂元素中,Al 掺杂对晶体硬度的改善最为明显<sup>[9]</sup>,但这种掺杂对晶体透过率以及相位匹配等光学性质的改善情况需要进一步研究. 对于 Te 掺杂晶体短波区域透过率与晶体成分的关系研究得较早<sup>[13]</sup>,但对该晶体结构和倍频特性的研究也还有所欠缺. 在 GaSe 晶体中掺杂 S 元素以改善其各方面性质是研究得较早同时也是研究得最多的掺杂方式之一,这种掺杂方式能够明显提高晶体的机械强度,同时对晶体的损伤阈值也有明显提高<sup>[3-14]</sup>. 本文以纯 GaSe 及不同浓度的 Al、S、Te 掺杂 GaSe 晶体为研究对象,对其透过特性进行了测量和分析,对掺杂晶体在飞秒 Ti : Sapphire OPA 和 CO<sub>2</sub> 激光器泵浦下的 I 类倍频相位匹配特性进行了实验研究,用非线性方法确定了 GaSe : Te 晶体的晶体结构,并对各种不同掺杂晶体的性质进行了对比,为掺杂 GaSe 晶体的进一步研究及该晶体在非线性光学方面的应用提供了一定的参考.

## 1 掺杂晶体的透过率

分别使用 TU-1901 型紫外-可见分光光度计(在 0.2~0.9 μm 范围内 Δλ=0.05 nm)和 Auatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪(在 2.5~25 μm 范围内 Δν=4 cm<sup>-1</sup>)对各掺杂晶体样本在可见光波段和红外波段的透过率进行了测量,测量结果如图 1.

图 1 给出了厚度为 1±0.05 mm 的晶体样本的透过率曲线,可以看出,S 掺杂晶体在透明范围内透过率比纯 GaSe 晶体有所增大,同时波段截止波长向短波方向移动,并且这种移动趋势随掺杂浓度的增大更加明

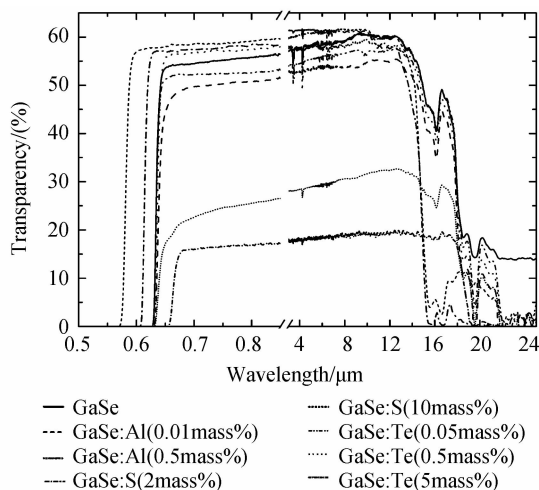


图 1 1 mm 厚掺杂晶体的全波段透过率曲线

Fig. 1 Full range transparency spectra for 1 mm thick doped crystals

显,从晶体外观上也可以看出随着 S 掺杂浓度的增大,晶体的颜色逐渐变浅,这与以往的研究结果相吻合<sup>[8]</sup>. 对于 Al 和 Te 掺杂晶体,当掺杂浓度较小时,晶体的吸收系数相对较小,约为  $\alpha \leq 0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ,当 Al 掺杂质量百分含量达到 0.5 mass%,Te 掺杂质量百分含量达到 5 mass%时,晶体的光学质量下降明显,不适宜用于非线性装置中. 这是由于 Te 原子较大,进入到 GaSe 晶格中较困难,而尽管 Al 原子很小,但研究发现没有 AlSe 化合物存在<sup>[3]</sup>,因此这两种掺杂方式都不适宜高浓度掺杂. 在长波方向的波段截止波长附近,Al 和 Te 的掺杂都没有改变声子吸收峰的位置,吸收峰的强度改变也不明显,仅当 Te 掺杂浓度达到 5 mass%时,在长波部分声子吸收峰退化得非常不明显.

从图 1 中很难看出 Al 和 Te 掺杂晶体在透明范围短波方向波段截止波长处的变化,图 2 给出了厚度为 20~80 μm 晶体薄片的透过率在该处的细节图.

由图 2 可以看出,Al 和 Te 的掺杂均使晶体短波方向的波段截止波长向长波方向移动,但移动幅度比 S 掺杂晶体小得多,所有掺杂晶体短波方向的波段截止波长均不超过 0.625 μm. 仅当 Te 掺杂浓度高达 5 mass%时相应值增大到 0.65 μm 左右. 在  $\lambda \leq 0.62 \mu\text{m}$  时,掺杂晶体的吸收系数比纯 GaSe 晶体有所增大.

总的看来,S 掺杂晶体的透过率曲线呈现向短波方向移动的趋势,同时随着掺杂浓度的增大,这种移动更加明显,在高浓度掺杂时,晶体在透明范围内仍然能够保持较高的透过率,也就意味着 GaSe : S 晶体允许高浓度掺杂,并且可以通过控制 S 的掺杂浓度控制晶

体的透明范围.对于Al和Te两种掺杂方式来说,当掺杂浓度有限时,对GaSe晶体的透过特性没有带来很明显的改善,当掺杂浓度分别达到0.5 mass%和5 mass%时,晶体透过率急剧减小,光学质量明显下降.

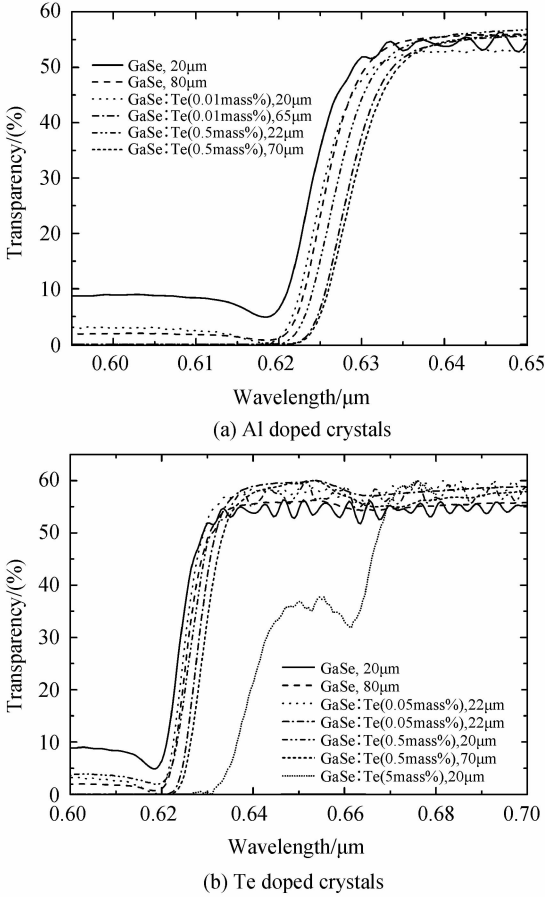


图2 微米级厚度晶体短波透过率曲线  
Fig. 2 Short wavelength transparency spectra for  $\mu\text{m}$ -thick doped crystals

## 2 掺杂晶体的倍频特性

### 2.1 实验装置及方法

分别用飞秒Ti:Sapphire激光泵浦的光参量放大系统和CO<sub>2</sub>激光器对纯GaSe、GaSe:Al(0.01, 0.1, 0.5 mass%)、GaSe:S(2, 10 mass%)和GaSe:Te(0.05, 0.5, 5 mass%)晶体进行了倍频实验,实验采用I类倍频相位匹配方式,所使用的晶体样本厚度约为3 mm.实验光路如图3.

Ti:Sapphire飞秒激光泵浦的光参量放大系统包含的Topas-C光学参量放大器(OPA)可以产生波长为1.1~1.6  $\mu\text{m}$ 的信号光和波长为1.6~2.9  $\mu\text{m}$ 的闲频光,脉冲宽度在120 fs左右.系统输出波长可由计算机自动控制,实验主要利用2.2~2.9  $\mu\text{m}$ 波长的光.输出光功率可以达到0.5 W,光斑直径约为1.4 mm,不稳定性 $\leq 1\%$ .长波部分实验使用CO<sub>2</sub>激光器输出的

9.2~10.6  $\mu\text{m}$ 光作为基频光.不同谱线的平均输出功率约为90~150 mW,最大峰值功率近2 kW,脉冲宽度为250~300 ns,光斑直径约为3.5 mm. He-Ne激光器与光阑D<sub>1</sub>和D<sub>2</sub>一起用来准直光路. L<sub>1</sub>是焦距为65 mm的BaF<sub>2</sub>透镜,用来聚焦光束.晶体被置于旋转准确度为18''的转台上,由计算机精确控制其旋转角度.用自行设计的程序来记录转动角度和倍频信号的对应信息,当输出倍频信号达到最大值时相应的相位匹配角被程序自动记录下来,并在计算机上直接得到倍频信号和转动角度的曲线.

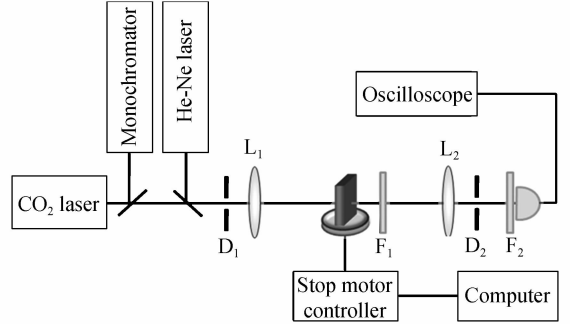


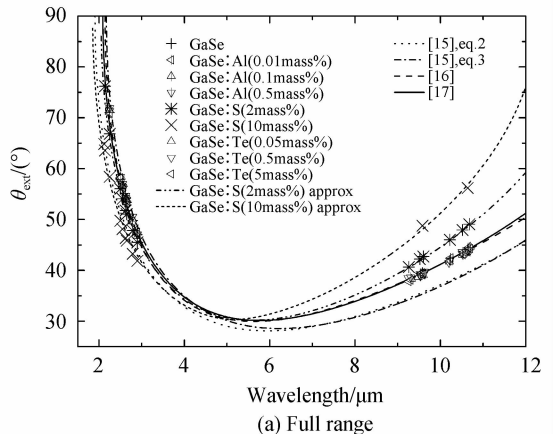
图3 倍频实验装置

Fig. 3 Experimental setup of SHG

L<sub>2</sub>是焦距为35 mm的BaF<sub>2</sub>透镜,用来把倍频光聚焦到探测器接收窗口上. F<sub>1</sub>和F<sub>2</sub>是两块LiF滤光片,用来截止剩余的CO<sub>2</sub>激光及杂散红外辐射.产生的倍频光用MG-30热释电探测器(响应波长范围为2~20  $\mu\text{m}$ ,探测率 $D \geq 7 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ )接收,用TDS3052示波器(Tektronix, 500 MHz)来显示.使用飞秒激光系统时,不用透镜聚焦,从晶体透射的光束进入V-FIR SBP300单色仪,并由PbS光导探测器(DPbS2900,探测率 $D \geq 5 \times 10^8 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ,响应时间 $\leq 200 \mu\text{s}$ ,电压响应度 $\geq 3 \times 10^4 \text{ V/W}$ )探测接收.

### 2.2 实验结果及讨论

倍频实验结果如图4,图中点表示相位匹配角的实验结果,实线为相关文献中给出的理论曲线,虚线为根据相位匹配角的实验结果模拟出的S掺杂GaSe晶体的相位匹配曲线.



(a) Full range

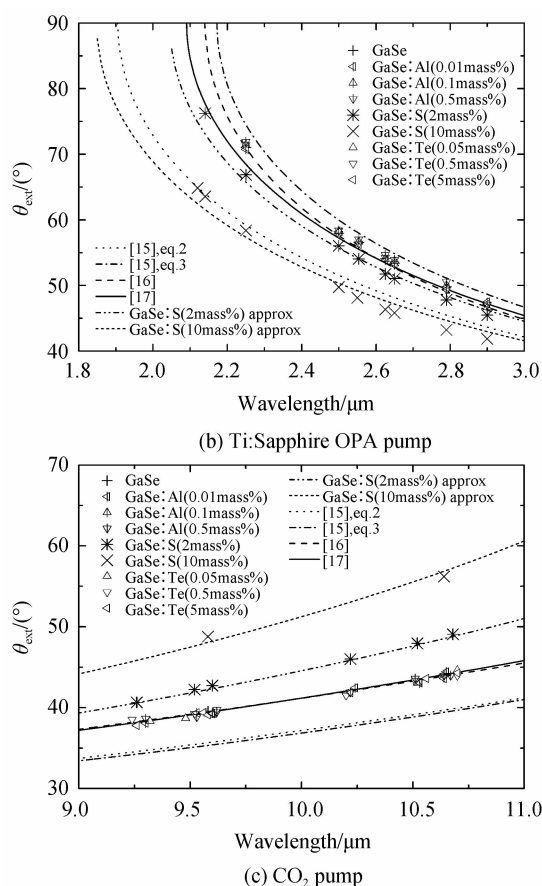


图4 掺杂晶体的倍频相位匹配角

Fig. 4 SHG phase matching angles indoped crystals

研究发现 S 掺杂晶体的 I 类倍频相位匹配角在短波部分比纯 GaSe 晶体有所减小,而在长波部分有所增大,并且随着掺杂浓度的增大,这种变化更加明显,也就是说 S 掺杂晶体的相位匹配曲线向短波方向移动,这与透过率曲线也向短波方向移动的结果相吻合.在短波部分显著减小的相位匹配角使得 S 掺杂 GaSe 晶体更便于在  $2\sim 3\ \mu\text{m}$  泵浦条件下实现相位匹配.

Al 和 Te 掺杂晶体的相位匹配角与纯 GaSe 晶体相比没有明显变化,尤其是与 Takaoka 等人<sup>[16]</sup>给出的理论曲线符合得很好,这是由于这两种掺杂晶体的杂质浓度很有限,几乎没有改变晶体的相位匹配特性.当基频光波长为  $2.25\ \mu\text{m}$  时,测得的相位匹配角比 Vodopyanov 等人<sup>[17]</sup>提出的理论值高约  $2^\circ$ .当波长小于  $2.25\ \mu\text{m}$  时,准确测量相位匹配角很困难,究其原因一方面是在相应波长时,相位匹配角随波长变化非常剧烈,另一方面此时晶体转动角度超过  $70^\circ$ ,造成晶体表面对入射光反射强烈,能进入到晶体内部与晶体发生相互作用的光强很弱,倍频转换效率和测量准确度也随之下降.这些因素严重限制了短波处相位匹配角的测量.

研究发现 S 掺杂晶体在倍频输出功率上有明显优势.当以波长  $2.4\ \mu\text{m}$ 、功率  $105\ \text{mW}$  的 fs OPA 作为基

频光时, $0.5\sim 2\ \text{mm}$  厚度晶体的倍频输出功率可达  $15\sim 25\ \text{mW}$ ,其中  $0.89\ \text{mm}$  厚纯 GaSe 晶体为  $21\ \text{mW}$ , $0.92\ \text{mm}$  厚 GaSe : Te ( $0.5\ \text{mass}\%$ ) 晶体为  $19\ \text{mW}$ ,而  $0.90\ \text{mm}$  厚 GaSe : S ( $2\ \text{mass}\%$ ) 晶体可达  $25\ \text{mW}$ .在  $\text{CO}_2$  激光作用下,掺杂晶体在转换效率方面提高明显,最佳掺杂浓度分别为 GaSe : Al ( $0.1\ \text{mass}\%$ ), GaSe : S ( $2\ \text{mass}\%$ ) 和 GaSe : Te ( $0.5\ \text{mass}\%$ ),其中 GaSe : S ( $2\ \text{mass}\%$ ) 晶体的倍频转换效率约为  $4.5\%$ .结合过去的研究结果,对于同样厚度的晶体来说,三者的频率转换效率之比约为  $1:0.6:0.5$ .选择最佳位置, GaSe : S ( $2\ \text{mass}\%$ ) 晶体的转换效率可达纯 GaSe 晶体的近 3 倍.根据实验结果可以确定 GaSe : S ( $2\ \text{mass}\%$ ) 晶体的二阶非线性系数为  $d_{22} = 0.89$ ,这比纯 GaSe 相应值小  $11\%$ .根据相关报道<sup>[6]</sup>,使用飞秒脉冲作用于 GaSe 晶体上时,S 掺杂 GaSe 晶体的可泵浦强度明显高于纯 GaSe 晶体, GaSe : S ( $2\ \text{mass}\%$ ) 和 GaSe : S ( $10\ \text{mass}\%$ ) 晶体相应值分别为纯 GaSe 晶体的 2.4 和 2.8 倍左右,使用  $\text{CO}_2$  激光作用时,S 掺杂晶体的损伤阈值也要大于纯 GaSe 晶体.因此,尽管非线性系数有所减小,但由于 S 掺杂晶体具有较高的损伤阈值,因此该晶体仍然可以获得更高的倍频输出功率.实验所使用的晶体样本没有经过抛光和打磨,因此可能对倍频输出功率造成影响.

### 3 Te 掺杂 GaSe 晶体的类型

利用非线性方法确定了 GaSe : Te 晶体的类型.以  $9.6\ \mu\text{m}$  的  $\text{CO}_2$  激光作为基频光,当晶体转过的角度刚好等于相位匹配角时,改变晶体的方位角,测量晶体旋转一周(即方位角转过  $360^\circ$ )过程中不同方位角时的倍频输出信号,实验中分别使用质量百分含量为  $2\ \text{mass}\%$  和  $5\ \text{mass}\%$  的 Te 掺杂 GaSe 晶体为样本,发

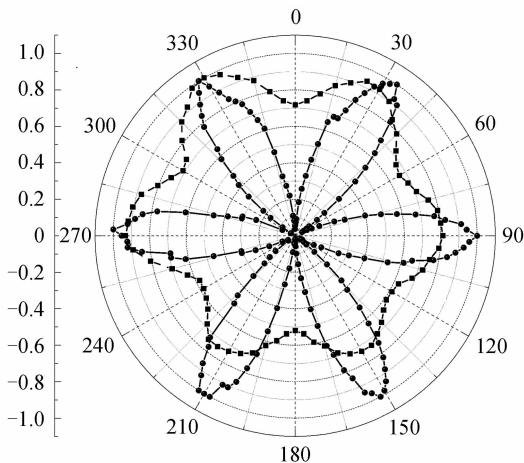


图5 归一化 I 类倍频信号随方位角的变化,圆点—GaSe : Te ( $2\ \text{mass}\%$ ),方点—GaSe : Te ( $5\ \text{mass}\%$ )  
Fig. 5 Normalized output signal as a function of azimuth angle for type I SHG, round—GaSe : Te ( $2\ \text{mass}\%$ ), square—GaSe : Te ( $5\ \text{mass}\%$ )

现获得的倍频信号与方位角之间存在如图5所示的关系,图中小圆点为实验数据,圆点距离圆心的半径为倍频信号强度,圆周的角度为方位角。

根据层与层之间堆积的方式不同,GaSe晶体可以分为四种不同类型,分别是 $\epsilon$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 和 $\beta$ 型<sup>[3]</sup>,这四种类型晶体I类相位匹配的二阶有效非线性系数分别为

$$d_{\text{eff}}^{\epsilon} = d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi$$

$$d_{\text{eff}}^{\gamma} = d_{31} \sin \theta - d_{22} \cos \theta \sin 3\varphi$$

$$d_{\text{eff}}^{\delta} = d_{31} \sin \theta$$

$$d_{\text{eff}}^{\beta} = 0$$

由图5可见,两种不同掺杂浓度GaSe:Te晶体的倍频信号随方位角的变化均呈以60度为周期的周期性的变化,尤其是GaSe:Te(2 mass%)晶体呈现出近乎完美的六角花瓣型图像,而在上述四种类型晶体的二阶有效非线性系数中只有 $\epsilon$ 型晶体具有同样的周期性变化特点,因此可以判断在Te掺杂浓度不超过5 mass%时GaSe:Te晶体与 $\epsilon$ 型纯GaSe晶体一样具有六角形结构。

## 4 掺杂晶体的性能改善情况

在GaSe晶体的生长过程中,存在各种类型的缺陷,例如存在Ga空缺以及层间堆积不整齐等,其中Ga空缺的存在是导致晶体性能变差的主要原因.掺杂的杂质元素能够占据Ga空缺,使GaSe的晶格结构变得更完整,进而使得晶体层与层之间堆积得更好,因此提高了晶体的光学质量,使得晶体在频率转换效率和激光损伤阈值等方面有所提高.另外,进一步完善的晶体结构也使晶体硬度增大,一些掺杂使晶体的机械性能改善明显。

Al原子是所有掺杂元素原子中最轻的,它能够占据Ga空缺使晶格缺陷得以补偿,使晶体光学质量有所提高,最佳的GaSe:Al(0.1 mass%)晶体比纯GaSe晶体的频率转换效率有一定的提高.此外Al原子也可能位于晶体层间使晶格之间作用加强,在层间形成较强的Al-Al键,因此GaSe:Al是所有掺杂GaSe晶体中硬度最大的晶体,对于同样的掺杂质量百分含量,该晶体硬度可达其它掺杂晶体的1.2~1.5倍左右.尽管Al是较轻的元素,但由于不存在AlSe化合物,因此GaSe:Al晶体的掺杂浓度相对很小,虽然能在一定程度上提高GaSe晶体的光学质量,但相关特性改善不及其它掺杂晶体。

S原子是几种掺杂元素原子中与Se原子相差最小的,GaS在结构上也最接近于GaSe,因此更易于融入GaSe晶体中,与此同时掺杂后晶体内部更加均一化,因此S掺杂GaSe晶体的光学质量比其它掺杂晶体好,尤其是选取合适的掺杂浓度,能使相应的损伤阈值和频率转换效率明显提高.随着S掺杂浓度的增加,

GaSe:S晶体的硬度呈线性增大,这是由于S原子取代了部分Se原子,使层间部分晶体类型变为 $\beta$ 型,而 $\beta$ 型晶体层间离子间距比其它类型小,范德华力明显增强,因而使得S掺杂晶体的机械特性有明显改善.综合多个方面考虑,GaSe:S晶体是各种掺杂晶体中综合性能最为优越的晶体。

Te是三种掺杂元素中原子体积和质量最大的,同时Te原子和Se原子之间的差别大于S(Al)原子和Se(Ga)原子,这样Te原子进入到GaSe晶格中就比较困难,实际掺杂浓度无法达到很大,因此与纯GaSe晶体相比,Te掺杂晶体的外观、机械强度、透明范围以及相位匹配角等变化都不明显.在掺杂浓度较小时,Te的掺杂能够弥补GaSe晶体原有的缺陷,使晶体光学质量有一定提高,选择合适的掺杂浓度能使CO<sub>2</sub>激光倍频转换效率有一定提高.当掺杂过量时,会有杂质在晶锭中沉积下来,给晶体带来其它形式的缺陷,此时晶体质量将明显下降。

## 5 结论

本文对Al,S和Te掺杂GaSe晶体的透过率进行了分析,发现S掺杂晶体的透过率曲线向短波方向移动明显,同时在晶体透明范围内透过率有小幅的增大,而Al和Te掺杂晶体的透过率曲线向相反方向移动,但移动幅度很小.在适宜的掺杂浓度时,晶体在透明波段内吸收系数约为 $\alpha \leq 0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ,适于非线性应用.当掺杂浓度达到GaSe:Al(0.5 mass%)和GaSe:Te(5 mass%)时,晶体光学质量明显下降.通过对相位匹配角的测量发现,S掺杂晶体的相位匹配曲线向短波方向移动,而Al和Te掺杂晶体的相位匹配角与纯GaSe晶体相比几乎没有变化,实验结果与理论曲线符合得较好,但实验没有获得2.25  $\mu\text{m}$ 以下波长的相位匹配角.研究发现由于具有更高的损伤阈值,尽管二阶非线性系数有所减小,但S掺杂晶体仍能获得更高的倍频输出功率,因此该掺杂晶体更适宜用于较大功率的非线性装置中.利用非线性方法确定当Te掺杂浓度低于5 mass%时没有改变晶体类型,也就是说适宜用于非线性装置中的该晶体均属于 $\epsilon$ 型晶体.研究发现,三种杂质元素的掺杂都在不同程度上弥补了GaSe晶体内部缺陷,提高了晶体的光学质量,使晶体的频率转换效率提高,最佳掺杂浓度的GaSe:Al(0.1 mass%),GaSe:S(2 mass%)和GaSe:Te(0.5 mass%)晶体的转换效率分别达到纯GaSe晶体的3倍、1.8倍和1.5倍左右.对比不同掺杂方式发现,S掺杂晶体的性能最为优越,而Al和Te原子由于进入到GaSe晶格中较困难,对晶体性能改善程度不及S掺杂方式明显.本文的研究结果为Al,S和Te掺杂GaSe晶体的非线性光学应用提供了一定的参考依据。

## 参考文献

- [1] HUANG Jing-guo, HUANG Zhi-ming, TONG Jing-chao, *et al.* Intensive terahertz emission from GaSe<sub>0.91</sub> S<sub>0.09</sub> under collinear difference frequency generation[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, **103**: 081104.
- [2] KOSOBUTSKY A V, SARKISOV S Y, BRUDNYI V N. Structural, elastic and electronic properties of GaSe under biaxial and uniaxial compressive stress[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, **74**: 1240-1248.
- [3] FENG Zhi-shu. Investigation on the optical, second harmonic and fs laser damage properties in pure and doped GaSe crystals [D]. Changchun: Jilin University, 2014, 15-17, 28-30.  
冯志书. 硒化镓及其掺杂晶体光学、倍频和飞秒激光损伤特性的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014, 15-17.
- [4] LI Jian-song, YAO Jian-quan, XU Xiao-yan, *et al.* Mid-infrared-radiation in the range of 8~19  $\mu\text{m}$  based on DFG in GaSe[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(8): 1491-1495.  
李建松, 姚建铨, 徐小燕, 等. 基于 GaSe 差频产生 8~19  $\mu\text{m}$  可调中红外辐射[J]. 光子学报, 2010, **39**(8): 1491-1495.
- [5] KOKH K A, ATUCHIN V V, GAVRILOVA T A, *et al.* Defects in GaSe grown by Bridgman method[J]. *Journal of Microscopy*, 2014, **256**(3): 208-212.
- [6] FENG Zhi-shu, KANG Zhi-hui, LI Xiao-ming, *et al.* Impact of fs and ns pulses on indium and sulfur doped gallium selenide crystals[J]. *AIP Advances*, 2014, **4**(3): 037104-1-6.
- [7] KANG Zhi-hui, GUO Jin, FENG Zhi-shu, *et al.* Tellurium and sulfur doped GaSe for mid-IR applications[J]. *Applied Physics B*, 2012, **108**: 545-552.
- [8] ZHANG Hong-zhi, KANG Zhi-hui, JIANG Yun, *et al.* SHG phase matching in GaSe and mixed GaSe<sub>1-x</sub> S<sub>x</sub>,  $x \leq 0.412$ , crystals at room temperature[J]. *Optics Express*, 2008, **16**(13): 9951-9957.
- [9] ZHANG Ying-fei, WANG Rong, KANG Zhi-hui, *et al.* AgGaS<sub>2</sub>- and Al-doped GaSe crystals for IR applications[J]. *Optics Communications*, 2011, **284**: 1677-1681.
- [10] GUO Jin, XIE Ji-jiang, ZHANG Lai-ming, *et al.* Characterization of optical quality of GaSe : Al crystals by exciton absorption peak parameters[J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2014, **25**(4): 1757-1760.
- [11] FENG Zhi-shu, GUO Jin, XIE Ji-jiang, *et al.* GaSe:Er<sup>3+</sup> crystals for SHG in the infrared spectral range[J]. *Optics Communications*. 2014, **318**: 205-211.
- [12] XIE Ji-jiang, GUO Jin, ZHANG Lai-ming, *et al.* Optical properties of non-linear crystal grown from the melt GaSe-AgGaSe<sub>2</sub>[J]. *Optics Communications*, 2013, **287**: 145-149.
- [13] EVTODIEV I. Anisotropy of the exciton processes in GaSe crystals with low S and Te concentrations[J]. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 2009, **4**(1): 1-13.
- [14] GUO Jin, LI Dian-jun, XIE Ji-jiang, *et al.* Limit pump intensity for sulfur-doped gallium selenide crystals[J]. *Laser Physics Letters*, 2014, **11**: 055401-055406.
- [15] ALLAKHVERDIEV K R, BAYKARA T, GULUBAYOV A K, *et al.* Corrected infrared Sellmeier coefficients for gallium selenide [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98**: 093515-1-6.
- [16] TAKAOKA E, KATO K. Temperature phase-matching properties for harmonic generation in GaSe[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1999, **38**: 2755-2759.
- [17] VODOPYANOV K L, KULEVSKII L A. New dispersion relationships for GaSe in the 0.65-18  $\mu\text{m}$  spectral region[J]. *Optics Communications*, 1995, **118**: 375-378.