

Vilniaus universiteto  
Fizikos fakulteto  
Lazerinių tyrimų centras

Marius Navickas

HARMONIKŲ GENERACIJOS TYRIMAS LAZERIU MODIFIKUOTAME ZnSe  
POLIKRISTALE

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės fizikos ir optinių technologijų  
studijų programa

Studentas

Marius Navickas

Leista ginti

2022-05-25

Darbo vadovas

prof. habil. dr. Audrius Dubietis

Recenzentas:

prof. Mikas Vengris

Centro direktorius

prof. Aidas Matijošius

Vilnius 2022

# Turinys

<b>Trumpinių sąrašas</b>	<b>2</b>
<b>Pagrindinės naudojamos fizikinės konstantos</b>	<b>3</b>
<b>Įvadas</b>	<b>4</b>
<b>1 Teorinis įvadas</b>	<b>6</b>
1.1 Fazinis sinchronizmas ir antrosios harmonikos generacija.....	6
1.2 Fazinis kvazisinchronizmas .....	7
1.3 Atsitiktinis fazinis kvazisinchronizmas .....	9
1.4 Pluošto fokusavimasis ir šviesos gijos formavimasis .....	11
1.5 Daugiafotonė sugertis.....	13
1.6 Cinko selenidas.....	15
<b>2 Tyrimo metodika</b>	<b>17</b>
<b>3 Rezultatai ir jų aptarimas</b>	<b>19</b>
3.1 ZnSe kristalinių dydžių pasiskirstymo nustatymas .....	19
3.2 Netiesinio pluošto sklaidimo tyrimas .....	20
3.3 Harmonikų generacija ZnSe polikristale.....	21
3.4 ZnSe harmonikų spektrų smulkiosios struktūros analizė .....	23
3.5 ZnSe harmonikų spektrų poliarizacinė analizė .....	26
<b>Išvados</b>	<b>30</b>
<b>Literatūros sąrašas</b>	<b>31</b>
<b>Summary</b>	<b>35</b>
<b>Santrauka</b>	<b>36</b>
<b>Konferencijų ir publikacijų sąrašas</b>	<b>37</b>

## Trumpinių sąrašas

- $\lambda - \theta$  – kampinės skyros spektras
- AFKS – atsitiktinis fazinis kvazisinchronizmas
- CCD – krūvio sąsajos prietaisas
- FKS – fazinis kvazisinchronizmas
- FS – fazinis sinchronizmas
- FWHM – plotis pusės intensyvumo lygyje
- GGD – grupinių greičių dispersija
- GGN – grupinių greičių nederinimas
- OPS – optinis parametrinis stiprintuvas
- SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas
- Yb:KGW –  $\text{Yb}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$
- ZnSe – cinko selenidas

## Pagrindinės naudojamos fizikinės konstantos

Konstantos žymėjimas	Pavadinimas	Vertė
$\varepsilon_0, \epsilon_0$	Vakuomo dielektrinė skvarba	$8,8542 \times 10^{-12}$ F/m
$c$	Šviesos greitis vakuume	$3 \times 10^8$ m/s
$e$	Elektrono krūvis	$1,6022 \times 10^{-19}$ C
$m, m_e$	Elektrono masė	$9,1094 \times 10^{-31}$ kg
$\hbar$	Redukuota Planko konstanta $\frac{h}{2\pi}$	$1,054 \times 10^{-34}$ J · s

## Įvadas

Medžiagose, kurių antros eilės netiesinis optinis jautris nelygus nuliui, gali vykti trijų bangų sąveikos: antrosios harmonikos, suminio ir skirtuminio dažnio generacija bei parametrinis šviesos stiprinimas. Šiems procesams realizuoti naudojami centro simetrijos neturintys dvejopai laužiantys kristalai, kuriuose dėl vadinamojo fazinio sinchronizmo, kompensuojamas fazinis nederinimas tarp kaupinimo ir konvertuoto dažnio bangų. Kitas efektyvus dažnio keitimo būdas paremtas vadinamuoju *faziniu kvazisinchronizmu*, kuris paprastai realizuojamas medžiagose, kurių dvejopas lūžis per mažas pasiekti standartinių fazinių sinchronizmą. Šio metodo idėja paremta tuo, jog netiesinio kristalo optinė ašis yra periodiškai invertuojama, kad po atstumo, atitinkančio koherentinį sąveikos ilgį, bangų fazės yra suderinamos iš naujo. Trečiasis būdas efektyviai keisti spinduliuotės dažnį yra *atsitiktinis fazinis kvazisinchronizmas*, egzistuojantis medžiagose, pasižyminčiose polikristaline struktūra [1–4] ir yra realizuojamas būtent dėl atsitiktinės kristalinių orientacijos.

Polikristalinės medžiagos yra vienos paprasčiausių medžiagų, pasižyminčių netvarkia struktūra [3]. Jos yra sudarytos iš daugelio mažų, skirtingo dydžio ir formų, atsitiktinai orientuotų kristalinių. Viena iš tokių medžiagų yra cinko selenidas (ZnSe), priskiriamas prie plačios draustinės juostos tarpo puslaidininkių [5] ir yra svarbus tiek taikomuosiose mokslo srityse, tiek fundamentinėje netiesinėje optikoje. Ši medžiaga priskiriama  $\bar{4}3m$  simetrijos grupei, dėl to pasižymi kubine gardelės simetrija [6]. ZnSe makroskopiniu požiūriu yra optiškai izotropinė medžiaga [6, 7], tačiau dėl jame esančių kai kurių vietomis susikeitusių cinko ir seleno atomų, centro simetrija yra lokaliai išardoma. Tokiu būdu medžiaga įgyja nenulinį antros eilės netiesinį optinį jautrį, leidžiantį efektyviai realizuoti trijų bangų sąveikos procesus plačioje dažnių srityje [4, 8, 9]. Be to, šis puslaidininkis pasižymi plačiu skaidrumo langu bei dideliu kubiniu netiesiškumu [5].

Yra atlikta nemažai tyrimų, rodančių unikalias būtent šio polikristalinio junginio savybes. Pavyzdžiui, ZnSe legiravus pereinamųjų metalų jonais, ši medžiaga tampa gera lazerine terpe generuoti vidurinėsios IR srities spinduliuotę [10]. ZnSe yra svarbus ir netiesinės optikos požiūriu – tai seniai naudojamas netiesinis kristalas, spinduliuotės dažnio keitimui infraraudonojoje spektro srityje [11]. Nemažai atliktų tyrimų rodo platų netiesinių sąveikų spektrą, lemiantį harmonikų, suminio [12] ir skirtuminio dažnio generaciją. Pastebėta, jog generuojant superkontinuumą ZnSe kristale, vyksta itin efektyvi antrosios bei aukštesnių harmonikų generacija, atsirandanti dėl minėto atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo, kuris leidžia vienu metu vykti įvairioms tribangėms sąveikoms plačiame dažnių diapazone. Reikia pažymėti, jog atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo, sugeneruotos bangos intensyvumas tiesiškai priklauso nuo kristalinių skaičiaus, o ne nuo jų dydžio.

Moderni šių junginių gamybos technologija leidžia lengvai ir greitai pasiekti norimą kristalinių dydžių pasiskirstymą bei taip kontroliuoti tribangės sąveikos efektyvumą [13]. ZnSe vykstantis plataus ruožo dažnio keitimas, lemiantis spinduliuotės poliarizacines savybes ir

keičiantis jos koherentiškumą, yra gana detalai tyrinėtas pasitelkiant realistinius teorinius modelius [9, 14–16]. Nepaisant to, dažnio keitimas dėl atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo vis dar lieka unikalus reiškinys, kurio dėka sugeneruotos spinduliuotės spektrinės, erdvinės ir poliarizacinės savybės nėra pilnai ištirtos. Dėl to kyla klausimų, kokia kristalų įtaka generuojamų harmonikų spektrinei struktūrai. Be to eksperimentiškai nėra parodyta, kokios žadinančios spinduliuotės erdvinės savybės bandinio išėjime, formuojant šviesos gijas stipriai viršijus kritinę pluošto fokusavimosi galią. Būtent šie neatsakyti klausimai veda prie naujų eksperimentinių tyrimų, kurie leistų plačiau ištirti atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo dėka sugeneruotos šviesos charakteristikas.

Šio **darbo tikslas** yra ištirti lyginių ir nelyginių harmonikų generacijos ypatumus polikristaliniame ZnSe bei nusakyti jų spektrines ir poliarizacines savybes. Tokiu būdu siekiama parodyti, kokią įtaką generuojamoms harmonikoms turi polikristalinė medžiagos struktūra, atliekant eksperimentus šviesos gijos formavimosi sąlygomis.

# 1 Teorinis įvadas

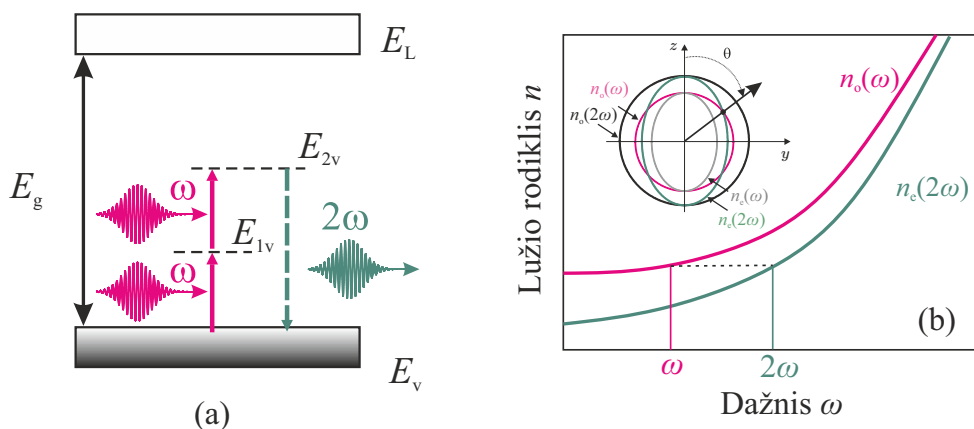
Šiame skyriuje apžvelgiama bendra spinduliuotės dažnio keitimo kvadratinio netiesiškumo terpėse teorija ir eksperimentiniai principai, paaiškinami fazinio sinchronizmo, kvazisinchronizmo ir atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo skirtumai. Toliau pateikiama bendroji teorija, susijusi su šviesos pluoštų netiesiniu sklidimu ir netiesine medžiagų sugertimi.

## 1.1 Fazinis sinchronizmas ir antrosios harmonikos generacija

Intensyvus elektromagnetinis laukas, kurio dažnis  $\omega$ , sklisdamas medžiaga, joje sukuria tokiu pat dažniu osciliuojančius dipolius, arba kitaip tariant poliarizuoja medžiagą. Elektromagnetinės bangos sukurtą poliarizaciją galima aprašyti kaip [17–19]

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots], \quad (1.1.1)$$

čia  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  ir  $\chi^{(3)}$  atitinkamai yra medžiagos pirmosios, antrosios ir trečiosios eilės optinis netiesinis jautris. Pirmasis netiesinis narys šioje lygtyje yra  $\varepsilon_0\chi^{(2)}E^2$ , vadinamas kvadratinium medžiagos netiesiškumu ir lemia įvairias trijų bangų sąveikas, tokias kaip antros harmonikos, suminio ir skirtuminio dažnio generaciją. Be šių paminėtų procesų, antros eilės kvadratinis netiesiškumas kuria ir nulinio dažnio komponentę – pastovų dipolinį momentą, esant išoriniam laukui, kuris dar vadinamas *optiniu lyginimu*. Reikia pažymėti, jog antrosios eilės netiesiškumu pasižyminčių medžiagų nėra labai daug, todėl daugumos jų  $\chi^{(2)} = 0$ . Tačiau visos medžiagos turi nenulinį trečiosios eilės netiesinį optinį jautrį  $\chi^{(3)}$ .



1.1 pav. (a) Medžiagos skaidrumo srityje vykstančios antrosios harmonikos generacijos principinė schema ir (b) tipinės dispersijos kreivės paprastosios ir nepaprastosios bangų lūžio rodikliams. (b) dalies tarpe pavaizduotas dvejetainio kristalo lūžio rodiklio elipsoidas.

Aptarkime vieną labai svarbų procesą, susijusį su antros eilės netiesiškumu – tai *antrosios harmonikos generacija*, kurią galima vaizduoti, remiantis virtualių energijos lygmenų diagrama, pateikta 1.1 (a) pav. Kaip pavaizduota diagramoje, šio reiškinio metu yra sugeriami du dažnio  $\omega$  fotonai ir išspinduliuojamas vienas dažnio  $2\omega$  fotonas. Mikroskopiniu požiūriu

tokia sąveika tarp dažnio  $\omega$  ir  $2\omega$  bangų gali efektyviai vykti tik tada, kai atskirų dipolių spinduliuojamų bangų fazės interferuoja konstruktyviai. Tam, kad antrosios harmonikos generacija vyktų efektyviai, turi būti tenkinamas impulso tvermės dėsnis  $\hbar k_1 + \hbar k_1 = \hbar k_2$ , čia  $k_{1,2} = n_{1,2}\omega/c$  žymi pagrindinės ir dvigubo dažnio bangos impulsus. Laikant, kad abi bangos sklinda ta pačia kryptimi, impulso tvermės dėsnis tampa ekvivalentus sąlygai:

$$n(\omega_1) = n(2\omega_1), \quad (1.1.2)$$

kuri fizikiniu požiūriu reikalauja, jog visų sąveikaujančių bangų faziniai greičiai būtų lygūs ir yra vadinama *fazinio sinchronizmo sąlyga* (FS). Iš esmės, mikroskopiniu požiūriu tai reiškia, jog pagrindinio dažnio bangos sužadinti dipoliai spinduliuoja dvigubo dažnio bangas, kurių fazės visada sutampa su žadinančios bangos faze. Dėl to, sklidimo metu kiekvieno antros harmonikos dipolio bangos interferuoja konstruktyviai.

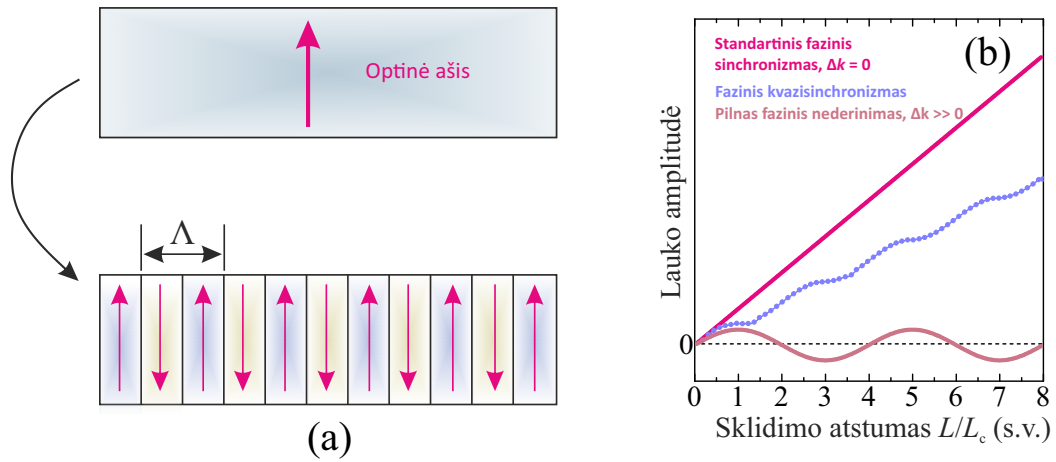
Egzistuoja daug eksperimentinių metodų, leidžiančių patenkinti FS sąlygą. Viena iš idėjų paremta tuo, jog galima naudoti anizotropines medžiagas [13, 14], kuriose sklindai dvi bangos, kurių dažniams medžiagos lūžio rodiklis skiriasi (1.1 (b) pav.) [19]. Tokios bangos vadinamos paprastsąja (*o*) ir nepeprastąja (*e*), o kristalai pasižymi dvejopu lūžiu [19]. Kaip pavaizduota 1.1 (b) pav. intarpe, dvejopai laužiančiuose kristaluose egzistuoja toks kampas, kai lūžio rodikliai pirmosios harmonikos *o* ir ir antrosios harmonikos *e* bangoms sutampa. Pastarasis kampas vadinamas *fazinio sinchronizmo kampu*. Čia taip pat gana akivaizdu, jog keičiant kaupinimo bangos ilgį, fazinio sinchronizmo kampas irgi keisis.

## 1.2 Fazinis kvazisinchronizmas

Buvo aptarta, kaip dvejopas lūžis leidžia realizuoti fazinio sinchronizmo sąlygą. Taip pat pademonstruota, jog norint efektyviai generuoti antrosios harmonikos bangą, pastaroji sąlyga yra griežta. Dažnai pasitaiko atveju, kai kristalo dvejopas lūžis būna labai mažas, dėl to antrosios harmonikos generacijos efektyvumas ženkliai sumažėja. Antrasis būdas, leidžiantis išspręsti fazinio sinchronizmo klausimą yra periodinis optinės ašies invertavimas, kaip pavaizduota 1.2 (a) pav. Toks metodas vadinamas *faziniu kvazisinchronizmu* (FKS) [20, 21], kuris leidžia realizuoti trijų bangų sąveikas medžiagos visoje medžiagos skaidrumo srityje, keičiant optinės ašies invertavimo periodą. Pirmą kartą tokia idėja buvo pasiūlyta *J. Armstrongo* su bendraautoriais [20]. Jie pasiūlė supjaustyti kristalą į plokšteles, o vėliau jas suklijuoti, kas antrą plokštelę pasukant  $180^\circ$  kampu, tokiu būdu periodiškai invertuojant optinę ašį. Norėdami suprasti, kaip veikia pats principas, apibrėžkime labai svarbų parametą, vadinamą koherentiniu sąveikos ilgiu  $L_c = 2\pi/\Delta k$ . Tai yra atstumas, kuriame efektyviai generuojama antrosios harmonikos banga. Kitaip tariant šiame atstume kaupinimo ir antrosios harmonikos bangų fazės pasislenka per  $\pi/2$ . Jei, po koherentinio sąveikos ilgio pavyktų iš naujo suderinti bangų fazes, antrosios harmonikos bangos intensyvumas toliau augtų, kaip pavaizduota 1.2 (b) pav. Ši situacija ir yra įgyvendinama invertuojant optinę ašį. Atkreipki-



me dėmesį, jog periodiškas optinės ašies invertavimas reiškia, kad ir efektinis netiesiškumas savo ženklą keičia į priešingą  $d_{\text{eff}} = (-1)^{n-1}d_{\text{eff}}$ . Pagrindinis šio metodo privalumas yra tas, jog yra išnaudojamas maksimalus netiesinio optinio jautrio tenzoriaus elementas, kuris paprastai sąveikoje nedalyvauja. Tiesa, palyginus su įprastu FS, realizuojamu dvejopai laužiančiuose kristaluose, FKS atveju antrosios harmonikos bangos augimo sparta yra mažesnė. Kadangi FKS atveju yra įveiklinamas kitas, paprastai didesnis, netiesinio optinio jautrio tenzoriaus elementas, antros harmonikos bangos stiprinimas gali būti net ir efektyvesnis nei esant standartiniam FS.



1.2 pav. (a) Fazinio kvazisinchronizmo realizavimas invertuojant kristalo optinę ašį ir (b) generuojamos bangos amplitudės kitimo palyginimas esant tiksliam faziniam sinchronizmui ( $\Delta k = 0$ ), dideliame faziniame išderinime ( $\Delta k \gg 0$ ) ir faziniam kvazisinchronizmui. Adaptuota pagal [18].

Paprastumo dėlei aptarkime tokio fazinio sinchronizmo matematinį aprašymą monochromatiniu atveju. Gana akivaizdu, jog tokios periodinės gardelės efektinis netiesiškumas priklausys nuo erdvinės koordinatės  $z$  [18]:

$$d(z) = d_{\text{eff}} \text{sign}[\cos(2\pi z/\Lambda)], \quad (1.2.1)$$

čia  $d_{\text{eff}}$  nusako homogeninės medžiagos efektinį netiesiškumą. Kadangi kiekviename segmente netiesiškumas keičiasi periodiškai, jo erdvinę variaciją galima skleisti Furje eilute:

$$d(z) = d_{\text{eff}} \sum_{m=-\infty}^{\infty} G_m \exp(ik_m z), \quad (1.2.2)$$

kurioje  $k_m = 2\pi/\Lambda$ , o sklaidimo koeficientai  $G_m = \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi/2)$ . Gana akivaizdu, jog dėl erdvinės efektinio netiesiškumo moduliacijos, keisis ir surištųjų bangų amplitudžių lygtys, kurios priklausys nuo gardelės vektoriaus  $k_m$  [18]:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{2i\omega_1 d_Q}{n_1 c} A_3 A_2^* e^{-i(\Delta k_Q - 2k_m)z} \quad (1.2.3a)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{2i\omega_2 d_Q}{n_2 c} A_3 A_1^* e^{-i(\Delta k_Q - 2k_m)z} \quad (1.2.3b)$$

$$\frac{dA_3}{dz} = \frac{2i\omega_3 d_Q}{n_3 c} A_1 A_2 e^{i\Delta k_Q z} \quad (1.2.3c)$$

$$d_Q = d_{\text{eff}} G_m. \quad (1.2.3d)$$

(1.2.3a–1.2.3) lygtyse parametras  $\Delta k_Q$  vadinamas faziniu nederinimu, ir priklauso nuo gardelės periodo  $\Lambda$ :

$$\Delta k_Q = k_1 + k_2 - k_3 + \frac{2\pi}{\Lambda}. \quad (1.2.4)$$

Čia akivaizdu, jog norint pasiekti fazinį sinchronizmą, optimalus gardelės periodas turėtų būti:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{k_1 + k_2 - k_3} \quad (1.2.5)$$

Praktikoje dažniausiai naudojamos feroelektrinės medžiagos, tokios kaip  $\text{LiNbO}_3$  ar  $\text{LiTaO}_3$ , dėl juose esančios tolimosios elektrinės tvarkos [22], kuri leidžia lengvai ir greitai invertuoti optinę ašį, valdant išorinį elektrinį lauką. Gamybos metodika paremta feroelektrinių domenų orientavimu kristalo auginimo metu pridodant išorinį elektrinį lauką [23], kurio kryptis periodiškai keičiama. Tokiu būdu feroelektriniai domenai orientuojasi ir optinė ašis pakeičia savo kryptį.

### 1.3 Atsitiktinis fazinis kvazisinchronizmas

Polikristalinės medžiagos tokios kaip  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{ZnS}$  ir kt. nėra dvejetainiai laužiančios bei neturi periodiškai orientuotos optinės ašies, tačiau šiose medžiagose vyksta įvairios tribangės sąveikos. To priežastis yra vadinamasis *atsitiktinis fazinis kvazi-sinchronizmas* (AFKS) [1, 2, 24–26], egzistuojantis dėl polikristalinės struktūros, lemiančios tolimosios tvarkos išardymą [13]. Toks reiškinys leidžia generuoti tiek suminio, tiek skirtuminio dažnio bangas [1, 6].

Polikristalinėse medžiagose esantys kristalitai yra orientuoti chaotiškai (1.3 (a) pav.), tai reiškia, kad kristalografinės ašies kryptis yra atsitiktinė. Be to, kiekvienas kristalitas generuoja tiesiškai poliarizuotą bangą. Kadangi kristalito generuojamos šviesos poliarizacija susijusi su kristalito orientacija, suminio lauko poliarizacija tampa atsitiktinė ir tokiu būdu gaunama depoliarizuota šviesa. Dėl šios priežasties destruktvyvi interferencija tarp kaupinimo ir sugeneruotos bangų beveik nevyksta. Pažymėkime, jei vieno kristalito ilgis atitinka koherentinį sąveikos ilgį [13, 27], galima pasiekti ganėtinai aukštą dažnio keitimo efektyvumą. Standartiškai nagrinėjant trijų bangų sąveikas reikia spręsti surištuųjų bangų

amplitudžių lygtis, kurios pirmai, antrai, trečiai ir ketvirtai harmonikoms gali būti užrašytos tokiu būdu [28]:

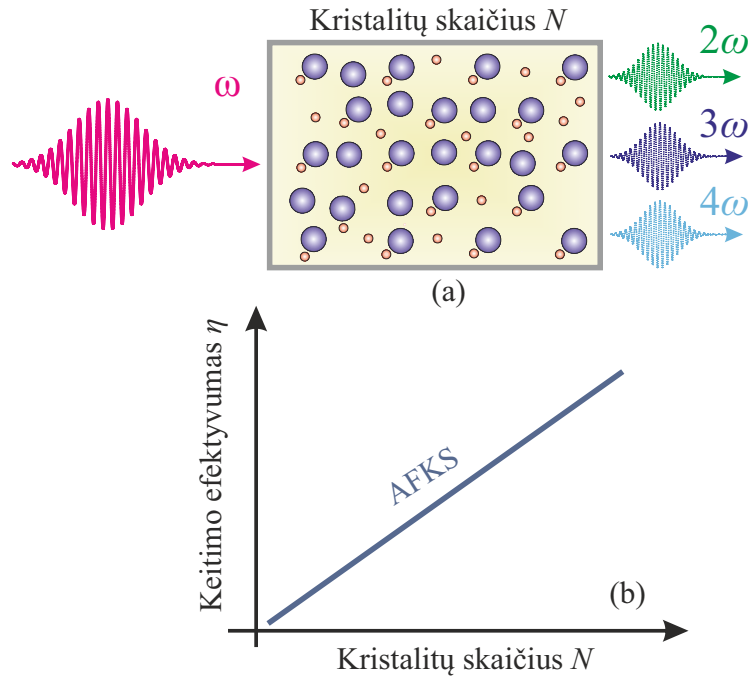
$$\frac{dA_\omega}{dz} = i \frac{\omega}{n_{\omega}c} d_{eff} \left[ A_{2\omega} A_\omega^* e^{-i(2k_1 - k_2)z} + A_{3\omega} A_{2\omega}^* e^{-i(k_1 + k_2 - k_3)z} + A_{4\omega} A_{3\omega}^* e^{-i(k_1 + k_3 - k_4)z} \right] \quad (1.3.1a)$$

$$\frac{dA_{2\omega}}{dz} = i \frac{2\omega}{n_{2\omega}c} d_{eff} \left[ A_\omega^2 e^{-i(k_2 - 2k_1)z} + A_{3\omega} A_\omega^* e^{-i(k_1 + k_2 - k_3)z} + A_{4\omega} A_{2\omega}^* e^{-i(2k_2 - k_4)z} \right] \quad (1.3.1b)$$

$$\frac{dA_{3\omega}}{dz} = i \frac{3\omega}{n_{3\omega}c} d_{eff} \left[ A_\omega A_{2\omega} e^{-i(k_3 - k_1 - k_2)z} + A_{4\omega} A_\omega^* e^{-i(k_3 + k_1 - k_4)z} \right] \quad (1.3.1c)$$

$$\frac{dA_{4\omega}}{dz} = i \frac{4\omega}{n_{4\omega}c} d_{eff} \left[ A_\omega A_{3\omega} e^{-i(k_4 - k_1 - k_3)z} + A_{2\omega}^2 e^{-i(k_4 - 2k_2)z} \right] \quad (1.3.1d)$$

Tačiau šias lygtis išspręsti analiziškai yra sudėtinga, nes kiekvieno kristalito dydis skiriasi. Nepaisant to, galima aptarti pagrindinius tokio modelio rezultatus. Pagrindinė AFKS savybė yra ta, jog dažnio keitimo efektyvumas auga tiesiškai, didėjant bandinio ilgiui, arba kitaip



1.3 pav. (a) Harmonikų generacijos dėka atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo bendrasis vaizdinys ir (b) suminio dažnio keitimo efektyvumo priklausomybė nuo medžiagų sudarančių polikristalinių skaičiaus.

variant dažnio keitimo efektyvumas priklauso tiesiškai nuo kristalinių skaičiaus [6, 25], kaip

pavaizduota 1.3 (b) pav. Tuo tarpu FS atveju generacijos efektyvumas auga kvadratiškai nuo sklidimo ilgio [1]. Kita svarbi savybė ta, jog efektyvi antros harmonikos generacija vyks tada, kai bus tenkinama sąlyga [1]:

$$\Delta k \Lambda = \pi, \quad (1.3.2)$$

čia  $\Lambda$  yra vidutinis kristalito ilgis. Iš esmės tokia sąlyga reiškia, jog kristalito ilgis turi būti lygus koherentinės sąveikos ilgiui. Paprastai jų dydžiai siekia kelias dešimtis mikrometrų ir dažnai yra artimi koherentinės sąveikos ilgiui. Dėl šios priežasties cinko mišinių puslaidininiuose suminio dažnio generacija yra efektyvi.

## 1.4 Pluošto fokusavimas ir šviesos gijos formavimas

Visos kietakūnės, dujinės ir skystos medžiagos pasižymi nenuliniu kubiniu optiniu netiesiniu jautriu  $\chi^{(3)}$ , kuris fizikiniu požiūriu kyla dėl netiesinio medžiagos atsako į stiprų šviesos elektrinį lauką. Jei elektrinis laukas pakankamai stiprus, jame esančių dipolių poliarizacija įgauna netiesinę priklausomybę, kuri aprašoma (1.1.1) sąryšiu. Paprasčiausiu atveju, medžiagos sąveika su spinduliuote vyksta per valentinius elektronus, todėl toks medžiagos netiesiškumas vadinamas *elektroniniu* arba *Kero*.

Yra laikoma, kad ryšio elektronų atsakas į elektrinio lauko pokytį yra momentinis, todėl  $\chi^{(n)}$  priklausomybės nuo dažnio galime nepaisyti. Bendru atveju  $\chi^{(n)}$  yra  $n + 1$  rango tenzorius, priklausantis nuo kristalinės medžiagos simetrijos bei elektrinio lauko poliarizacijos. (1.1.1) lygtyje buvo laikyta, jog  $\mathbf{E}$  lauko poliarizacija yra tiesinė, todėl tenzorinę lygtį galima užrašyti skaliariniu pavidalu. Žinodami, jog krintančios šviesos intensyvumas gali būti užrašytas kaip

$$I = \epsilon_0 c n_0 |\mathbf{E}|^2 / 2 \quad (1.4.1)$$

ir tarus, kad procesai vyksta dėl medžiagos kubinio (arba Kero) netiesiškumo, medžiagos poliarizaciją galima išreikšti kaip [17]:

$$P(t) = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} E(t) + \chi^{(3)} E^3(t) \right), \quad (1.4.2)$$

iš kurios kartu gaunama nuo spinduliuotės intensyvumo priklausančio lūžio rodiklio išraiška [17]

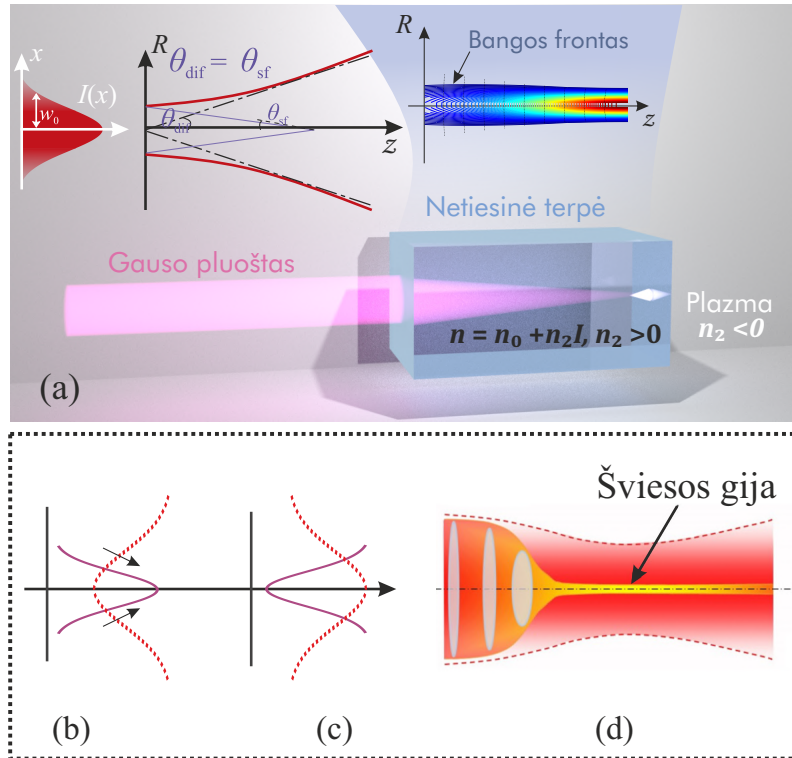
$$n = n_0 + n_2 I = n_0 + \frac{3\chi^{(3)} I}{4\epsilon_0 c n_0^2}, \quad (1.4.3)$$

čia  $n_0 = \sqrt{\chi^{(1)}}$  yra tiesinis lūžio rodiklis, o  $n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4\epsilon_0 c n_0^2}$  vadinamas netiesiniu lūžio rodikliu. Bendru atveju lazerio spinduliuotės pluošto intensyvumas yra aprašomas Gauso funkcija, dėl to pluošto fazinis frontas yra iškreipiamas. Tokiu būdu intensyvus lazerio pluoštas medžiagoje ima fokusuotis (1.4 pav): skirtingo intensyvumo pluošto dalys įgauna skirtingą fazės

poslinkį, kuris didžiausias yra pluošto centre. Taip gaunamo "lęšio" židinio nuotolį galima užrašyti kaip

$$\frac{1}{f} = \frac{4n_2 l}{n_0 \omega^2} I_p, \quad (1.4.4)$$

čia  $I_p$  yra impulso smailinis intensyvumas.



1.4 pav. (a) Didelio intensyvumo pluošto sklidimas medžiagoje ir pluošto difrakcijos kompensavimas pluošto fokusavimosi metu (kairysis interpas), (b) ir (c) vaizduoja pluošto fokusavimosi ir defokusavimosi ciklus, o (c) dalyje pavaizduota šviesos gija. (a) dalies mėlyname interpe esančiame paveiksle punktyrinė linija vaizduoja bangos frontą.

Kaip pavaizduota 1.4 (a) pav., fokusavimasis prasideda tada, kai yra kompensuojama pluošto difrakcinė skėstis. Cilindrine simetrija pasižyminčiam Gauso pluoštui galima apibrėžti kritinę fokusavimosi galią, kuriai esant pluošto fokusavimasis kompensuoja difrakcinę skėstį [17, 27]:

$$P_{cr} = \frac{3,77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2}, \quad (1.4.5)$$

čia  $\lambda$  yra lazerio spinduliuotės bangos ilgis. Pluošto galiai esant didesnei nei kritinė, jis susifokusuos atstumu [29]:

$$z_{sf} = \frac{0,367z_R}{\sqrt{[(P/P_{cr})^{1/2} - 0,852]^2 - 0,0219}}, \quad (1.4.6)$$

kuris dar vadinamas *fokusavimosi ilgiu* arba *netiesinio židinio ilgiu*, o pati išraiška geriau žinoma kaip *Marburgerio formulė* [29]. Čia  $z_R$  yra kritusio Gauso pluošto Relėjaus ilgis. Pluošto fokusavimasis nėra begalinis procesas – smarkiai išaugus pluošto intensyvumui pasireiškia ir kiti netiesinės optikos reiškiniai, stabdantys pluošto fokusavimą. Tokie reiškiniai yra netiesinė sugertis, netiesinė jonizacija, plazmos generacija.

Su netiesiniu pluošto sklidimu yra susijęs vienas labai svarbus netiesinės optikos reiškinys – *šviesos gijos formavimasis*, kuris pavaizduotas 1.4 (b)–(d) pav. Šviesos gija susiformuoja, kai yra pasiekiamas dinaminė pusiausvyra tarp pluošto difrakcijos, fokusavimosi ir pluošto defokusavimo dėl laisvų elektronų plazmos [30]:

$$n_2 I - \frac{N(I)}{2N_{cr}} - \frac{(0,61\lambda)^2}{4\pi n_0 w_0^2} = 0, \quad (1.4.7)$$

čia  $N_{cr} = \varepsilon m_e \omega_0^2 / e^2$ , yra kritinis plazmos tankis,  $w_0$  pluošto diametras,  $N(I)$  laisvų elektronų tankis. Dėl to šviesos gija kartais yra apibūdinama, kaip dinaminė struktūra su intensyvia centre dalimi, galinčia sklisti atstumus, ženkliai didesnius už pluošto difrakcijos ilgį [30]. Panagrinėkime šį reiškinį detaliau. Kuomet medžiaga sklindančio pluošto galia viršija kritinę fokusavimosi galią  $P_{cr}$ , pluošto fokusavimasis iš pirmo žvilgsnio turėtų vykti tol, kol pluoštas kolapsuos į tašką. Tačiau taip niekada nenutinka, nes netiesiniame židinyje, kur intensyvumas didžiausias, dėka daugiafotonės sugerties, generuojama laisvų elektronų plazma, kuri defokusuoja pluoštą. Jei defokusuoto pluošto galia vis dar viršija kritinę fokusavimosi galią, pluoštas gali dar kartą fokusuotis. Šie pluošto fokusavimosi ir defokusavimosi ciklai kartojasi tol, kol pluošto galia tampa mažesnė už  $P_{cr}$ . Reikia pažymėti, jog šviesos gijos diametras yra mažesnis už pradino pluošto, be to pastaroji gali nusklisti didelį atstumą, tarsi nepatirdama difrakcijos, todėl šviesos gijos sklidimas dar vadinamas subdifraciniu sklidimu.

## 1.5 Daugiafotonė sugertis

Kuomet kritusio fotono energija yra ženkliai mažesnė už medžiagos draustinės juostos tarpą, jau nebepakanka vieno fotono energijos sužadinti elektroną iš valentinės į laidumo juostą, kaip pavaizduota 1.5 (a) ir (b) pav. Dėl to medžiagos su dideliu draustinės juostos tarpu regimojoje ir IR srityje yra skaidrios. Paveikus medžiagą itin intensyvia lazerio spinduliute, pasireiškia procesas, vadinamas *daugiafotone sugertimi*. Procesas yra neparimetrinis, nes jame be virtualių lygmenų dalyvauja realūs energijos lygmenys – sužadinus medžiagoje elektronus į laidumo juostą, jie tampa sąlyginai laisvais. Šviesos pluošto intensyvumo kitimą daugiafotonės sugerties metu galima aprašyti diferencialine lygtimi, kuri geriau žinoma kaip *Bero-Lamberto dėsnis* [31, 32]:

$$\frac{dI}{dz} = -(\alpha + \beta^{(K)} I^{K-1}) I, \quad (1.5.1)$$

čia  $\alpha$  yra tiesinės sugerties koeficientas,  $\beta$   $K$ -osios eilės sugerties koeficientas, o  $K$  yra dau-

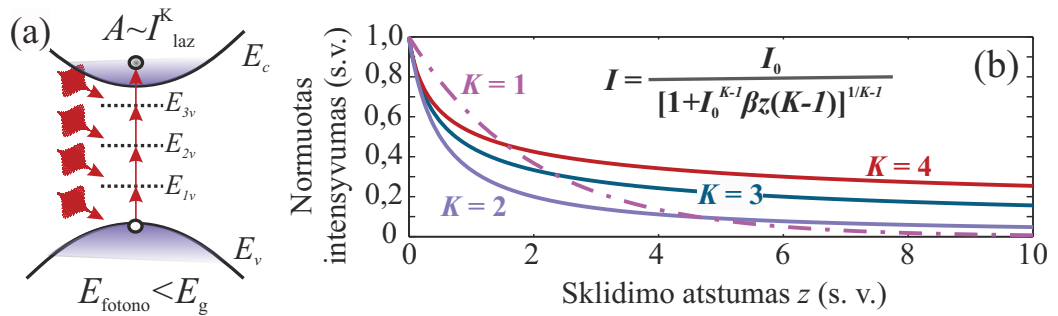
giafotonės sugerties eilė, išreiškiama kaip

$$K = \left\langle \frac{E_g}{\hbar\omega_0} \right\rangle + 1, \quad (1.5.2)$$

čia  $E_g$  medžiagos draustinės juostos tarpas,  $\omega_0$  nešantysis dažnis. Galima taip pat parodyti, jog (1.5.1) lygties netrivialus sprendinys yra

$$I = \frac{I_0}{\left[1 + I_0^{K-1}\beta z(K-1)\right]^{1/(K-1)}}, \quad (1.5.3)$$

kurio pavyzdžiai esant skirtingoms daugiafotonės sugerties eilėms pavaizduoti 1.5 (b) pav.



1.5 pav. (a) Daugiafotonę sugertį vaizduojanti energijos lygmenų diagrama ir (b) intensyvumo kitimas, esant skirtingoms daugiafotonės sugerties eilėms. (a) ir (b) paveikslai adaptuoti pagal [33].

(1.5.1) lygtyje matome, jog daugiafotonės sugerties atveju, atsiranda sugerties koeficiento pataisa  $\beta$ , kuri dar vadinama *K-osios eilės sugerties koeficientu* ir priklauso nuo medžiagos netiesinio optinio jautrio  $\chi$  [32]. Dvifotonės sugerties atveju jis yra

$$\beta^{(2)} = \frac{3\pi}{\varepsilon_0 n^2 c \lambda} \text{Im}(\chi^3), \quad (1.5.4)$$

o vykstant trifotonei sugerčiai

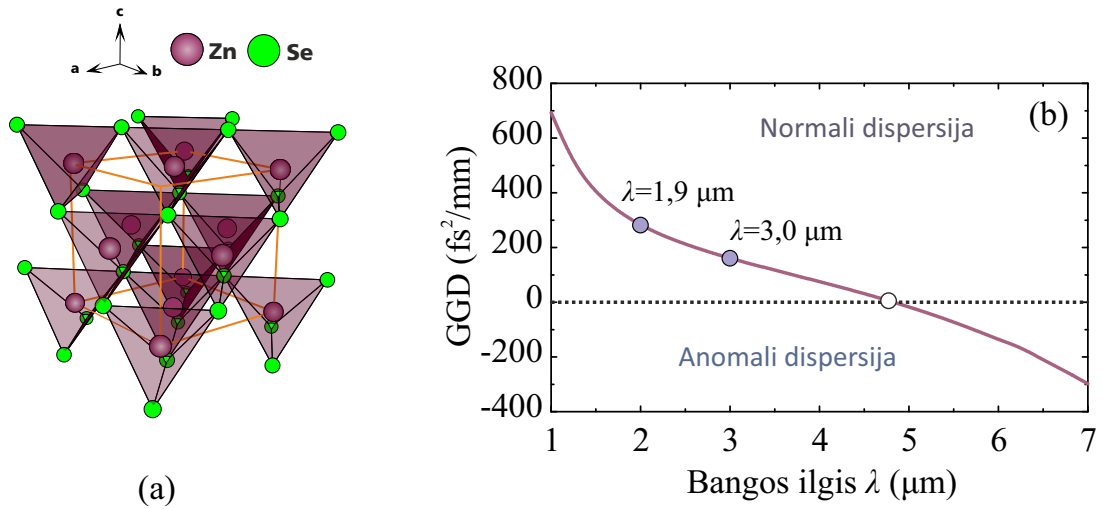
$$\beta^{(3)} = \frac{5\pi}{\varepsilon_0 n^3 c^2 \lambda} \text{Im}(\chi^5). \quad (1.5.5)$$

Kadangi trifotonės sugerties koeficientas yra susijęs su penktos eilės medžiagos optiniu jautriu, pastaroji yra ženkliai mažesnė nei dvifotonė. Tačiau jei žadinančios spinduliuotės intensyvumas yra labai didelis, tai trifotonė ir dar aukštesnių eilių sugertis tampa labai ryški. Kadangi pastarosios pasireiškia kartu su šviesos saviveikos reiškiniais, tai daugiafotonės sugerties koeficientus išmatuoti yra ganėtinai sunkus uždavinys. Čia svarbu yra tai, jog daugiafotonė sugertis yra mechanizmas, neleidžiantis pluoštams kolapsuoti į tašką, jų fokusavimosi metu.

## 1.6 Cinko selenidas

Norint paprastai ir lengvai kontroliuoti trijų bangų sąveikos procesus, dažnai naudojami tolimosios tvarkos periodiškai orientuoti fotoniniai kristalai [34]. Juose, keičiant gardelės periodiškumą ir dimensijas, galima paprastai realizuoti efektyvias tribanges sąveikas [19]. Yra pastebėta, jog efektyviai tribanges sąveikas galima realizuoti ir polikristalinėse medžiagose, dėl chaotiškai išsidėsčiusių kristalinių [1, 12, 28, 35]. Kadangi polikristaliniuose junginiuose makroskopiškai tolimoji tvarka yra išardoma, šie dažnai vadinami *artimosios tvarkos fotoniniais kristalais* [19].

Viena šios grupės medžiagų, naudojama dažnio keitimui viduriniojoje IR srityje [11], yra cinko selenidas (ZnSe), kurio struktūra pavaizduota 1.6 (a) pav. Šis junginys priskiriamas prie plačios draustinės juostos tarpo puslaidininkių, kurio draustinės juostos tarpas yra  $E_g=2,71$  eV [36, 37]. Šią medžiagą sudaro Zn-Se tetraedrai, susijungę į kubinę gardelę, kurios simetrijos grupė yra  $\bar{4}3m$ . Iš pirmo žvilgsnio, tokia medžiaga yra izotropinė, nes turi kubinę gardelę, tačiau mikroskopiškai nagrinėjant galima pastebėti, jog dalis Zn ir Se atomų



1.6 pav. (a) ZnSe struktūra ir (b) ZnSe GGD kreivė. (b) dalyje mėlynais apskritimais pažymėti žadinimui naudoti bangos ilgiai.

yra susikeitę vietomis. Dėl pastarosios priežasties centro simetrija yra išardoma ir tokiu būdu ZnSe įgija nenulinį antros eilės netiesinį optinį jautrį, dėl kurio galima realizuoti visus trijų bangų sąveikos procesus. Reikia pažymėti, jog toks centro simetrijos išardymas yra būdingas daugeliui puslaidininkių, savyje turinčių  $Zn^{2+}$  jonų. Be šių savybių, ZnSe taip pat pasižymi plačiu skaidrumo langu ( $0,5\text{--}20$  μm) [36, 38], aukštu optinės pažaidos slenkščiu ( $0,53$  J/cm<sup>2</sup> [39]<sup>1</sup>) bei dideliu kvadratinu optiniu netiesiškumu ( $d_{36} = 30$  pm/V, ties  $1321$  nm bangos ilgiu) [7] ir netiesiniu lūžio rodikliu  $n_2 = 6 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/W [40]. Dar viena svarbi ZnSe savybė pavaizduota 1.6 (b) pav. esančioje grupinių greičių dispersijos (GGD) kreivėje – šios medžiagos normalioji dispersijos sritis yra labai plati, ji tęsiasi maždaug iki  $5$  μm. Daugumoje

<sup>1</sup>Optinės pažaidos slenkstis išmatuotas su 500 fs trukmės impulsais, kurių centrinis bangos ilgis 1030 nm.



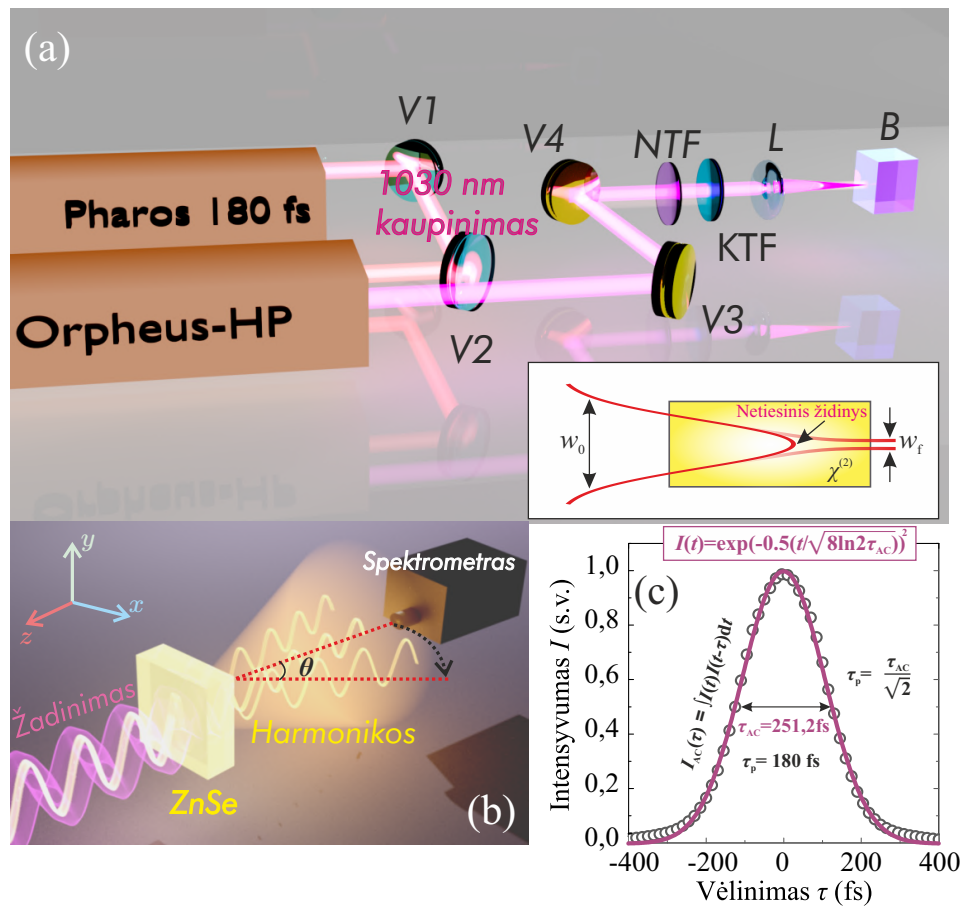
medžiagų ties šiuo bangos ilgiu pasireiškia anomalioji dispersija, todėl ZnSe puikiai tinka dispersijos kompensavimui lazerinėse sistemose.

Polikristaline struktūra pasižymintis ZnSe yra gana plačiai tyrinėjama kaip funkcinė medžiaga, todėl reikalinga paprasta ir pigi jų gamybos technologija. Tokio tipo bandiniai paprastai išgaunami cheminio garų nusodinimo metodu, nusodinant ZnSe kristalitus, vėliau didelio slėgio ir aukštos temperatūros sąlygomis juos supresuojant į vieną polikristalinę struktūrą [13]. Tokia metodika yra ne tik palyginus pigesnė, nei auginti monokristalinius junginius, bet ir leidžia realizuoti jau minėtą AFKS, kuris, kartu su kvadratinio šios medžiagos netiesiškumu, įgalina spinduliuotės dažnio keitimą plačiame bangos ilgių diapazone. Vienas svarbus šios technologijos privalumas yra tas, jog keičiant garų temperatūrą ir slėgį gamybos metu, galima suformuoti norimo dydžio kristalitus [13], taip paprastai valdant netiesinės sąveikos savybes.

Yra atlikta nemažai eksperimentų, skirtų plačiau ištirti netiesinį šviesos sklidimą polikristaliniame ZnSe. Didžioji dauguma rodo, jog generuojant šviesos gijas, dėka AFKS gauta daug plataus spektro lyginių ir nelyginių harmonikų [41, 42]. Ypatingai didelis harmonikų skaičius ZnSe kristale buvo gautas žadinant 4,6  $\mu\text{m}$  bangos ilgio impulsais. Tokiu būdu buvo užregistruota dvyliktoji harmonika [43]. Be harmonikų generacijos, ZnSe vyksta skirtuminio dažnio generacija [44, 45] bei optinis parametrinis stiprinimas [25]. Taip pat buvo pastebėta, jog legiravus ZnSe Cr jonais, jis tampa puikia lazerine terpe, pasižyminčia dideliu netiesiškumu ir polikristaline mikrostruktūra, kartu leidžiančia generuoti plataus spektro spinduliuotę, reikalingą optiniam parametriniam stiprinimui. Yra atlikta nemažai teorinių modeliavimų, skirtų suprasti impulso sklidimą šioje medžiagoje. Pavyzdžiui, buvo parodyta, jog anomaliosios grupinių greičių dispersijos srityje vyksta impulso spūda iki maždaug vieno optinio ciklo [46, 47]. Nepaisant atliktų tyrimų gausos, nėra eksperimentinių rezultatų, susijusių su ZnSe generuojamų harmonikų erdvinėmis bei poliarizacinėmis savybėmis. Dėl to, kol kas lieka neaišku, kokios yra lyginių ir nelyginių harmonikų spektrų erdvinės savybės ir kaip jų spektruose atsispindi ZnSe sudarančių kristalitų dydžiai. Taip pat iki galo nėra aišku, kokia polikristalinės struktūros įtaka harmonikų poliarizacinėms savybėms.

## 2 Tyrimo metodika

Harmonikų generacijai polikristaliniame ZnSe buvo naudojamas Yb:KGW lazeriu (Pharos, Light Conversion Ltd) kaupinamas optinis parametrinis stiprintuvas (OPS, Orpheus-HP, Light Conversion Ltd.), kurio generuojamų impulsų pasikartojimo dažnis yra 10 kHz. Yb:KGW lazerio generuojamas centrinis bangos ilgis yra 1035 nm, jo impulsų trukmė 180 fs (FWHM). Kadangi ZnSe trumpabangės sugerties kraštas yra ties 500 nm, todėl, siekiant išvengti generuojamų harmonikų sugerties medžiagoje, žadinimo bangos ilgis pasirinktas ties  $3 \mu\text{m}$ .



2.1 pav. (a) Harmonikų generacijos ZnSe principinė schema, (b) erdvinė harmonikų spektrų registravimo schema ir (c) Yb:KGW lazerio impulsų autokoreliacinė funkcija. Eksperimento schemoje V1 ir V2, atitinkamai, yra derinimo veidrodžiai, reikalingi nuvesti lazerinei spinduliutei į OPS, V3 ir V4 derinimo veidrodžiai, skirti nuvesti lazerinę spinduliotę iš OPS link bandinio, NTF ir KTF yra neutralaus ir kintamo tankio filtrai, iš kurių sudarytas spinduliuotės slopintuvas, L fokusuojantysis lęšis, kurio židinio nuotolis lygus 15 mm, o B bandinys.

Eksperimentams naudotas 5 mm ilgio bandinys, kurio pozicija buvo keičiama 3D poslinkio stalu. Pluošto fokusavimui naudotas 15 mm židinio nuotolio lęšių dubletas, pagamintas iš  $\text{CaF}_2$  50 ir 25 mm židinio nuotolio lęšių. Lazerio pluoštas buvo fokusuojamas už bandinio galinio paviršiaus, dėl to pluošto netiesinis židinytis atsiduria bandinio tūryje ir tokiu būdu maksimalus lazerio spinduliuotės energijos tankis lokalizuojamas pačiame bandinyje. Reikia

pažymėti, jog toks aštrus fokusavimas taip pat leidžia išvengti bandinio paviršių pažaidos, nes pluošto sąsmaukos Relėjaus ilgis ženkliai trumpesnis už banginio ilgi. Taip pat buvo registruojamas harmonikų erdvinis spektras, kuriam išmatuoti, aplink bandinį buvo sukamas spektrometras, intervale 0–50°. Visa tai yra apibendrinta eksperimento schemoje, kuri pavaizduota 2.1 pav.

Keitimo efektyvumas iš fundamentinės bangos į harmonikas buvo išmatuotas dviem matuokliais: žadinančios spinduliuotės energija išmatuota piroelektriniu *PE9* energijos matuokliu, o harmonikų spinduliuotės galia išmatuota šiluminiu *Ophir 3A-PF-12* (S/N: 991752) galios matuokliu. Kadangi sugeneruotų harmonikų erdvinė skėstis yra ženkliai didesnė už galios matuoklio darbinį plotą, spinduliuotės surinkimui naudota atvaizdavimo sistema, sudaryta iš achromatinio ir sferinio lęšių. Šių ir kitų eksperimentų metu žadinimo energija buvo keičiama slopintuvu, sudarytu iš neutralaus tankio ir kintamo pralaidumo filtrų poros. Galiausiai gauti rezultatai buvo papildomai koreguojami, atsižvelgiant į sistemoje pasireiškiančius Frenelio atspindžio nuostolius.

Spektriniams matavimams naudoti du skirtingi spektrometrai, *Q-mini 21157* ir *NIRQuest-512*, atitinkamai, su Si ir InGaAs detektoriais, kurie atitinkamai perdengia 300–1100 nm ir 900–2200 nm bangos ilgių ruožus. Detalesni šių spektrometrų duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Eksperimentų metu naudotų spektrometrų pagrindiniai parametrai.

Parametras	Q-mini 21157	NIRQuest-512
Plyšio plotis, $\mu\text{m}$	20	25
Bangos ilgių diapazonas, nm	300–1100	900–2200
Detektorius	Si	InGaAs

Svarbu paminėti, jog matuojant spektrus su *NIRQuest-512* spektrometru, buvo naudojamas 0,2 mm skersmens šviesolaidis, kuris, siekiant išvengti modų interferencijos, buvo nuolatos judinamas.

Tolimesnių eksperimentų metu buvo registruojami trečios harmonikos ir fundamentinės spinduliuotės pluoštų skirstiniai. Tam, atitinkamai buvo naudojamos CCD *Flir BlackFly* ir bolometrinė *DataRay WincamD FIR 2-16 4531* kameros, kurių pikselio dydis, atitinkamai, yra 3,45 ir 17  $\mu\text{m}$ . Šių eksperimentų metu, į kamerą buvo atvaizduojamas bandinio galinis paviršius, naudojant skirtingo didinimo atvaizdavimo sistemas. Trečios harmonikos pluošto atvaizdavimui naudota optinė sistema su 3 kartų didinimu, o pirmos harmonikos atvaizdavimui naudotas 5 kartų didinimas.

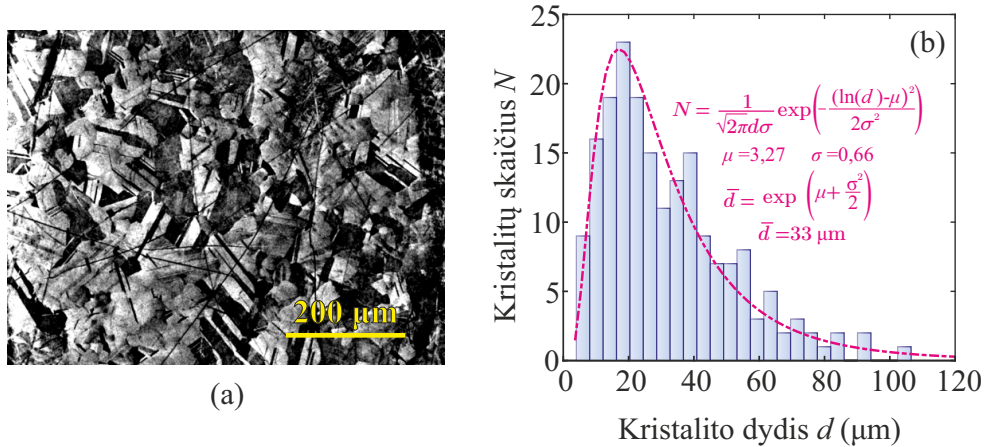
Pirmos harmonikos pluošto, išeinančio iš bandinio, depoliarizacijos nustatymui, buvo naudota minėta konfigūracija, sudaryta iš 5 kartų didinimo atvaizduojančios sistemos ir bolometrinės kameros. Kaip poliarizaciją analizuojantis elementas buvo naudojama  $\text{YVO}_4$  Glano prizmė, pastatyta prieš bolometrinę kamerą.

### 3 Rezultatai ir jų aptarimas

Šiame skyriuje pristatomi pagrindiniai rezultatai, gauti generuojant harmonikas polikristaliniame 5 mm ilgio ZnSe bandinyje. Čia parodoma, kokia kristalitų įtaka generuojamų harmonikų koherentiškumui bei pluoštų skirstiniams. Visų eksperimentų metu impulsų pasikartojimo dažnis buvo nustatytas ties 10 kHz.

#### 3.1 ZnSe kristalitų dydžių pasiskirstymo nustatymas

Eksperimentuose naudojamas ZnSe pasižymi tuo, jog jį sudaro daug atsitiktinai orientuotų kristalitų, todėl pirmiausiai buvo įvertintas jame esančių kristalitų išsidėstymas ir jų dydžių pasiskirstymas. Tuo tikslu, bandinio paviršius buvo chemiškai išdininamas 5% KOH tirpalu, vėliau paveikta zona stebėta skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM, PrismaE, Thermo Fisher Scientific). Gauti rezultatai pavaizduoti 3.1 pav. 3.1 pav. (a) dalyje matyti, jog kristalitai yra išsidėstę chaotiškai bei turi aiškiai atskirtas kristalitines zonas. Reikia pažymėti, jog nuotraukoje stebimos retos ilgos linijos atsiranda dėl bandinio poliravimo.



3.1 pav. (a) ZnSe matomų kristalitų išsidėstymą vaizduojanti SEM nuotrauka ir (b) histograma, vaizduojanti kristalitų dydžio pasiskirstymą.

Norint nusakyti kristalitų dydžių pasiskirstymą, buvo išanalizuoti jų dydžiai skirtingose zonos [14] ir sudaryta jų dydžių histograma, kuri pavaizduota 3.1 (b) pav. Pastaroji toliau buvo aproksimuojama *logaritminiu-normaliuoju* skirstiniu [48], dažniausiai gerai aprašančiu atsitiktinį kristalitų pasiskirstymą [49]:

$$N = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(d) - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (3.1.1)$$

taip apskaičiuojant vidutinį kristalito dydį ir jo standartinį nuokrypį:

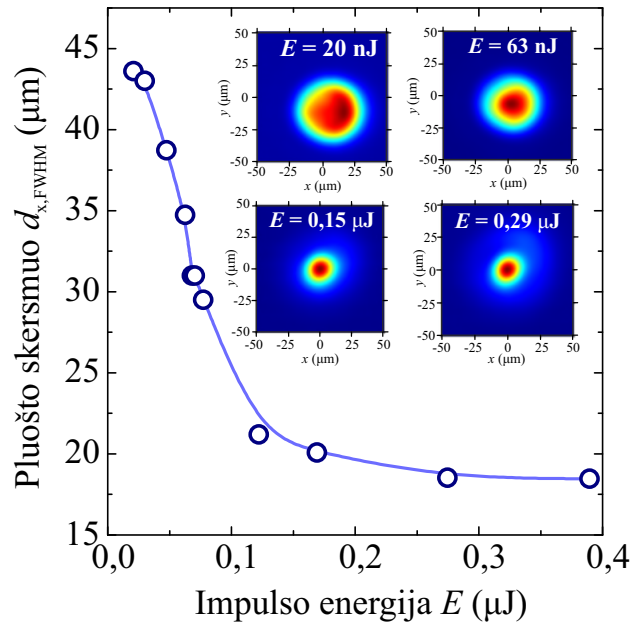
$$\bar{d} = \exp\left(\mu + \frac{\sigma^2}{2}\right), \quad (3.1.2a)$$

$$s = \sqrt{[\exp(\sigma^2) - 1] \exp(2\mu + \sigma^2)}. \quad (3.1.2b)$$

Apskaičiuotas vidutinis matomo kristalito dydis yra lygus  $33 \pm 12 \mu\text{m}$ .

### 3.2 Netiesinio pluošto sklaidimo tyrimas

Toliau pagal (1.4.5) formulę buvo apskaičiuota pluošto kritinė fokusavimosi galia  $P_{cr}$ , kuri lygi 0,95 MW. Kadangi eksperimentai atlikti formuojant šviesos giją, kuri atsiranda dėl netiesinio pluošto sklaidimo, buvo svarbu parinkti tokią impulso energiją, jog prasidėtų pluošto saviveika. Dėl šios priežasties, prieš atliekant eksperimentus, buvo nustatomi pluošto sklaidimo režimai, esant skirtingoms impulso energijoms. Šiuo tikslu, keičiant impulso energiją ir naudojant bolometrinę kamerą, išmatuotas pluošto skersmens kitimas bandinio išėjime, kuris, didinant impulso energiją, pavaizduotas 3.2 pav. Čia galima išskirti tris skirtingus režimus. Pirmasis, mažesnėms nei 30 nJ impulso energijoms, yra tiesinis pluošto sklaidimo



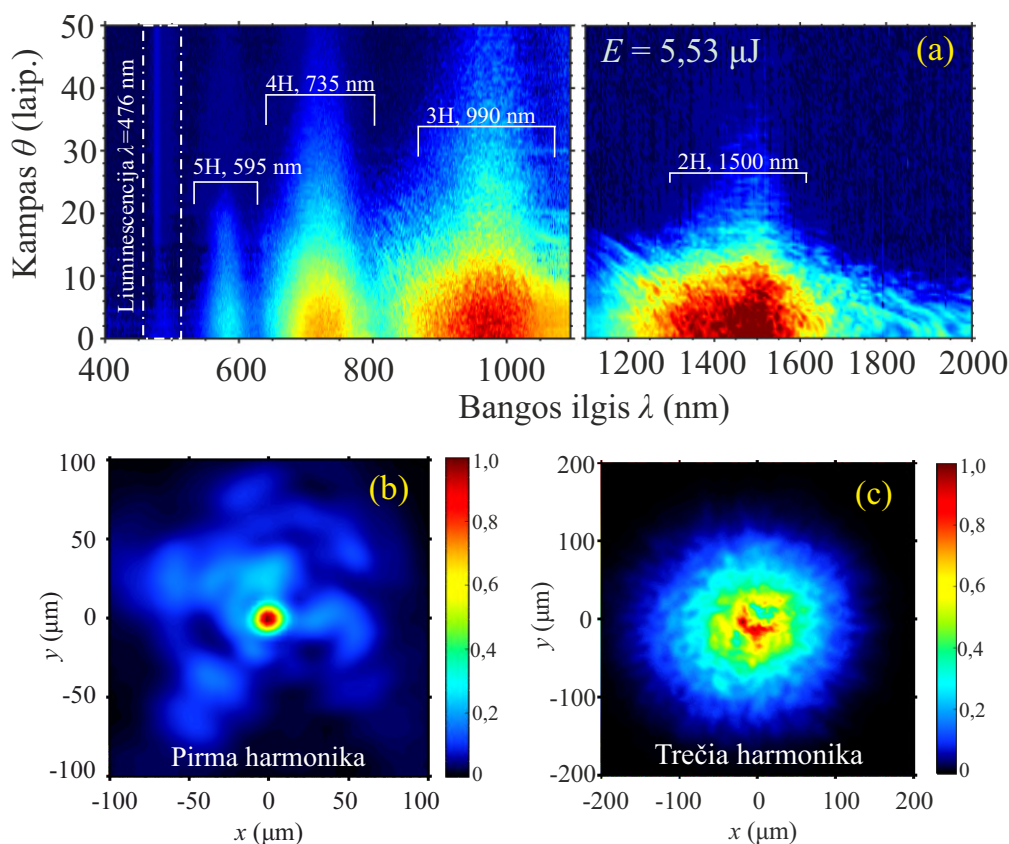
3.2 pav. Pirmos harmonikos pluošto transformacija į šviesos giją. Intarpe pavaizduoti pirmos harmonikos pluošto skirstiniai, esant skirtingoms impulso energijoms.

režimas, nes šioms impulso energijoms pluošto diametras nesiskiria nuo pluošto skersmens židinyje. Toliau didinant energiją iki maždaug  $0,1 \mu\text{J}$ , stebimas pluošto skersmens mažėjimas, nes pluoštas ima fokusuotis, tačiau šviesos gijos dar nėra. Galiausiai, viršijus  $0,1 \mu\text{J}$ , pluošto skersmuo nustoja kisti, nes pilnai susiformuoja šviesos gijos centrinė dalis, kurios skersmuo siekia maždaug  $20 \mu\text{m}$ . Taigi, tolimesni eksperimentai buvo atliekami būtent  $0,33\text{--}5,5 \mu\text{J}$  impulso energijų intervale, kuris atitinka  $1,6 P_{cr}\text{--}30 P_{cr}$ . Reikia pažymėti, jog šviesos gijos suformavimas leidžia padidinti harmonikų generacijos efektyvumą, dėl galimybės pasiekti

ženkliai didesnę intensyvumą. Be to, formuojantis šviesos gijai, intensyvumas yra apribojamas tam tikrame lygyje, todėl harmonikų generacijos efektyvumas pasiekia sotį.

### 3.3 Harmonikų generacija ZnSe polikristale

Didelė eksperimentinių ir teorinių tyrimų dalis rodo, jog netiesinis pluošto sklaidimas polikristaliniame ZnSe lemia superkontinuumo, praturinto lyginėmis ir nelyginėmis harmonikomis, generaciją [4, 6, 9, 14, 28, 42], todėl žadinant  $5,5 \mu\text{J}$  impulsais, kurių centrinis bangos ilgis  $3 \mu\text{m}$ , buvo užregistruota plataus spektro spinduliuotė. 3.3 (a) pav. pavaizduotas šios spinduliuotės kampinis spektras, sudarytas iš plačių smailių, išsidėsčiusių ties  $1500, 990, 735$  ir  $595 \text{ nm}$ , kurios atitinka žadinančios bangos antrą, trečią ketvirtą ir penktą harmonikas. Pažymėkime, jog trečiosios, ketvirtosios ir penktosios harmonikos generacija vyksta suminio dažnio principu:  $3\omega = \omega + 2\omega$ ,  $4\omega = \omega + 3\omega$  ir  $5\omega = \omega + 4\omega$ .



3.3 pav. (a) 5 mm ZnSe bandinyje sugeneruotų lyginių ir nelyginių harmonikų kampiniai spektrai, (b) pirmosios (c) trečios harmonikos intensyvumo skirstiniai, užregistruoti bandinio išėjime. Harmonikos buvo generuojamos  $3000 \text{ nm}$  bangos ilgio impulsais, kurių energija buvo  $5,5 \mu\text{J}$ . Spektrinis intensyvumas pavaizduotas logaritminėje skalėje.

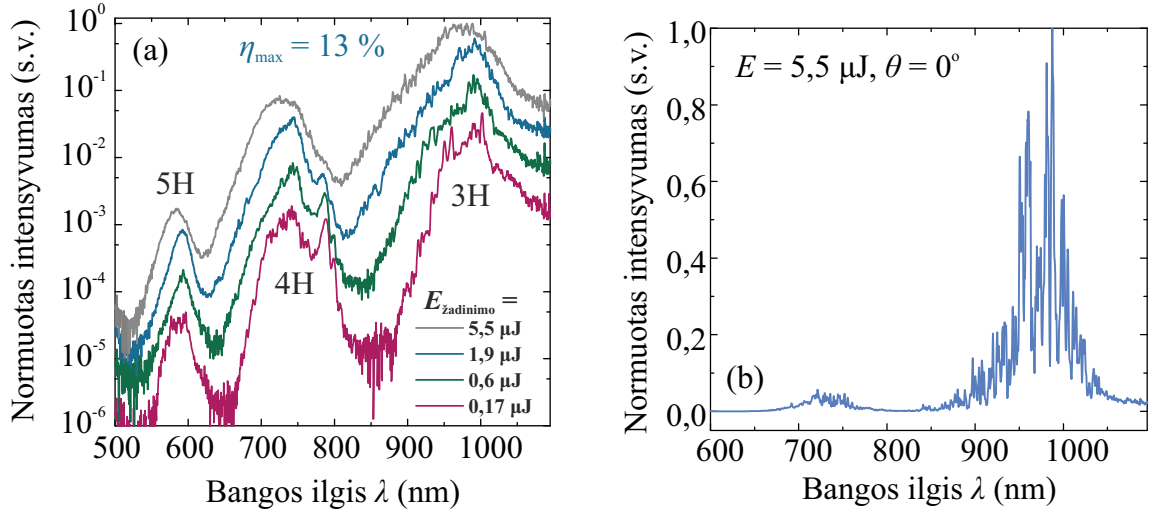
Atliekant spektrinius matavimus, kartu su harmonikų spektrais buvo stebėta ir mėlyna  $476 \text{ nm}$  bangos ilgio fotoluminescencija, kurios signalas matomas ir kampinėje harmonikų spektrų priklausomybėje. Pažymėkime, jog užregistruotos fotoluminescencijos fotono energi-

ja lygi 2,6 eV, kuri neblogai sutampa su ZnSe draustinės juostos tarpu, kuris maždaug lygus 2,71 eV. Be to, liuminescencijos bangos ilgis nepriklauso nuo žadinančio impulso bangos ilgio, todėl ši liuminescencija atitinka draustinės juostos krašto emisiją. Išmatavus  $\lambda - \theta$  spektrus, esant tai pačiai impulso energijai ir žadinančios spinduliuotės bangos ilgiui, papildomai buvo išmatuoti pirmos ir trečios harmonikų pluoštų skirstiniai, kurie pavaizduoti 3.3 (b),(c) pav. Pirmiausiai pažvelgus į pirmos harmonikos skirstinį, matome, jog pastaroji sudaryta iš intensyvios centrinės dalies, apsuptos netvarkinga periferija. Taip pat buvo nustatytas centrinės dalies skersmuo pusės aukštyje, kuris lygus 20  $\mu\text{m}$ . Galime prisiminti, jog vieno kristalito dydis vidutiniškai siekia 33  $\mu\text{m}$ , todėl palyginus šią vertę su šviesos gijos diametru, aiškiai matome, jog pastaroji apima vieno kristalito dydį. Čia yra įdomus pastebėjimas, jog esant tokiai žadinančio impulso energijai, pluošto fokusavimosi galia viršijama maždaug 30 kartų, tačiau šviesos gija neskylla į daug gijų kaip tikėtasi. Šis reiškinys kol kas nėra pilnai ištirtas ir paaiškintas. Toliau, stebint trečios harmonikos lauko skirstinį, matome, jog jis nėra tvarkingas – pastarasis turi stipriai išreikštą taškinę struktūrą, todėl tai rodo harmonikų šviesos lauko nekoherentiškumą, kuris atsiranda dėl atsitiktinės kristalitų orientacijos ir jų dydžių pasiskirstymo [1].

Nagrinėjant kampinę harmonikų spektrų priklausomybę, reikia atkreipti dėmesį į tai, jog jų centriniai bangos ilgiai yra kiek pasislinkę į mėlyną pusę. Šis efektas tampa vis ryškesnis, didėjant harmonikos eilei. Sklisdamas medžiaga kaupinimo impulsas patiria dispersiją, dėl to jis išplinta, kitaip tariant dėl normalios GGD raudoni spektro komponentai atsiduria impulso priekyje, o mėlyni gale. Dėl to, antros harmonikos impulsas, kuris sklinda lėčiau, generuojamas iš mėlynų kaupinimo impulso dažnio komponentų, tokiu būdu jo centrinis bangos ilgis yra pasislenka į mėlyną spektro pusę. Centrinio bangos ilgio polsinkis didėja, didėjant hamonikos eilei, nes jos impulsas yra generuojamas nuo impulso, kurio centrinis bangos ilgis jau yra paslinktas.

Toliau buvo keičiama žadinančios spinduliuotės energija ir registruojami harmonikų spektrai, kurie ties 0,17, 1,9 ir 5,5  $\mu\text{J}$  energijomis pavaizduoti 3.4 (a) pav. Buvo pastebėta, jog spektrų kampinė skėstis yra panaši į pačios gijos skėstį, todėl užregistruoti spektrai buvo susumuoti. Matome, jog didinant žadinančio impulso energiją, vyksta harmonikų intensyvumo augimas, o generacijos efektyvumas siekia 13%. Reikia prisiminti svarbų faktą, jog čia pavaizduoti spektrai užregistruoti viršijus kritinę pluošto fokusavimosi galią, todėl be spektro intensyvumo augimo vyksta ir spektro išplitimas, susijęs su superkontinuumo generacija. Kitaip tariant, šiomis sąlygomis buvo registruojamas superkontinuumas, praturtintas lyginėmis ir nelyginėmis harmonikomis. Čia įdomus eksperimentinis pastebėjimas yra tas, jog didinant impulso energiją optinė medžiagos pažaida nepasireiškia, nors pluoštas buvo aštriai fokusuojamas 15 mm židinio nuotolio lęšiu. Šis efektas galimai susijęs būtent su harmonikų generacija, dalinai veikiančia, kaip šviesos gijos intensyvumą ribojantis mechanizmas. Vėliau, detaliau panagrinėjus kampinę spektrų priklausomybę, esant fiksuotam erdviniam kampui, buvo pastebėta smulki spektrų moduliacija, kuri pavaizduota 3.4 (b) pav. Ši spektrų savybė

detaliau aptariama kitame poskyryje.



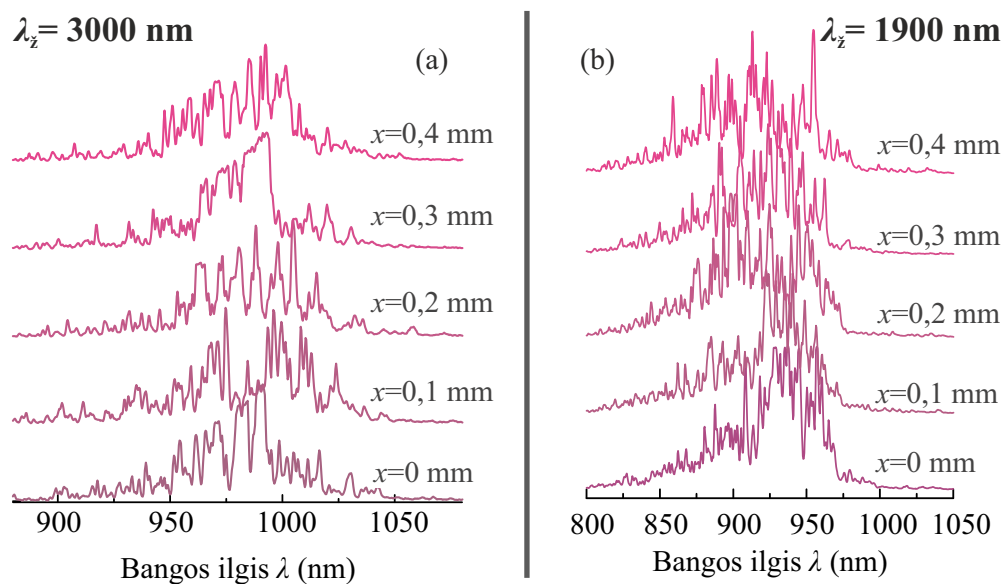
3.4 pav. (a) ZnSe generuojamų harmonikų spektrų evoliucija, keičiant žadinančio impulso energiją ir (b) ZnSe harmonikų spektras, išmatuotas su maksimalia žadinančio impulso energija ir fiksuotu erdviu kampu. Spektrų intensyvumai normuoti į spektro, užregistruoto su  $5,5 \mu\text{J}$  impulso energija, maksimalią vertę. žadinančio impulso centrinis bangos ilgis  $3000 \text{ nm}$ .

### 3.4 ZnSe harmonikų spektrų smulkiosios struktūros analizė

Prieš tai buvo aprašytos ir paaiškintos sugeneruotų harmonikų ZnSe polikristale bendrosios savybės, įvardinti vykstantys procesai. Viena svarbesnių savybių, jokioje literatūroje plačiai nenagrinėta, yra jau paminėta smulkioji harmonikų spektrų struktūra. Galima manyti, jog ji atsiranda dėl to, kad kiekviename kristalite yra generuojamas antros harmonikos (o kartu ir aukštesnių) impulsas, kuris sklinda mažesniu grupiniu greičiu nei pagrindinio dažnio impulsas. Kadangi, kristalitų dydžiai yra nevienodi t.y. aprašomi logaritminiu-normaliuoju skirstiniu, tai ir impulso sklidimo atstumas skiriasi. Kitaip tariant bandinio išėjime yra stebima interferencija tarp antros harmonikos (kartu ir suminio dažnio) impulsų, kurių laikinis vėlinimas yra skirtingas. Tokiu būdu yra gaunama kvaziperiodinė spektro moduliacija, rodanti žemą generuojamų harmonikų laikinį koherentiškumą.

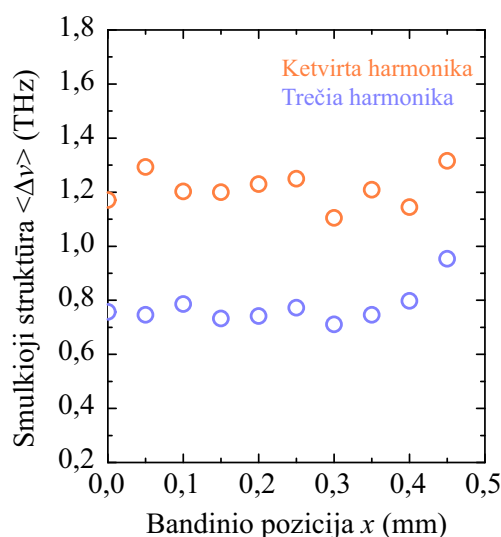
Siekiant plačiau ištirti šį efektą, buvo keičiama bandinio padėtis statmena pluoštui kryptimi ir stebima kaip keičiasi smulkioji spektrų struktūra. Tokiu būdu galima stebėti, kokią įtaką generuojamam šviesos laukui turi skirtinga ZnSe kristalitų orientacija ir dydžių skirstinys, esantis šviesos gijos kelyje. Gauti rezultatai pavaizduoti 3.5 pav. Pirmiausiai, nagrinėjant trečios harmonikos spektrines linijas ties skirtingomis bandinio pozicijomis, matome, jog jų smulkiosios struktūros ypatybės ženkliai skiriasi, o vidutinė moduliacijos vertė siekia  $\Delta\nu_{3H} = 0,8 \text{ THz}$ . Reikia pažymėti, jog antroji harmonika patenka į Si detektoriaus skaidrumo sritį, todėl jai registruoti reikalingas spektrometras su InGaAs detektoriumi. Kadangi šio spektrometro skyra nepakankama užregistruoti tokią spektro moduliaciją, žadinančio impulso bangos ilgis buvo paslinktas ties  $1900 \text{ nm}$ . Tokiu būdu antrosios harmonikos centrinis





3.5 pav. ZnSe (a) trečios ir (b) antros harmonikos spektrų smulkiosios struktūros kitimas, esant skirtingai kristalinių orientacijai. Žadinimo buvo  $5,5 \mu\text{J}$  impulsais, kurių centrinis bangos ilgis 3000 nm ir 1900 nm.

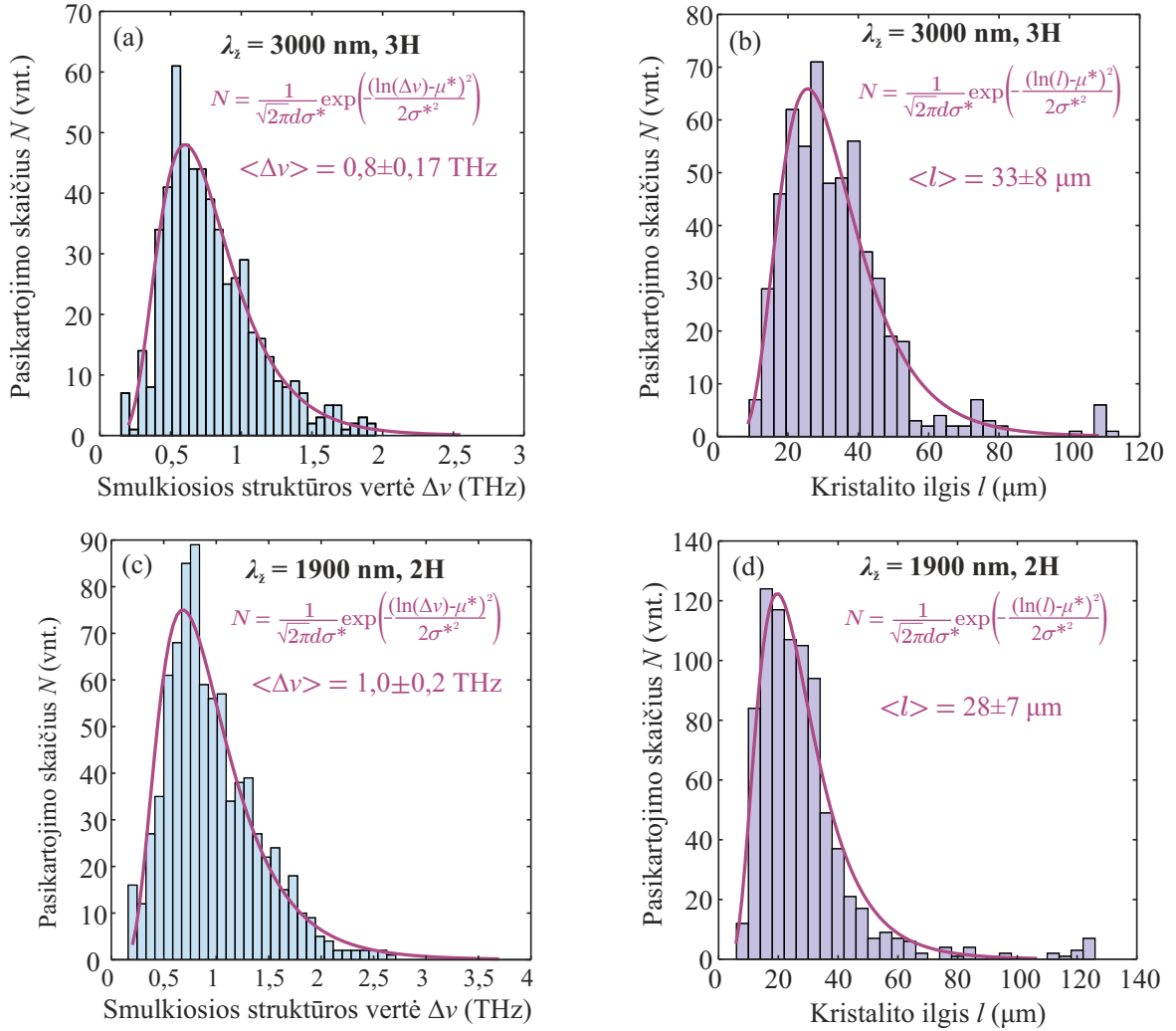
bangos ilgis siekia 930 nm, dėl to spektras gali būti registruojamas su Si detektoriumi. Panagrinėjus antrąją harmoniką, taip pat pastebėta smulkioji struktūra, kurios vidutinė moduliacijos vertė yra  $\Delta\nu_{2H} = 1 \text{ THz}$ . Be to, kaip pavaizduota 3.6 pav. vidutinė smulkiosios struktūros vertė nuo kristalinių orientacijos beveik nekinta. Toliau nagrinėjant antros harmonikos spektrus, pastebėta, jog esant skirtingai kristalinių orientacijai (esant skirtingai bandinio pozicijai), smulkiosios spektro sandaros linijų intensyvumai keičiasi. Šios savybės



3.6 pav. Smulkiosios spektrų sandaros vertės, ties skirtingų eilių harmonikomis. Žadinančios spinduliuotės bangos ilgis 3000 nm, o impulso energija  $5,5 \mu\text{J}$ .

leidžia manyti, jog smulkioji struktūra gali būti susijusi su ZnSe sudarančių kristalinių ilgiu bei jų orientacija. Laikant, jog kiekvienas kristalitas generuoja atskirą impulsą, kuris kaupinimo

impulso atžvilgiu sklinda mažesniu grupiniu greičiu, kristalito ilgį galima išreikšti kaip šviesos lauko



3.7 pav. 3000 nm bangos ilgiu sužadintos (a) trečios harmonikos spektro smulkiosios struktūros pasiskirstymą vaizduojanti histograma ir (b) apskaičiuota kristalitų dydžių pasiskirstymą vaizduojanti histograma, remiantis trečiosios harmonikos spektro smulkiosios struktūros pasiskirstymu. (c)–(d) atitinkamai pavaizduotos antros harmonikos, sužadintos su 1900 nm bangos ilgiu, spektro smulkiosios struktūros verčių pasiskirstymas ir juo remiantis apskaičiuotas kristalitų ilgių skirstinys.

efektinį sąveikos ilgį, įtraukiant grupinių greičių nederinimą. Tokiu atveju, kristalito ilgis išreiškiamas kaip

$$\langle d \rangle = \frac{\Delta v_{1i}}{\Delta \nu} n_{iH} \quad (3.4.1)$$

čia dydžiai  $\Delta v_{1i}$  nusako grupinių greičių skirtumą tarp pirmos ir  $i$ -osios harmonikos bangų,  $\Delta \nu$  vidutinė spektro smulkiosios struktūros vidutinė vertė, o  $n_{iH}$  medžiagos lūžio rodiklis

2 lentelė. Kristalitų dydžių įvertinimui naudoti parametrai ir apskaičiuoti vidutiniai kristalitų dydžiai, remiantis skirtingų harmonikų spektrais.

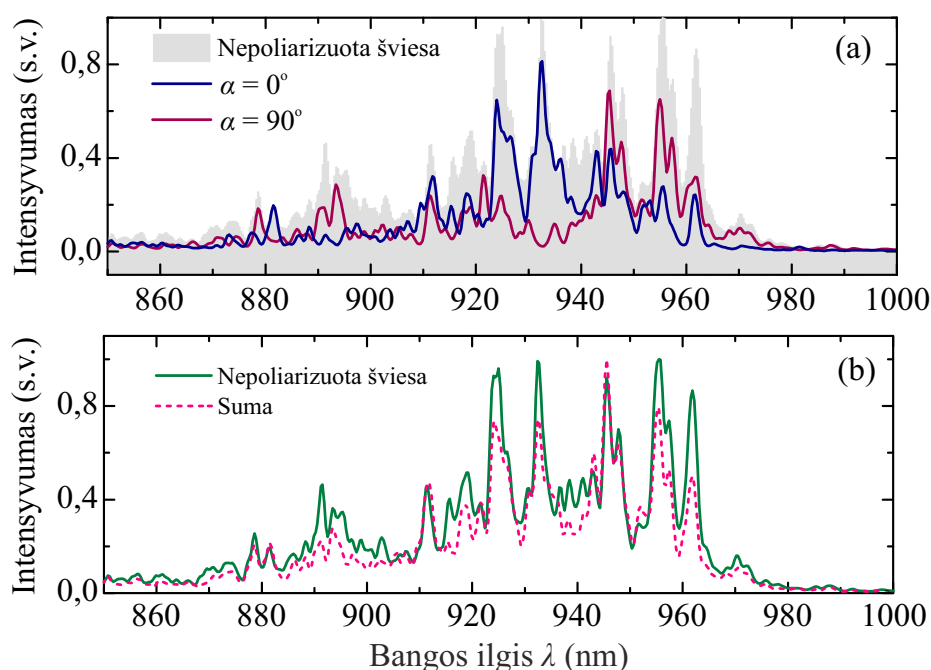
Žadinimo bangos ilgis	Harmonikos eilė	$\Delta v_{1i}$	Lūžio rodiklis $n_{iH}$	$\langle d \rangle$
3000 nm	3	$8,9 \times 10^6$ m/s	$n_{3H} = 2,4254$	$33 \pm 8 \mu\text{m}$
1900 nm	2	$8,6 \times 10^6$ m/s	$n_{2H} = 2,4947$	$28 \pm 7 \mu\text{m}$

$i$ -osios harmonikos bangai. Šiems skaičiavimams, buvo surinkta smulkiosios struktūros statistika (3.7 (a) pav.) iš skirtingose bandinio pozicijose užregistruotų trečiosios harmonikos spektrų bei pritaikius (3.4.1) sąryšį, buvo apskaičiuoti kristalitų dydžių pasiskirstymas (3.7 (b) pav.). Pastarąjį aproksimavus logaritminiu-normaliuoju skirstiniu, nustatytas vidutinis kristalito ilgis. Kristalitų dydžių nustatymui naudoti parametrai apibendrinti 2 lentelėje. Remiantis trečiosios harmonikos spektru, kurio centrinis bangos ilgis 990 nm, apskaičiuota, jog vidutinis kristalito ilgis gali būti lygūs  $33 \pm 8 \mu\text{m}$ . Analogiška metodologija pritaikyta 1900 nm bangos ilgiu sužadintos antrosios harmonikos spektrui, kurios smulkiosios struktūros pasiskirstymas pavaizduotas 3.7 (c) pav. Apskaičiuotas kristalitų skirstinys (3.7 (d) pav.) rodo, jog vidutinis kristalito ilgis gali siekti  $28 \pm 7 \mu\text{m}$ . Reikia pažymėti, jog šios gautos vertės neblogai sutampa su eksperimentiškai gautomis, analizuojant nuėdinto paviršiaus SEM nuotrauką, todėl ZnSe generuojamų harmonikų spektrų analizė gerai tinka nustatyti jame esančių kristalitų dydžių skirstinį. Be to, rezultatas kartu patvirtina, jog generuojamų harmonikų smulkioji struktūra yra tiesiogiai susijusi su kristalitų dydžių skirstiniu.

### 3.5 ZnSe harmonikų spektrų poliarizacinė analizė

Buvo parodyta, jog polikristalinė ZnSe struktūra lemia jame generuojamų harmonikų hohrentiškumo laipsnio sumažėjimą. Ši savybė buvo pastebėta nagrinėjant tiek trečios harmonikos pluošto skirstinį, tiek bendrą harmonikų kampinį spektrą, kuris atskleidė, jog ties fiksuotu erdviu kampu harmonikų spektrai yra moduluoti. Iš čia natūraliai kyla klausimas, kokią įtaką daro kristalitai generuojamų harmonikų poliarizacinėms savybėms. Siekiant atsakyti į šį klausimą, buvo atlikta poliarizacinė antros harmonikos spektrų analizė, naudojant plėvelinį poliarizatorių. Reikia pažymėti, jog antros harmonikos spektras yra intensyviausias, todėl analizuojamas buvo būtent pastarasis. Be to, žadinimui buvo naudojamas 1900 nm bangos ilgis, tam, kad būtų galima antrąją harmoniką registruoti su Si CCD matrica. Šio spektro intensyvumai, užregistruoti esant skirtingoms poliarizatoriaus orientacijoms, pavaizduoti 3.8 (a) pav. Prisiminkime, jog stebėta harmonikų spinduliuotės koherentiškumo laipsnis yra žemas, todėl pastaroji turėtų būti depoliarizuota. Tačiau, kaip galima pastebėti, šios spinduliuotės poliarizacinės savybės yra visai kitokios nei tikėtasi. Palyginus su nepoliarizuotos antros harmonikos spektru (pavaizduotas kaip pilkas fonas), poliarizuotos šviesos

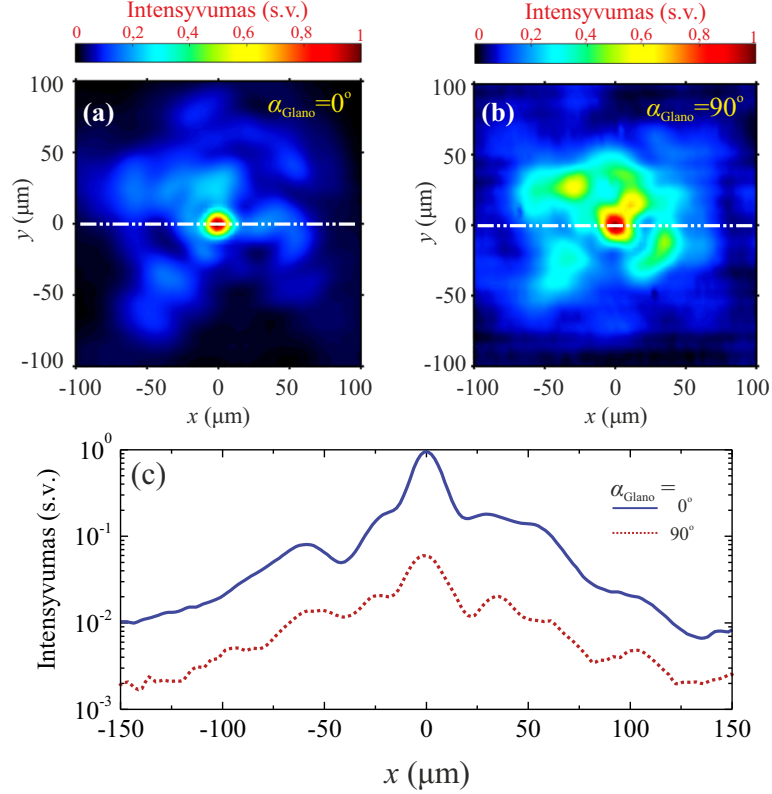
spektriniai intensyvumai skiriasi. Čia aiškiai, matyti, registruojamas laukas yra poliarizuotas skirtingai. Šis rezultatas leidžia manyti, jog kiekvieno kristalito generuojamas laukas yra poliarizuotas, o poliarizacija susijusi su kristalito orientacija. 3.8 (b) pav. pavaizduotas palyginimas, tarp nepoliarizuotos šviesos ir abiejų poliarizacinių dedamųjų superpozicijos. Matyti, jog susumavus abiejų poliarizacijų spektrus, linijų padėtys gerai sutampa su nepoliarizuotos šviesos spektru, o tai yra gera indikacija, patvirtinanti, jog stebimi 3.8 (a) pav. stebimi pokyčiai yra susiję su šviesos lauko poliarizacijos skirtumais.



3.8 pav. ZnSe antros harmonikos spektro, sugeneruoto  $5,5 \mu\text{J}$  ir  $1900 \text{ nm}$  bangos ilgio impulsais, poliarizacinė analizė.

Šiuo atveju poliarizacinė analizė gali būti naudinga ir siekiant pastebėti regeneraciją iš harmonikų į kaupinimą. Pažymėkime labai svarbų eksperimentinį faktą, jog ZnSe generuojamas harmonikų laukas susideda iš daug skirtingų tiesinių poliarizacijų, kurios susijusios su kristalito orientacija, todėl jei vyksta harmonikų regeneracija į kaupinimą, kaupinimo spinduliuotė turėtų būti dalinai depoliarizuota. Taigi, siekiant ištirti regeneracijos efektą, buvo atlikta poliarizacinė pirmos harmonikos spinduliuotės intensyvumo skirstinio bandinio išėjime analizė, kurioje, kaip poliarizaciją analizuojantis elementas buvo naudojama YVO<sub>4</sub> Glano-Teilorio prizmė. Gauti rezultatai pateikti 3.9 pav. Čia galima pastebėti, jog keičiant poliarizatoriaus kampinę padėtį, pluošto skirstinio intensyvumas keičiasi. Tai rodo, jog pirmos harmonikos pluoštas poliarizuotas. Be to matyti, jog pilnai uždarius poliarizatorių, į kamerą patenka dalis šviesos, nes kaupinimo banga iš parametrinio stiprintuvo, nėra idealiai poliarizuota, jos depoliarizacija siekia maždaug 0,8%. Kaip pavaizduota 3.9 pav. (c) dalyje, praeinančios šviesos kiekis uždarius poliarizatorių yra ženkliai mažesnis nei esant maksimaliam pralaidumui, o tai dar kartą patvirtina, jog kaupinimo banga yra pilnai poliarizuota. Iš

esmės toks rezultatas leidžia daryti išvadą, jog regeneracija iš harmonikų į kaupinimo bangą nevyksta. Čia yra įdomu tai, jog koherentinės sąveikos ilgis siekia maždaug  $8 \mu\text{m}$  ir yra



3.9 pav. Pirmos harmonikos pluošto poliarizacinė analizė: (a) dalis vaizduoja normuotą pirmos harmonikos pluošto skirstinį, esant maksimaliam Glano prizmės pralaidumui, (b) dalis atitinka kaupinimo pluošto skirstinį esant sukryžiuotai prizmei. (c) dalyje pavaizduoti pluošto horizontalūs pjūviai, kurie rodo pirmos harmonikos lauko intensyvumus abiem atvejais. Harmonikas žadinančio impulso bangos ilgis buvo  $3000 \text{ nm}$ , kurio energija siekė  $5,5 \mu\text{J}$ .

ženkliai mažesnis už vidutinį kristalito ilgį, todėl regeneracija turėtų vykti. Tačiau taip nėra. Atsakant į šį klausimą, paprastumo dėlei nagrinėkime antros harmonikos sklaidimą. Tam apibrėžkime viena labai svarbų dydį, vadinamą grupinių greičių nederinimu, nusakančiu, kokį atstumą impulsai vienas nuo kito išsiskiria per laiko vienetą. Jį galima apibrėžti, kaip

$$\text{GGN} = \left( \frac{1}{v_{g1}} - \frac{1}{v_{g2}} \right)^{-1}, \quad (3.5.1)$$

čia  $v_{g1}$  ir  $v_{g2}$  pirmos ir antros harmonikos grupiniai greičiai ZnSe kristale. Žadinimui naudojant  $1900 \text{ nm}$  bangos ilgį ir laikant jog antros harmonikos centrinis bangos ilgis yra  $930 \text{ nm}$ , grupinių greičių nederinimas yra  $2 \text{ ps/mm}$ . Čia reikia prisiminti ir kitą svarbų faktą, jog harmonikos generuojamos formuojant šviesos giją ir generuojant superkontinuumą. Superkontinuumo generacijos metu, kaupinimo impulsas suskyla į du subimpulsus, kurių trukmės ženkliai mažesnės už pradinio impulso. Kitaip tariant, pirmos ir antros harmonikos impulsai laike išsiskiria labai greitai, todėl jie nedalyvauja regeneracijos procese. Tarkime, jei

gijos impulso trukmė yra 20 fs, tai pirmosios ir antrosios harmonikos impulsai išsiskirs laike per 10  $\mu\text{m}$ , t.y. maždaug per koherentinės sąveikos ilgį ir taip pirmoji harmonika nebus regeneruojama.

## Išvados

1. Formuojant šviesos giją kvadratinio netiesiškumu pasižyminčiame polikristaliniame ZnSe, dėka atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo, vyksta efektyvi plataus spektro lyginių ir nelyginių harmonikų generacija.
2. Išanalizavus harmonikų kampinį spektrą, buvo pastebėta, jog harmonikos turi stipriai išreikštą smulkiają struktūrą, kuri kyla iš daugelio, atskiruose kristalituose sugeneruotų ir laike pavėlintų, impulsų superpozicijos.
3. Poliarizacinė harmonikų spektrų analizė parodė, jog sugeneruotų harmonikų laukas pasižymi skirtingomis poliarizacijomis. Tai rodo, jog kiekvienas atskiras kristalitas generuoja tiesiškai poliarizuotą šviesą, kurios poliarizacijos vektoriaus kryptis priklauso nuo kristalito orientacijos.

## Literatūros sąrašas

- [1] M. Baudrier-Raybaut, R. Haidar, P. Kupecek, P. Lemasson and E. Rosencher, Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials, *Nature* **432**(7015), 374–376 (2004).
- [2] E. Y. Morozov, A. A. Kaminskii, A. S. Chirkin and D. B. Yusupov, Second optical harmonic generation in nonlinear crystals with a disordered domain structure, *J. Exp. Theor. Phys.* **73**(12), 647–650 (2001).
- [3] S. E. Skipetrov, Disorder is the new order, *Nature* **432**(7015), 285–286 (2004).
- [4] K. Werner, M. G. Hastings, A. Schweinsberg, B. L. Wilmer, D. Austin, C. M. Wolfe, M. Kolesik, T. R. Ensley, L. Vanderhoef, A. Valenzuela et al., Ultrafast mid-infrared high harmonic and supercontinuum generation with  $n_2$  characterization in zinc selenide, *Opt. Express* **27**(3), 2867–2885 (2019).
- [5] M. Fox, *Optical properties of solids* (Oxford University Press, 2010).
- [6] R. Šuminas, G. Tamošauskas, G. Valiulis, V. Jukna, A. Couairon and A. Dubietis, Multi-octave spanning nonlinear interactions induced by femtosecond filamentation in polycrystalline ZnSe, *Appl. Phys. Lett.* **110**(24), 241106 (2017).
- [7] H. P. Wagner, M. Kühnelt, W. Langbein and J. M. Hvam, Dispersion of the second-order nonlinear susceptibility in ZnTe, ZnSe, and ZnS, *Phys. Rev. B* **58**(16), 10494 (1998).
- [8] R. Fischer, S. Saltiel, D. Neshev, W. Krolikowski and Y. S. Kivshar, Broadband femtosecond frequency doubling in random media, *Appl. Phys. Lett.* **89**(19), 191105 (2006).
- [9] J. Gu, M. G. Hastings and M. Kolesik, Simulation of harmonic and supercontinuum generation in polycrystalline media, *J. Opt. Soc. Am. B* **37**(5), 1510–1517 (2020).
- [10] S. Vasilyev, I. Moskalev, M. Mirov, V. Smolski, S. Mirov and V. Gapontsev, Ultrafast middle-IR lasers and amplifiers based on polycrystalline Cr: ZnS and Cr: ZnSe, *Opt. Mater. Express* **7**(7), 2636–2650 (2017).
- [11] C. Patel, Optical Harmonic Generation in the Infrared Using a CO<sub>2</sub> Laser, *Phys. Rev. Lett.* **16**(14), 613 (1966).
- [12] T. D. Chinh, W. Seibt and K. Siegbahn, Dot patterns from second-harmonic and sum-frequency generation in polycrystalline ZnSe, *J. Appl. Phys.* **90**(5), 2612–2614 (2001).
- [13] X. Chen and R. Gaume, Non-stoichiometric grain-growth in ZnSe ceramics for  $\chi^{(2)}$  interaction, *Opt. Mater. Express* **9**(2), 400–409 (2019).



- [14] T. Kawamori, Q. Ru and K. L. Vodopyanov, Comprehensive Model for Randomly Phase-Matched Frequency Conversion in Zinc-Blende Polycrystals and Experimental Results for ZnSe, *Phys. Rev. Appl.* **11**(5), 054015 (2019).
- [15] J. Gu, A. Schweinsberg, L. Vanderhoef, M. Tripepi, A. Valenzuela, C. Wolfe, T. R. Ensley, E. Chowdhury and M. Kolesik, Random quasi-phase-matching in polycrystalline media and its effects on pulse coherence properties, *Opt. Express* **29**(5), 7479–7493 (2021).
- [16] K. Zhong, S. Wang, K. Liu, D. Xu and J. Yao, Fourier Transform Analysis on Random Quasi-Phase-Matched Nonlinear Optical Interactions, *IEEE Photonics J.* **14**(1), 1–5 (2021).
- [17] A. Dubietis and A. Couairon, *Ultrafast supercontinuum generation in transparent solid-state media* (Springer, 2019).
- [18] R. Boyd, *Nonlinear Optics* 3rd ed. (New York: Academic, 2008).
- [19] A. Arie and N. Voloch, Periodic, quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals, *Laser Photonics Rev* **4**(3), 355–373 (2010).
- [20] J. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P. S. Pershan, Interactions between light waves in a nonlinear dielectric, *Phys. Rev.* **127**(6), 1918 (1962).
- [21] M. M. Fejer, G. Magel, D. H. Jundt and R. L. Byer, Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances, *IEEE J. Quantum Electron.* **28**(11), 2631–2654 (1992).
- [22] B. A. Strukov and A. P. Levanyuk, *Ferroelectric phenomena in crystals: physical foundations* (Springer Science & Business Media, 2012).
- [23] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, First-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.* **62**(5), 435–436 (1993).
- [24] Q. Ru, T. Kawamori, N. Lee, X. Chen, K. Zhong, M. Mirov, S. Vasilyev, S. B. Mirov and K. L. Vodopyanov, Optical parametric oscillation in a random poly-crystalline medium: ZnSe ceramic, *Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials and Devices XVII*, vol. 10516, 1051615, International Society for Optics and Photonics (2018).
- [25] Q. Ru, N. Lee, X. Chen, K. Zhong, G. Tsoy, M. Mirov, S. Vasilyev, S. B. Mirov and K. L. Vodopyanov, Optical parametric oscillation in a random polycrystalline medium, *Optica* **4**(6), 617–618 (2017).

- [26] E. Y. Morozov and A. S. Chirkin, Stochastic quasi-phase matching in nonlinear-optical crystals with an irregular domain structure, *Quantum Electron.* **34**(3), 227 (2004).
- [27] E. Dawes and J. Marburger, Computer studies in self-focusing, *Phys. Rev.* **179**(3), 862 (1969).
- [28] R. Kupfer, H. J. Quevedo, H. L. Smith, L. A. Lisi, G. Tiwari, C. G. Richmond, B. Bowers, L. Fang and B. Hegelich, Cascade random-quasi-phase-matched harmonic generation in polycrystalline ZnSe, *J. Appl. Phys.* **124**(24), 243102 (2018).
- [29] J. Marburger, Self-focusing: theory, *Prog. Quantum Electron.* **4**, 35–110 (1975).
- [30] A. Couairon and A. Mysyrowicz, Femtosecond filamentation in transparent media, *Phys. Rep.* **441**(2-4), 47–189 (2007).
- [31] V. Nathan, A. H. Guenther and S. S. Mitra, Review of multiphoton absorption in crystalline solids, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**(2), 294–316 (1985).
- [32] R. Boyd, Optically induced damage and multiphoton absorption, *Nonlinear Opt.* **3**, 543–560 (2008).
- [33] D. Faccio, A. Couairon and P. Di Trapani, Conical waves, filaments and nonlinear filamentation optics, *Aracne Rome* (2007).
- [34] V. Berger, Nonlinear photonic crystals, *Phys. Rev. Lett* **81**(19), 4136 (1998).
- [35] R. D. Schaller and R. J. Saykally, Near-field infrared sum-frequency generation imaging of chemical vapor deposited zinc selenide, *Langmuir* **17**(7), 2055–2058 (2001).
- [36] M. Fox, *Optical properties of solids* (American Association of Physics Teachers, 2002).
- [37] H. Jorakaala and H. Stenonen, Nonlinear optical properties of ZnSe nanocrystals incorporated within polyvinyl alcohol photopolymer matrices, *J. Opt.* **4**(3), 366 (2002).
- [38] M. J. Weber, *Handbook of optical materials* (CRC press, 2018).
- [39] L. Gallais and M. Commandré, Laser-induced damage thresholds of bulk and coating optical materials at 1030 nm, 500 fs, *Appl. Opt.* **53**(4), A186–A196 (2014).
- [40] T. D. Krauss and F. W. Wise, Femtosecond measurement of nonlinear absorption and refraction in CdS, ZnSe, and ZnS, *Appl. Phys. Lett.* **65**(14), 1739–1741 (1994).
- [41] E. Migal, F. Potemkin and V. Gordienko, Highly efficient optical parametric amplifier tunable from near-to mid-IR for driving extreme nonlinear optics in solids, *Opt. Lett.* **42**(24), 5218–5221 (2017).

- [42] R. Šuminas, A. Marcinkevičiūtė, G. Tamošauskas and A. Dubietis, Even and odd harmonics-enhanced supercontinuum generation in zinc-blende semiconductors, *J. Opt. Soc. Am. B* **36**(2), A22–A27 (2019).
- [43] C. B. Marble, S. P. O’Connor, D. T. Nodurft, A. W. Wharmby and V. V. Yakovlev, Eye safety implications of high harmonic generation in zinc selenide, *Opt. Express* **27**(3), 2828–2836 (2019).
- [44] A. Mustelier, E. Rosencher, P. Kupecek, A. Godard, M. Baudrier, M. Lefebvre, M. Poulat, G. Mennerat, C. Pasquer and P. Lemasson, Midinfrared difference frequency generation in quasi-phase matched diffusion bonded ZnSe plates, *Appl. Phys. Lett.* **84**(22), 4424–4426 (2004).
- [45] C. Dewey Jr and L. Hocker, Enhanced nonlinear optical effects in rotationally twinned crystals, *Appl. Phys. Lett.* **26**(8), 442–444 (1975).
- [46] W. Li, Y. Li, Y. Xu, X. Guo, J. Lu, P. Wang and Y. Leng, Design and simulation of a single-cycle source tunable from 2 to 10 micrometers, *Opt. Express* **25**(6), 7101–7111 (2017).
- [47] R. I. Grynko, G. C. Nagar and B. Shim, Wavelength-scaled laser filamentation in solids and plasma-assisted subcycle light-bullet generation in the long-wavelength infrared, *Phys. Rev. A* **98**(2), 023844 (2018).
- [48] C. C. Heyde, On a property of the lognormal distribution, *J. R. Stat. Soc.* **25**(2), 392–393 (1963).
- [49] M. I. Mendelson, Average grain size in polycrystalline ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* **52**(8), 443–446 (1969).

# Harmonics generation in laser-modified polycrystalline ZnSe

Marius Navickas

## Summary

Nonlinear light-matter interactions via random-quasi phase matching in polycrystalline materials featuring quadratic nonlinearity offer unique opportunities for ultrabroadband frequency conversion without a need of any temperature or angle tuning. Random quasi-phase matching, stemming from the orientation disorder of tiny crystallites, enables efficient broadband frequency conversion through second-order nonlinear interactions. The latter frequency conversion is limited only by the transparency window of material.

The efficiency of broadband frequency conversion could be significantly increased in the beam filamentation regime, where the interplay between self-focusing, multiphoton absorption and diffraction results in the intensity clamping of the ultrashort pulse to a high value. Moreover, in the spectral domain, beam filamentation results in a large-scale spectral broadening, termed supercontinuum generation. A particularly interesting case of filamentation-assisted frequency conversion refers to filamentation in polycrystalline zinc blende semiconductors, such as zinc selenide (ZnSe) and zinc sulfide (ZnS), which exhibit wide transparency range, extending from the visible to the far infrared. The aim of this work is to study the femtosecond mid-IR pulse filamentation-assisted even and odd harmonics generation in polycrystalline ZnSe.

Experiments were performed using femtosecond optical parametric amplifier (Orpheus, Light Conversion, Ltd.), operating at 10 kHz pulse repetition rate. First, it was confirmed that efficient generation of even and odd harmonics in ZnSe stems from polycrystalline structure of this material, which provides random quasi phase-matching for multiple three-wave mixing processes. Second, angle-resolved harmonics spectra, exhibit distinct fine-structure consisting of multiple quasi-periodic peaks, which is an indication of incoherent light nature and carries information on crystallite grain size and its distribution. Third, polarization analysis revealed that fundamental harmonics at the output of the sample has linear (original) polarization, attesting no apparent back conversion from harmonic field due to temporal pulse separation which is governed by the group velocity mismatch.

# Harmonikų generacijos tyrimas lazeriu modifikuotame ZnSe polikristale

Marius Navickas

## Santrauka

Dėka atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo, netiesinė šviesos sąveika su medžiaga polikristalinėse medžiagose atveria galimybes realizuoti trijų bangų sąveikos procesus plačiame dažnių intervale. Asitiktinis fazinis kvazisinchronizmas tokio tipo medžiagose realizuojamas dėl vidinės struktūrinės netvarkos, kylančios iš atsitiktinai orientuotų mažų (keleto dešimčių mikrometrų dydžio) kristalitų. Reikia pažymėti, jog tokio tipo dažnio keitimo efektyvumas stipriai priklauso nuo kristalitų skaičiaus o konvertuojamos spinduliuotės spektro diapazonas ribojamas tik medžiagos sugerties.

Dažnio keitimo efektyvumą galima ženkliai pagerinti, generuojant vadinamąsias šviesos gijas, kurios pasireiškia pluošto netiesinio sklidimo metu pasiekus dinaminę pusiausvyrą tarp pluošto difrakcinės skėsties, jo fokusavimosi ir defokusavimosi dėl laisvų elektronų plazmos. Be to, šviesos gijų formavimasis metu vyksta intensyvumo ribojimas. Šviesos gijų formavimasis ypatingai įdomus netvarkiose polikristalinėse medžiagose, tokiose kaip ZnSe ir ZnS, kurios pasižymi dideliu netiesiškumu ir plačia skaidrumo sritimi. Jose, dėl minėto atsitiktinio fazinio kvazisinchronizmo vyksta efektyvi lyginių ir nelyginių harmonikų generacija, kurios spektrinės ir poliarizacinės savybės nėra pilnai iširtos. Šio darbo tikslas yra iširti šviesos gijų formavimosi metu generuojamų lyginių ir nelyginių harmonikų spektrines ir poliarizacines charakteristikas polikristaliniame ZnSe.

Eksperimentai atlikti naudojant femtosekundinį optinį parametrinį stiprintuvą (Orpheus, Light Conversion Ltd.), kurio maksimalus impulsų pasikartojimo dažnis 10 kHz, o generuojamų impulsų trukmė siekia maždaug 200 fs. Pirmiausia buvo pastebėta efektyvi lyginių ir nelyginių harmonikų generacija, kurios spektras papildomai buvo analizuojamas atliekant kampinės skyros eksperimentus. Pastarieji parodė, jog generuojamų harmonikų kampinė skėstis yra ženkliai didesnė už šviesos gijos difrakcinę skėstį. Išanalizavus harmonikų spektrus esant fiksuotai sklidimo kryptčiai, pastebėta, jog harmonikų spektrai yra moduluoti – turi smulkiąją struktūrą. Parodyta, kad pastaroji yra susijusi su kristalitų dydžių skirstiniu, o tai kartu parodo, jog ZnSe generuojamas laukas yra žemo koherentiškumo laipsnio. Siekiant iširti generuojamų harmonikų poliarizacines savybes, buvo atlikta jų poliarizacinė analizė. Šie eksperimentai parodė, jog harmonikų spektrų smulkioji struktūra pasižymi charakteringa poliarizacija, kitaip tariant, kiekvieno kristalito generuojamas laukas yra griežtai poliarizuotas, o poliarizacija yra susijusi su kristalito orientacija. Poliarizacinė analizė taip pat parodė, jog kaupinimo banga bandinio išėjime yra pilnai poliarizuota, tokiu būdu buvo parodyta, jog regeneracija iš harmonikų į kaupinimo bangą nevyksta.

# Konferencijų ir publikacijų sąrašas

## Rengiamos publikacijos

1. **M. Navickas**, V. Jukna, G. Tamošauskas, G. Valiulis, A. Dubietis, Fine structure of filament-generated harmonics spectra in polycrystalline materials, rengiama spaudai (2022).
2. **M. Navickas**, R. Grigutis, V. Jukna, A. Dubietis, Laser induced periodic surface structures on fused silica inscribed by broadly tunable femtosecond laser pulses, rengiama spaudai (2022).

## Recenzuojamuose žurnaluose išleistos publikacijos

1. R. Grigutis, V. Jukna, **M. Navickas**, G. Tamošauskas, K. Staliūnas, A. Dubietis. Conical third harmonic generation from volume nanogratings induced by filamentation of femtosecond pulses in transparent bulk materials, *Opt. Express* **29**, 40633-40642 (2021).
2. **M. Navickas**, L. Giriūnas, V. Kalendra, T. Biktagirov, U. Gerstmann, W. G. Schmidt, M. Maćzka, A. Pöpl, J. Banys, M. Šimėnas. Electron paramagnetic resonance study of ferroelectric phase transition and dynamic effects in Mn<sup>2+</sup> doped [NH<sub>4</sub>][Zn(HCOO)<sub>3</sub>] hybrid formate framework, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 8513-8521 (2020).
3. D. V. Adamchuk, V. K. Ksenevich, N. A. Poklonski, **M. Navickas**, J. Banys. Nonstoichiometric tin oxide films: study by X-ray diffraction, Raman scattering and electron paramagnetic resonance, *Lith. J. Phys.* **59**, 224-232 (2019).

## Tarptautinės ir nacionalinės konferencijos

- **Marius Navickas**, Robertas Grigutis, Gintaras Tamošauskas, Vytautas Jukna, Audrius Dubietis, “Femtosecond laser-induced periodic surface structures on fused silica with tunable-wavelength pulses”, Open Readings 2022, Vilnius, Lietuva.
- Arnoldas Solovjovas, **Marius Navickas**, Gabrielė Gudaitienė, Mindaugas Masaitis, Mangirdas Malinauskas, “Scaling Ignalina nuclear power plant to centimeters and micro-meters by using 3D printing technologies”, Open Readings 2022, Vilnius, Lietuva.
- Robertas Grigutis, **Marius Navickas**, Gintaras Tamošauskas, Kęstutis Staliūnas, Audrius Dubietis, „Kūginės trečiosios harmonikos generacija dėl didelio pasikartojimo dažnio femtosekundiniais lazerio impulsais indukuotų tūrinių nanogardelių skaidriuose dielektrikuose“, LNFK-44, Vilnius, Lietuva.

- **Marius Navickas**, Robertas Grigutis, Gintaras Tamošauskas, Vytautas Jukna, Audrius Dubietis, „Paviršinių darinių formavimas skaidriose dielektrinėse terpėse femtosekundiniais lazerio impulsais”, LNFK-44, Vilnius, Lietuva.
- Robertas Grigutis, Vytautas Jukna, **Marius Navickas**, Gintaras Tamošauskas, Kęstutis Staliūnas, Audrius Dubietis, „Conical third harmonic generation from volume nanogratings induced by filamentation of femtosecond pulses in transparent bulk materials“, Cleo Europe 2021, Miunchenas, Vokietija.
- Robertas Grigutis, **Marius Navickas**, Gintaras Tamošauskas, Vytautas Jukna, Kęstutis Staliūnas, Audrius Dubietis, “Conical third harmonic generation due to multipulse optical damage of transparent dielectrics at high repetition rates“, Cleo USA 2021, JAV.
- Robertas Grigutis, Vytautas Jukna, **Marius Navickas**, Gintaras Tamošauskas, Kęstutis Staliūnas, Audrius Dubietis, “Conical third harmonic generation from femtosecond laser induced nanograting in transparent materials during filamentation at high repetition rates“, Open Readings 2021, Vilnius, Lietuva.
- **Marius Navickas**, Robertas Grigutis, Gintaras Tamošauskas, Vytautas Jukna, Audrius Dubietis, “High repetition rate laser-induced periodic structures in transparent dielectric materials” Open Readings 2021, Vilnius, Lietuva.
- Vidmantas Kalendra, **Marius Navickas**, Laisvydas Giriūnas, Timur Biktagirov, Uwe Gerstmann, Wolf Gero Schmidt, Mirosław Mączka, Andrea Pöpl, Jūras Banys, Mantas Šimėnas,” Investigation of manganese doped ferroelectric  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  formate framework using EPR spectroscopy”, ISAF 2021, virtuali konferencija.
- **Marius Navickas**, Laisvydas Giriūnas, Vidmantas Kalendra, Timur Biktagirov, Uwe Gerstman, Wolf-Gero Schmidt, Mirosław Mączka, Andreas Pöpl, Jūras Banys, Mantas Šimėnas, “EPR spectroscopy of manganese doped ferroelectric  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  formate framework”, Functional Materials and Nanotechnologies 2020, Vilnius, Lietuva.
- Laisvydas Giriūnas, **Marius Navickas**, Mirosław Mączka, Jūras Banys, Andreas Pöpl, Mantas Šimėnas. “EPR study of ferroelectric phase transition in  $\text{Mn}^{2+}$ -doped  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  formate framework”, 21<sup>st</sup> ISMAR – 15<sup>th</sup> EUROMAR Joint Conference, Berlin, Germany.
- **Marius Navickas**, Laisvydas Giriūnas, Mantas Šimėnas, Mirosław Mączka, Andreas Pöpl, Jūras Banys. “Feroelektrinio fazinio virsmo hibridiniame  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  karkase EPR tyrimai”, 43-ioji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Kaunas, Lietuva.

- **Marius Navickas**, Mirosław Maćzka, Andreas Pöpl, Jūras Banys, Mantas Šimėnas. “EPR of ferroelectric phase transition in  $[\text{NH}_4][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$  formate framework”, Open Readings 2019, Vilnius, Lithuania.
- **Marius Navickas**, Mantas Šimėnas, Eva Gjuzi, Frank Hoffman, Michael Fröba, Jūras Banys. “EPR of metal-organic frameworks containing radical linkers and copper paddle wheel units”, Open Readings 2018, Vilnius, Lithuania.