

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
KVANTINĖS ELEKTRONIKOS KATEDRA

Algirdas Petrašiūnas

**PLAČIAJUOSČIO INFRARAUDONOJO UŽKRATO GENERAVIMAS PIKOSEKUNDINIAIS IMPULSAIS
APERIODIŠKAI ORIENTUOTUOSE KRISTALUOSE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – LAZERINĖ FIZIKA IR OPTINĖS TECHNOLOGIJOS)

Studentas

Algirdas Petrašiūnas

Darbo vadovas

dr. Rytis Butkus

Konsultantas

dr. Romaldas Antanavičius

Recenzentas

doc. dr. Vygandas Jarutis

Katedros vedėjas

prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis

Vilnius 2016

Turinys

Įvadas	2
1. Literatūros apžvalga	3
1. 1. Suminio dažnio generacija	3
1. 2. Suminio dažnio generacijos spektroskopija	5
1. 3. Fazinis sinchronizmas	8
1. 4. Fazinis kvazisinchronizmas	10
1. 5. Periodinis orientavimas	12
1. 6. Aperiodinis orientavimas	13
2. Eksperimentai ir jų rezultatai.....	15
2. 1. Eksperimentas su PPSLT kristalu	15
2. 2. APPCLN kristalo periodo skaičiavimas.....	17
2. 3. Vieno praėjimo schema	21
2. 4. Dviejų praėjimų schema	22
2. 5. Dviejų praėjimų be kaupinimo nuskurdinimo schema.....	24
2. 6. APPCLT kristalas	26
2. 7. Optinė schema	27
2. 8. Suminio dažnio matavimai.....	32
2. 9. Rezultatų aptarimas	33
Rezultatai ir išvados	35
Santrauka	36
Summary.....	37
Literatūros sąrašas.....	38

Įvadas

Lazerinėje fizikoje ir spektroskopijoje išlieka didelis poreikis tobulinti esamus ir ieškoti naujų vidutinės (angl. mid infrared – MIR) ir tolimosios (angl. far infrared – FIR) infraraudonosios spinduliuotės lazerinių šaltinių. Tokių šaltinių taikymo galimybės didžiulės – nuo spektroskopijos, kur apie molekulių savybes galima spręsti iš infraraudonojoje srityje sužadintų vibracinių lygmenų [1, 2], iki nuotolinio lazerinio erdvinio skenavimo (angl. light detection and ranging – LIDAR); nuo šviesolaidinio ryšio, informaciją bandant kuo labiau suspausti ir kuo daugiau jos perduoti skaidulomis, iki optinės tomografijos medicininiam tyrimams [3] ir t. t. Intensyviai ieškoma galimybių infraraudonoje srityje efektyviai generuoti ir stiprinti labai plataus spektro ultratrumpuosius impulsus, pavyzdžiui, optiniam parametriniam faziškai moduluotų šviesos impulsų stiprinimui (angl. optical parametric chirped pulse amplification – OPCPA) [4, 5]. Spektroskopijoje infraraudonoji sritis aktuali molekulių vibracinių lygmenų sužaditimui, o plataus spektro impulsai padeda sumažinti matavimų trukmę bei gauti didesnį signalo / triukšmo santykį. Paprastai didžiausias plačiajuosčio spektro apribojimas – siaura naudojamų medžiagų stiprinimo juosta, tačiau yra pasiūlyta būdų ją praplėsti.

Daug tyrinėjamas impulso spektro išplitimas šviesolaidinėse skaidulose, galimybė keisti grupinių greičių dispersiją, bet gaunamas superkontinuumas yra artimesnis matomam diapazonui ir nepasižymi didele galia [6]. Taip pat daug vilčių dedama ir į periodiškai orientuotus kristalus, kur keičiant orientacijos periodą galima pasirinkti fazinio kvazisinchronizmo sąlygas norimoms bangoms [7]. Aprašytas bangų ilgio pasirinkimas kristalo išsigimimo aplinkoje, kur grupinių greičių dispersijai esant artimai nuliui gaunama plati stiprinimo juosta [8]. Toliau čia nagrinėjamas metodas remsis aperiodiškai orientuotuose kristaluose esančia galimybe turėti platų fazinį kvazisinchronizmą tenkinančių bangų ilgių diapazoną kintant orientavimo periodo dydžiui kristale išilgai pluošto sklidimo krypties [9].

Šio darbo tikslas – naudojant aperiodiškai orientuotus kristalus sukurti plačiajuostį infraraudonąjį pikosekundinį užkratą UAB „Ekspla“ gaminamoms suminio dažnio generacijos spektroskopijos sistemoms, siekiant paspartinti matavimus bei pagerinti jų tikslumą pakeičiant klasikinius siaurajuosčius derinamo bangos ilgio parametrinius generatorius.

1. Literatūros apžvalga

1. 1. Suminio dažnio generacija

Maksvelo lygtis apibūdinančias elektromagnetinių bangų sąveiką su medžiaga, pritaikius netiesinėje optikoje skaidriems dielektrikams aprašyti parodoma, kad naujų elektromagnetinių bangų E šaltiniu galima laikyti kintantį laike netiesinį poliarizuotumą (medžiagos tūrio vieneto dipolinį momentą – P_{NT}):

$$\nabla^2 E - \frac{n^2 \partial^2 E}{c^2 \partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P_{NT}}{\partial t^2}, \quad (1.1.1)$$

kur n – medžiagos lūžio rodiklis, c – šviesos greitis, ϵ_0 – vakuomo dielektrinė skvarba, o t – laikas.

Šviesos sąveikos su medžiaga metu indukuojamas poliarizuotumas elektrinių dipolių artinyje apibendrintai gali būti užrašomas elektrinį lauką skleidžiant laipsnių eilute:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots, \quad (1.1.2)$$

kur $E(t)$ – elektrinio lauko vektoriai, o $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}, \chi^{(3)}$ – atitinkamai pirmos, antros ir trečios eilės optiniai jautriai. Aukštesnės eilės lygties nariai nepateikiami dėl žymiai mažesnio indelio poliarizuotumui, o ir antros bei ypač trečios eilės nariai yra maži ir tampa palyginami su tiesine poliarizuotumo dalimi $P^{(1)}(t)$ tik medžiagą veikiant labai intensyviu elektromagnetiniu lauku. Šiuos intensyvumus tapo įmanoma pasiekti pradėjus kurti ir tobulinti pirmuosius lazerinės spinduliuotės šaltinius šeštajame XX amžiaus dešimtmetyje [10], o tai lėmė ir spartų netiesinės optikos vystymąsi.

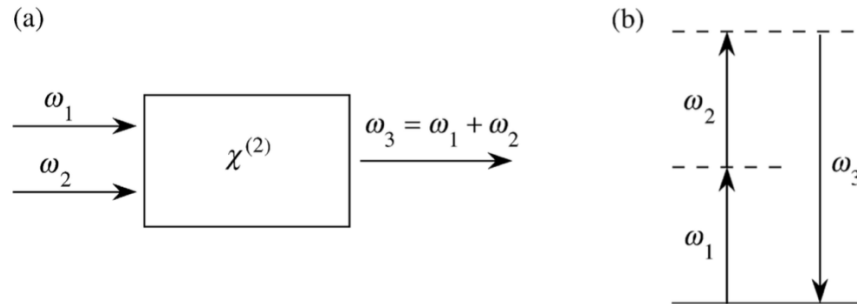
Poliarizuotumo lygtį (1.1.2) galima išskaidyti į tiesinę ir netiesinę dalis:

$$P(t) = P_T + P_{NT}, \quad (1.1.3)$$

o $\chi^{(3)}$ laikant mažu ir apsiribojus tik kvadratinio optinio jautrio nariu $\chi^{(2)}$ netiesinis poliarizuotumas bus:

$$P_{NT} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t). \quad (1.1.4)$$

Suminio dažnio generacijos atveju turime medžiagos $\chi^{(2)}$ ir dviejų skirtingo dažnio ω_1 ir ω_2 bangų sąveiką (1 pav. a), kurią vaizdžiai galima pateikti per energijos lygmenų diagramą (1 pav. b), kur du dažnių ω_1 ir ω_2 fotonai tuo pačiu metu ir toje pačioje vietoje per virtualų lygmenį sugeriami ir išnyksta, o jų vietoje atsiranda vienas suminio dažnio $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ fotonas. Atskiru antrosios harmonikos generacijos atveju abi pirminės bangos bus vienodo dažnio.



1 pav. Suminio dažnio generacijos netiesiniame kristale schema a) ir lygmenų diagrama b) [11]

Elektromagnetinę spinduliuotę užrašant kompleksinėmis bangų amplitudėmis:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + k.j., \quad (1.1.5)$$

o šią išraišką įsistačius į netiesinį poliarizuotumą (1.1.4) gauname:

$$P_{NT} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \left[E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + k.j. \right] + 2\epsilon_0 \chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \quad (1.1.6)$$

Iš šios išraiškos matyti, kad dviejų intensyvių bangų ir dielektrinės medžiagos sąveikos metu netiesiniame poliarizuotume gali atsirasti naujų dažnių $2\omega_1$, $2\omega_2$, $(\omega_1 + \omega_2)$, $(\omega_1 - \omega_2)$ nariai, kurie pagal (1.1.1) lygtį indukuos elektromagnetines bangas, kintančias šiais dažniais. Tokie procesai vadinami:

- antrosios harmonikos generacija (angl. second harmonic generation – SHG), kai atsiranda dvigubo dažnio nariai $\omega_3 = 2\omega_1$ arba $\omega_3 = 2\omega_2$;
- suminio dažnio generacija (angl. sum frequency generation – SFG), naujai bangai kintant dažniu, lygiu pirminių bangų dažnių sumai $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$;
- skirtuminio dažnio generacija (angl. difference frequency generation – DFG), kai naujas dažnis yra dviejų pirmųjų skirtumas $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$.

Kuris vienas iš naujai sukurtų dažnių generuosis efektyviai ir ar apskritai generuosis, priklausys nuo fazinio sinchronizmo sąlygų pasirenkant sąveikaujančių bangų poliarizacijas, netiesinio kristalo orientaciją ir kitus faktorius, pavyzdžiui, kristalo temperatūrą, sąveikos geometriją ir t. t.

Bendriausiu atveju anizotropinėje terpėje kvadratinis netiesinis jautris $\chi^{(2)}$ yra trečios eilės tenzorius, tačiau ne visi jo nariai yra nepriklausomi. Pasinaudojus simetrijos savybėmis nepriklausomų tenzorius elementų skaičių galima smarkiai sumažinti. Supaprastinus (1.1.6) išraišką suminiam dažniui ir kolineariam bangų atvejui indukuojamą poliarizuotumą galima užrašyti:

$$P^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2, \omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2). \quad (1.1.7)$$

Čia pateiktame suminio dažnio generacijos aprašyme paprastumo dėlei naudotas skaliarinis laukų sąveikos užrašymas, tačiau bendru atveju poliarizuotumas ir elektrinio lauko stipris yra vektoriai, greitai kintantys laike optiniu dažniu, o netiesiniai optiniai jautriai aprašomi atitinkamai antros, trečios ir aukštesnių eilių tenzoriais. Taip pat išraiškų supaprastinimui naudoti matematiniai artiniai, kai laikoma, kad sąveikaujančios bangos yra plokščios ir monochromatinės, o jų amplitudės kinta lėtai, medžiaga – skaidrus (be sugerties) dielektrikas, kurio netiesinis jautris nepriklauso nuo dažnio. Detalesnę lygčių aprašymą galima rasti R. W. Boyd knygoje “Nonlinear optics” [11], kuria čia ir buvo remtasi.

1. 2. Suminio dažnio generacijos spektroskopija

Naudojantis simetrijos apibrėžimu galima parodyti, kad antros eilės netiesiniai procesai izotropinėse terpėse, pasižyminčiose centrine simetrija, nevyksta ir netiesinis optinis jautris $\chi^{(2)} = 0$. Tačiau medžiagų paviršiuose ar tarpsluoksniuose ši simetrija yra pažeidžiama, todėl suminio dažnio generacija tampa galima iš labai plonų, vieno atominio sluoksnio eilės bandinio sričių, netrukdam kituose metoduose pasitaikančiam parazitiniam fonui iš tūrio.

Optinio jautrio tenzorius suminio dažnio poliarizuotumo išraiškoje (1.1.7) priklauso nuo įvairių sąlygų ir išorinių aplinkybių. Matuojant suminio dažnio signalo intensyvumą $I(\omega_3)$:

$$I(\omega_3) \propto |\chi^{(2)}|^2 I(\omega_1)I(\omega_2) \propto \left| \chi_{R,q}^{(2)} + \chi_{NR}^{(2)} \right|^2, \quad (1.2.1)$$

kuris proporcingas indukuotam poliarizuotumui, taigi ir kvadratiniam optiniam jautriui $\chi^{(2)}$, galima įvertinti šio tenzorius komponentus, taip gaunant informaciją apie molekulių orientaciją ir sąveiką su aplinka.

Sąveikaujančių bangų dažniams (ar bent vienam iš jų, pavyzdžiui ω_1) esant artimiems molekulinų medžiagos lygmenų vibraciniam spektrui, netiesinis jautris gali būti išskaidytas į rezonansinę ir nerezonansinę dalis (1.2.1), kur pirmoji aprašoma per visų esančių aplinkoje rezonansų q sumą [12]:

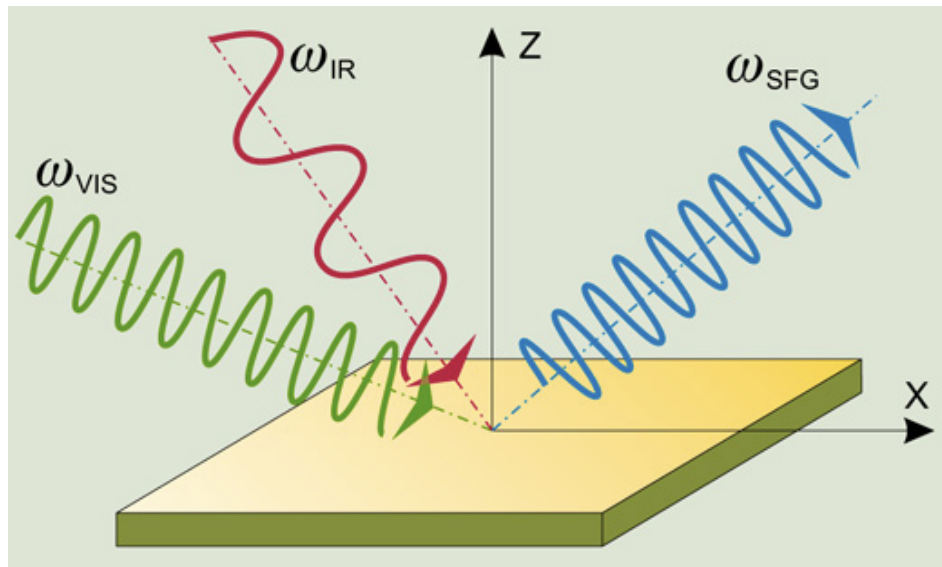
$$\chi_{R,q}^{(2)} = \sum_q \frac{A_q}{(\omega_1 - \omega_q + i\Gamma_q)}, \quad (1.2.2)$$

čia A_q , ω_q ir Γ_q atitinkamai q -tojo rezonanso amplitudė, dažnis ir virpesių slopinimo konstanta. Taigi keičiant žadinimo bangos ω_1 dažnį galima gauti vibracinių lygmenų rezonansinį spektrą, kur rezonansinis A_q amplitudės suintensyvėjimas susijęs su makroskopiniu molekulių hyperpolarizuotumo tenzoriumi β [13], o iš gautų spektrų galima spręsti apie tiriamo bandinio paviršiuje esančių molekulių sąveiką, ryšius su kitomis molekulėmis ar adsorbuotomis medžiagomis ir t. t. Tuo tarpu keičiant krintančių ir generuojamų bangų geometriją ir poliarizacijas galima stebėti ir įvertinti skirtingus netiesinio jautrio tenzorius elementus, paviršinių elektrinių dipolių orientaciją.

Nuo pat šio metodo atsiradimo ir pirmų aprašytų matavimų 1987 m. [1] iki šių dienų suminio dažnio generacijos spektroskopija tapo galingu ir nepakeičiamu įrankiu medžiagų paviršių ir tarpsluoksnių analizėje. Tuomet, kaip bendresnis antrosios harmonikos generacijos spektroskopijos atvejis, buvo pabandytas vienos iš žadinančių bangų spektro keitimas infraraudonojoje srityje paviršinių molekulių vibracinių lygmenų rezonansiniam sužaditimui [14].

Suminio dažnio generacijos spektroskopijos supaprastinta geometrija pateikta 2 paveiksle. Pastovaus bangos ilgio matoma spinduliuotė (angl. visible – VIS) kartu su derinamo bangos ilgio infraraudonąja spinduliuote (angl. infrared – IR) nukreipiamos į tiriamą bandinį, kur pastarajai sąveikaujant su rezonuojančiais vibraciniais molekulių lygmenimis išspinduliuojama

suminio dažnio banga – SFG signalas ($\omega_{SFG} = \omega_{VIS} + \omega_{IR}$). Toks suminio dažnio generacijoje sąveikaujančių bangų pavadinimų užrašymas yra analogiškas prieš tai vartotam $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, tačiau dažniau randamas su SFG spektroskopija susijusioje literatūroje, todėl toliau čia jį ir vartosime.



2 pav. SFG spektroskopijos geometrijos pavyzdys

Kad lazerio spinduliuotė bandinio paviršiuje sužadintų vibracines modas, matomas ir infraraudonasis kanalai turi sutapti tiriamoje vietoje laike ir erdvėje, o keičiant IR spindulio bangos ilgį norimu diapazonu gaunamas vibracinis spektras. Generuojamas SFG signalas nufiltruojamas nuo nereikalingų bangų likučių ir surenkamas bei nukreipiamas į spektrą analizuojančią sistemą. Esant įvairiems poreikiams galimi bandinio padėties valdymas visomis kryptimis, poliarizacijų kontrolė, žadinimo spindulių kritimo kampų keitimas, atraminis IR kanalas ir kitos opcijos.

Kalbant apie metodo privalumus verta paminėti, kad SFG spektroskopija patogi dar ir tuo, kad paprastai sudėtingai detektuojami infraraudonojoje srityje esantys vibraciniai spektrai suminio dažnio generacijos metu pakeičiami kur kas paprasčiau detektuojamais spektrais, esančiais matomojoje srityje. Tokiu atveju signalų registracijai galima naudoti įprastus fotodaugintuvus ar CCD (angl. charge coupled device) kameras. Taip pat naudojama ir spektroskopija su laikine skyra, kur galima tirti molekulių sužadinimo kinetiką. SFG spektroskopija nėra pavojinga bandiniams ir eksperimentai gali būti atliekami *in-situ*.

Viena iš nišų, kur pasaulyje įsitvirtinusi ir sėkmingai konkuruoja su kitais gamintojais UAB „Ekspla“ – pikosekundinių suminio dažnio spektroskopinių sistemų gamyba. Dabar SFG spektroskopijai „Ekspla“ gaminamas ir naudojamas klasikinis optinis parametrinis generatorius duoda siaurajuostę ($<5\text{ cm}^{-1}$) 25 ps trukmės derinamo bangos ilgio infraraudonąją spinduliuotę maždaug 2-10 μm ruože, kurio spektrinę skyrą lemia parametrinio generatoriaus juostos plotis. VIS kanalui paprastai naudojama arba 1064 nm Nd:YAG spinduliuotė, arba antra jos harmonika – 532 nm. Pirmu atveju SFG signalas generuojamas 700–960 nm spektrinėje srityje, o antru – 420–505 nm. 532 nm VIS spinduliuotė naudojama dažniau, nes fotodetektoriai matomoje srityje jautresni.

Tokie suminio dažnio matavimai užtrunka ilgai, nes duomenis reikia vidurkinti kiekviename taške ir vieno spektro pamatavimas gali trukti apie 30 minučių. Dėl lazerio energijos nestabilumo, aplinkos temperatūros įtakos, esant ilgai skenavimo trukmei matavimų pabaigoje bandinys jau gali būti ir pakitęs, o signalo / triukšmo santykis būna gana mažas.

Tokiu atveju, pritaikius plataus spektro infraraudonąją spinduliuotę, suminio dažnio signalas nebepriklausytų nuo nestabilumų ir neatsikartojamumo sistemoje, o integruojant rezultatus būtų gaunamas mažesnis triukšmas. Esant greitam matavimui atsiranda galimybė matuoti ir spektrų kinetiką, sužadinimo relaksaciją. Plačiajuosčio žadinimo metu spektrinę skyrą lemia VIS kanalo spektro plotis (jei to neriboja naudojamo spektrų analizatoriaus skyra).

Siekiant gauti plačius spektrus užtektų kelių maždaug 500 cm^{-1} juostų, kuriomis būtų galima pamatuoti charakteringas OH linijas ar vandens paviršių SFG spektrus. Dar labiau plėsti IR spektrą nėra prasmės, nes smarkiai mažėja tokios generacijos efektyvumas, o ir pavienių spektrinių komponentų intensyvumas lieka mažas efektyviam SFG žadinimui.

1. 3. Fazinis sinchronizmas

Vykstant pirmiesiems netiesinės optikos eksperimentams, pavyzdžiui, 1961 m., kai P. Franken su kolegomis stebėjo pirmąjį optinės spinduliuotės dažnio keitimo procesą – antrosios harmonikos generaciją – nebuvo aiškaus netiesinių procesų, tarp jų ir fazinio sinchronizmo,

suvokimo, todėl ir keitimo efektyvumas buvo itin mažas (10^{-8}) [15]. Metais vėliau, J. Armstrongas su bendradarbiais sukūrė klasikinę antrosios harmonikos generacijos teoriją, kuri paaiškino pagrindinius netiesinio dažnio keitimo dėsningumus, kur matyti, kad efektyviausia antrosios harmonikos generacija vyksta, kai nėra fazinio išderinimo [16].

Fazinio sinchronizmo sąlyga:

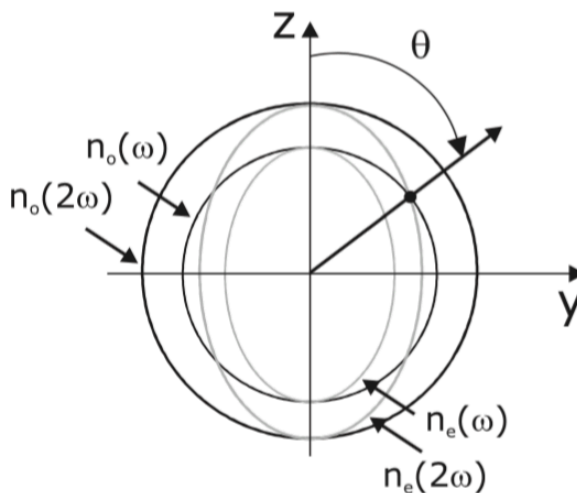
$$\Delta k = k_1 + k_2 - k_3 = 0, \quad (1.3.1)$$

$$k_i = \frac{n_i \omega_i}{c} \quad (1.3.2)$$

kur k_i – sąveikaujančių bangų vektoriai. Tokiu atveju kaupinimo bangų indukuojamo optinio medžiagos atsako netiesiškumo kuriami nauji dažniai poliarizacijos bangoje, kurie veikia kaip naujų dažnių optinėje spinduliuotėje šaltiniai, faziškai sutampa su generuojama banga. Taip kaupinimo bangos efektyviai perduoda energiją naujai sukurtai suminio dažnio bangai arba atskiru atveju – antros harmonikos bangai. Esant faziniam nederinimui, priklausomai nuo jo dydžio, mažėja tribangės sąveikos efektyvumas – viršijus koherentinį sąveikos ilgį

$$L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|}, \quad (1.3.3)$$

generuojamos bangos ir ją kuriančios netiesinės poliarizacijos fazės nebesutampa ir ima nekonstruktyviai interferuoti, o suminio dažnio bangos energija grąžinama kaupinimo bangai.



3 pav. Neigiamo dvejopo lūžio kristalo paprastosios (o) ir nepaprastosios (e) bangų lūžio rodiklio kreivės antrosios harmonikos generacijos atveju ir fazinio sinchronizmo kampas [17]

Skaidriose medžiagose esant normaliajai dispersijai, kai medžiagos lūžio rodiklis didėja mažėjant bangos ilgiui, fazinis sinchronizmas gali būti pasiekiamas pasinaudojant dvejopu anizotropinių kristalų lūžiu [18]. Tokiuose kristaluose nepaprastosios bangos (e) lūžio rodiklis turi priklausą nuo pluošto sklidimo krypties optinės ašies atžvilgiu, tad naudojant skirtingų poliarizacijų kaupinimo ir suminio dažnio bangas fazinio sinchronizmo sąlyga $n_1\omega_1 + n_2\omega_2 = n_3\omega_3$ tampa įmanoma. Taip pat galimi ir vektorinis bei temperatūrinis sinchronizmai. Pirmu atveju, tenkinant vektorinę nekolineariai sąveikaujančių bangų vektorių fazinio sinchronizmo lygybę, o antru - keičiant kristalo temperatūrą, kadangi nuo jos, skirtingoms medžiagoms skirtingai, priklauso ir terpės lūžio rodiklio vertė.

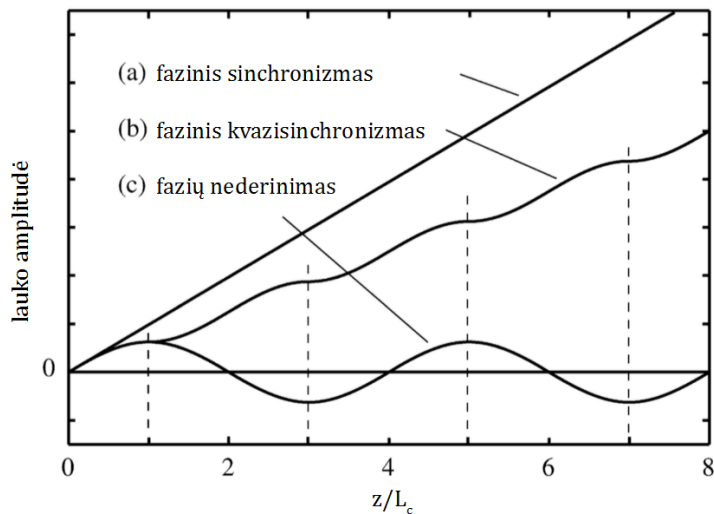
1. 4. Fazinis kvazisinchronizmas

Fazinis kvazisinchronizmas (angl. quasi-phase-matching – QPM) – tai būdas naudojant periodines struktūras pasiekti fazinį sinchronizmą kristaluose, kuriuose dėl per mažo dvejopo spindulių lūžio paprastai jis nėra pasiekiamas arba gaunamas nepakankamas energijos keitimo į suminio dažnio bangą efektyvumas [19]. Kadangi eksperimente pasirinktas netiesinio proceso fazinio sinchronizmo pasiekimo tipas lemia ir tai, kokie efektinio netiesiškumo tenzoriaus elementai tokiai geometrijai galimi, ne visada pavyksta pasirinkti didžiausią kristalo netiesiškumo vertę. Esant faziniam nederinimui kaupinimo bangai kristale nuėjus atstumą, lygų koherentiniam sąveikos ilgiui $L_c = \frac{\pi}{|\Delta k|}$, suminio dažnio bangos ir ją kuriančios netiesinės poliarizacijos fazės išsiskiria (per $\pi/2$), ir energija pradeda grąžinti atgal kaupinimui. Taip energijų mainai tarp šių bangų osciliuoja kristalo ilgyje atsikartodami kas $2L_c$.

Fazinio kvazisinchronizmo idėja gimė 1962 m. J. Armstrongo su kolegomis darbuose, praktiškai panašiu metu, kai buvo sukurta ir netiesinių reiškinių teorija [16]. Buvo pastebėta, kad jeigu po koherentinio sąveikos ilgio pavyktų kompensuoti sąveikaujančių bangų fazių išsiderinimą, generuojamos bangos amplitudė vėl pradėtų augti. Pasiūlytas būdas supjaustyti kristalą mažais sluoksneliais ir kas antrame sluoksnyje apversti optinę ašį 180 laipsnių tuo metu buvo gana brangus ir neefektyvus dėl techninių galimybių nebuvimo, tačiau po poros

dešimtmečių, išsivysčius periodinio orientavimo technologijoms, tapo priimtini ir platesni praktiniai metodo pritaikymai.

Fazinis kvazisinchronizmas pasiekiamas kristaluose, kurių optinės ašies orientacija moduluota išilgai sąveikaujančių bangų sklidimo krypties – kas dvigubą koherentinės sąveikos ilgį pasikeičia netiesiškumo ženklas. Dėl fazinio nederinimo pabėgusios fazės po tokios orientacijos inversijos, kurios metu generuojamos bangos fazė peršoka per $\pi/2$, pradeda vėl sutapti, o antros eilės netiesinio proceso amplitudė ir už koherentinės sąveikos ilgio monotoniškai auga toliau, tačiau ne taip sparčiai, kaip esant įprastam faziniam sinchronizmui. Spinduliuotės keitimo efektyvumas, lyginant šiuos du sinchronizmo tipus, faziniame kvazisinchronizme mažesnis daugikliu $2/\pi$, tačiau pastarajame galima naudoti ir tuos efektinio netiesiškumo tenzorius elementus, kuriuose dėl didelio fazinio nederinimo įprastas sinchronizmas negalimas. Tokiu atveju nelieka būtinybės apsiriboti sąveikų tipais su skirtingomis kaupinimo ir pagrindinės bangos poliarizacijomis, o pasidaro įmanomos visos, tarp jų ir vienodos, sąveikaujančių bangų poliarizacijų kombinacijos, kurios kartais pasižymi ir didesniais efektiniais netiesiškumais. Pavyzdžiui, dažnai praktikoje pasitaikančio ličio niobato (LiNbO_3) kristale įprastame faziniame sinchronizme naudojamas $d_{31}=4,35$ pm/V efektinio netiesiškumo tenzorius elementas, o faziniame kvazisinchronizme pasidaro įmanomas ir $d_{33}=27$ pm/V, kuris dėl fazinio nederinimo sumažėja iki 17 pm/V.

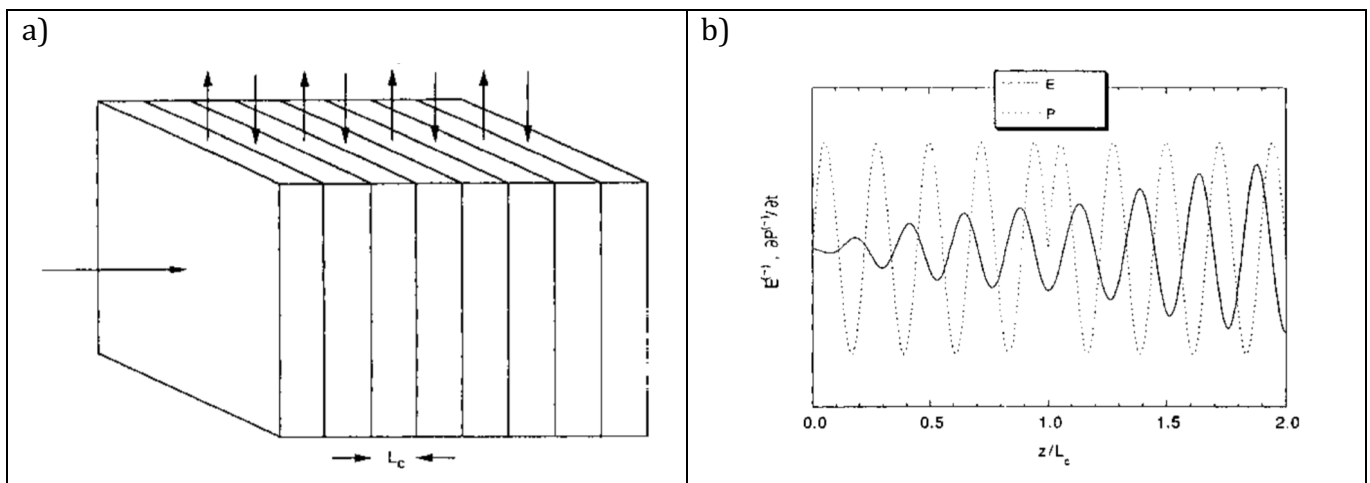


4 pav. Netiesinio proceso amplitudės augimo kristale palyginimai esant idealiam faziniam sinchronizmui (a), faziniam kvazisinchronizmui (b) ir faziniam nederinimui (c) (adaptuota pagal [11])

Fazinis kvazisinchronizmas leidžia naudoti medžiagas neturinčias dvejetainį spindulių lūžio. Taip pat realizuojamas nekritisinis sinchronizmas išvengiant diafragminio-apertūrinio reiškinio, kai dėl šiek tiek nevienodų paprastosios ir nepaprastosios bangų kryptų, skirtingų poliarizacijų pluoštai po tam tikro atstumo išsiskiria erdvėje (skersinis pluoštų poslinkis). Išsivysčius periodiško orientavimo technologijai, pagal poreikius galima pasirinkti reikiamą kristalo periodiškumą, taip turint galimybę gauti sinchronizmą įvairioms pasirinktoms bangoms ganėtinai plačiame diapazone.

1. 5. Periodinis orientavimas

Turbūt dažniausiai naudojamas fazinio kvazisinchronizmo kristalų gamybos būdas – periodinis dialektrinių netiesinių kristalų orientavimas, remiantis feroelektrine domenų inžinerija [20]. Šiuo atveju feroelektrinis kristalas veikiamas stipriu statiniu elektriniu lauku skersai kristalo galuose periodine struktūra išdėstytų mikroelektrodų, kurių elektrinio lauko kryptys skiriasi ir yra apverstos viena kitos atžvilgiu. Taip užauginami priešingai orientuoti domenai, tad ir netiesinio koeficiento ženklas bangai sklindant išilgai kristalu keičiasi. Elektrodai formuojami litografijos būdu ir mažiausi pagaminami sluoksniai yra kelių mikrometrų storio, kur orientavimo periodo pasirinkimas lemia, kuriam bangos ilgiui bus efektyvus fazinis kvazisinchronizmas.



5 pav. Periodiškai orientuotos struktūros pavyzdys a) ir bangų sklidimas joje b) (adaptuota pagal [21])

Domenų perorientavimui reikalingas stiprus elektrinis laukas, pavyzdžiui, ličio niobatui apie 20 kV/mm, todėl jis turi būti didesnis už feroelektriko koercinio lauko stiprį. Taigi naudojant tokius laukus reikia saugotis ir oro pramušimo, ir kad iškrova nepažeistų kristalo. Taip pat sunku pasiekti kokybišką ir tolygų orientavimą, atstumui tarp elektrodų esant didesniai nei keli milimetrai, todėl tai apriboja gaminamų kristalų apertūros aukštį. Stechiometrinis kristalų auginimas leidžia sumažinti domenų perorientavimo lauko stiprį bei pašalinius fotorefrakcinius reiškinius. Skirtingoms medžiagoms orientuoti, be abejo, reikalingos ir skirtingos, specialiai parinktos sąlygos, tokios kaip: elektrinio lauko stipris ir veikimo trukmė, elektrodams naudojamos medžiagos ir litografijos būdu užgaminamos kaukės profilis, proceso temperatūra, kristalo paviršių paruošimas ir t. t. Aišku, technologijos sudėtingumas lemia ir didesnę nei dvejojo lūžio fazinio sinchronizmo kristalų savikainą. Turint omenyje, kad šiam periodinio orientavimo metodui reikalingi feroelektrikai, kristalų pasirinkimas irgi nėra pats didžiausias. Iš jų vertėtų išvardinti populiariausius: jau minėtą ličio niobatą (LiNbO_3), ličio tantalatą (LiTaO_3) bei kalio titanilo fosfatą (KTiOPO_4 (KTP)). Literatūroje šie periodiškai orientuoti kristalai trumpinami akronimais PPLN, PPLT ir PPKTP.

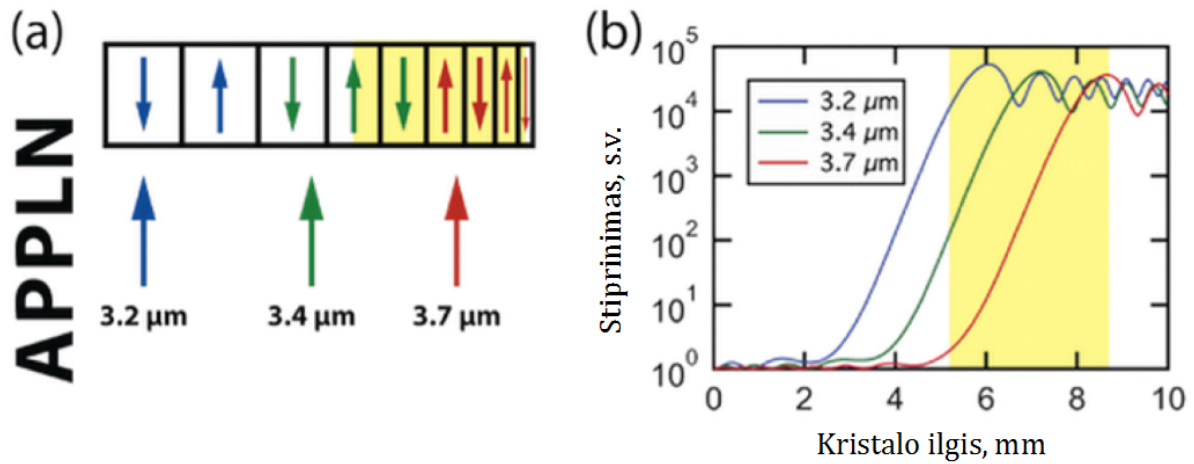
1. 6. Aperiodinis orientavimas

Periodiškai orientuotuose kristaluose periodo ilgis išlieka pastovus per visą kristalo ilgį, todėl fazinis kvazisinchronizmas tenkinamas vienam bangos ilgiui, o tos bangos spektro plotį apsprendžia fazinio nederinimo dydis jo aplinkoje – tolstant nuo sinchronizmo, bangos nebėra stiprinamos. Kaip jau minėta, gauti platų spektrą įmanoma dirbant arti kristalo išsigimimo, tačiau yra ir kitas būdas, kurį šiame darbe ir naudosime.

Aperiodinis orientavimas leidžia gauti platų stiprinimo diapazoną moduluojant orientavimo periodą išilgai kaupinimo bangos sklidimo krypties. Šitaip fazinis kvazisinchronizmas priklausomai nuo periodo verčių tenkinamas įvairiems bangų ilgiams ir kristalo išėjime gauname pačiajuostę spinduliuotę. Kristalo moduliacijos dydį aprašo koeficientas

$$\kappa' = -\frac{dK_g(z)}{dz}, \quad (1.6.1)$$

kur $K_g(z)$ – gardelės periodiškumo k vektorius.



6 pav. Aperiodinio orientavimo pavyzdys (a) ir skirtingų bangų ilgių stiprinimas kristale (b)

Kristalo periodo moduliaciją galima padaryti ir skersai spindulio sklaidimo krypties. Tokiu atveju transliuojant kristalo poziciją keisis periodas ir fazinį kvazisinchronizmą tenkins vis kiti bangos ilgiai. Ši geometrija tinka derinamo bangos ilgio siaurajuosčiams parametriniams generatoriams ir dėl panašumo vadinama vėduoklės tipo (angl. Fan-Out). O sujungus skersinę ir išilginę moduliacijas, galime gauti stumdomo plačiajuosčio infraraudonojo spektro kristalą.

2. Eksperimentai ir jų rezultatai

Šioje darbo dalyje bus aprašyti eksperimentai ir jų rezultatai bandant surasti tinkamą metodą ir optinę schemą plačiajuosčiui infraraudonajam pikosekundiniam impulso spektrui gauti, reikalingam norint patobulinti suminio dažnio generacijos spektroskopijos sistemas. Taip pat aptariamas aperiodiškai orientuotų ličio niobato (LiNbO_3) ir ličio tantalato (LiTaO_3) kristalų parametrų parinkimas ir periodo skaičiavimas.

2. 1. Eksperimentas su PPSLT kristalu

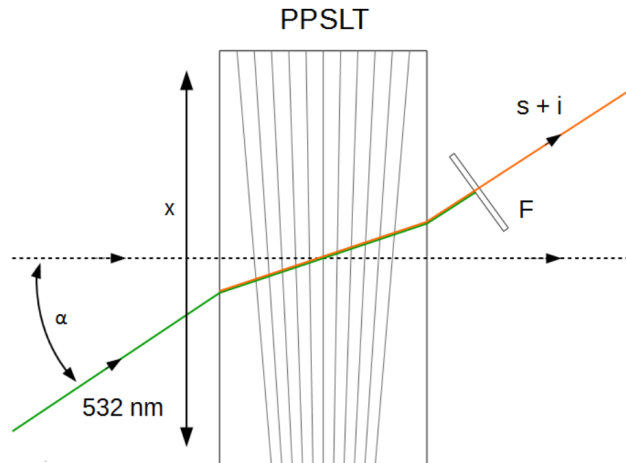
Prieš užsakant aperiodinį kristalą buvo atlikta keletas bandymų su 532 nm spinduliuote ir atitinkamai tokiai spinduliuotei periodiškai orientuotu stechiometriniu ličio tantalato (angl. periodically poled stoichiometric lithium tantalate – PPSLT) kristalu. Kristalas buvo vėduoklės (angl. Fan-Out) geometrijos ir specialiai augintas kontroliuojant sudedamųjų elementų santykį (stechiometriškai), kad turėtų kuo mažiau defektų, galinčių dėl fotorefrakcijos lemti optinius kristalo pažeidimus esant netgi mažam spinduliuotės intensyvumui. PPSLT matmenys buvo $15 \times 13 \times 0,5$ mm, o orientavimo periodas skersai kaupinimo sklidimo krypties kito $7,7\text{--}10,1$ μm diapazonu.

Tokie vėduoklės tipo kristalai naudojami kitose „Ekspla“ gaminamose parametrinės generacijos sistemose kur generuojamos palyginti siauros juostos ($10\text{--}20$ cm^{-1}) infraraudonosios spinduliuotės bangų ilgiai derinami plačiu diapazonu slenkant vėduoklės tipo kristalą statmena kaupinimo spinduliui kryptimi, tokiu būdu keičiant kristalo gardelės periodą ir fazinio kvazisinchronizmo sąlygas. Šio kristalo orientavimo periodo struktūra kaupinant 532 nm leisdavo gauti nuo 690 nm iki 960 nm pagrindinės bangos ir nuo 1190 nm iki 2320 nm šalutinės bangos spinduliuotę priklausomai nuo pasirenkamos kristalo vietos. Kristalas buvo patalpintas ant kontroliuojamos temperatūros krosnelės, palaikančios 150 °C.

Antroji harmonika gauta LiB_3O_5 (angl. lithium triborate – LBO) kristale iš diodais kaupinamo kietakūnio Nd:IAG lazerio PL2210 fundamentinės spinduliuotės, kur 25

pikosekundžių trukmės impulsai generuojami sinchronizuotų modų osciliatoriuje ir sustiprinami regeneraciniame stiprintuve.

Eksperimente buvo sumanyta turimą PPSLT kristalą išbandyti patikrinant, ar plečiasi generuojamos parametrinės spinduliuotės spektras pikosekundinius kaupinimo impulsus į kristalą nukreipiant kampu. Tokiu būdų periodiškai orientuotame kristale būtų imituojamas aperiodiškumas, kai bangos vėduoklės tipo kristale sklis nebe kolineariai kristalo periodiškumo vektoriui, taip patirdamos periodiškumo moduliaciją išilgai pluošto sklidimo krypties (7 pav.). Kaupinimui sklindant kampu periodiškumui ir fazinio kvazisinchronizmo sąlygos bus tenkinamos vis kitiems bangų ilgiams, o nuo kaupinimo bangos kritimo kampo dydžio priklausys ir stiprinamos juostos plotis.

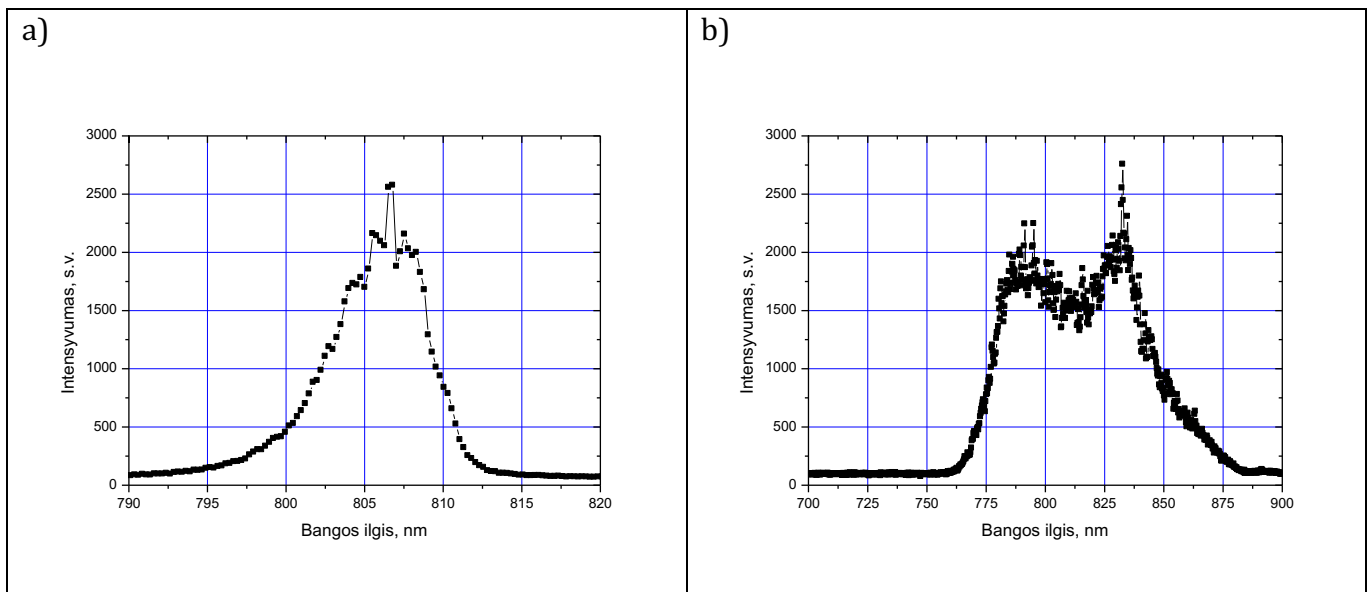


7 pav. Eksperimento su PPSLT schema

Kristalas buvo pritvirtintas prie transliacinio staliuko, galinčio keisti jo kampą, taigi ir kampą tarp kristalo paviršiaus normalės ir krintančio kaupinimo pluošto (α) bei padėtį skersai pluošto sklidimo krypties (x) (7 pav.). Išėjime pastatyti filtrai blokavo nebereikalingą 532 nm bangą, o likusi spinduliuotė buvo nukreipta į spektrų analizatorių „SOLAR TII S150-2-3648 USB”.

Eksperimentų metu stebėti pagrindinės bangos spektrai, kuriuose išties matyti spektro plitimas pasukant vėduoklės tipo periodiškai orientuotą kristalą kampu spindulio sklidimo krypties atžvilgiu. 8 paveiksle pavaizduotas vienas iš bandymų, kai buvo gautas gana didelis spektro išplitimas maždaug nuo 100 cm^{-1} iki 1000 cm^{-1} pasukus kristalą 9,5 laipsnių kampu.

Kaupinant vienu praėjimu maždaug 3 uJ 532 nm banga buvo gautos apie 0,6 uJ energijos pagrindinė ir šalutinė bangos. Remiantis parametrinės generacijos principais, galima numanyti, kad kartu su pagrindine gimstančios šalutinės bangos spektras taip pat išplis tolimesnėje infraraudonojoje srityje. Šalutinės bangos spektras šiuo atveju nebuvo matuotas tuo metu neturint tame diapazone veikiančio spektrų analizatoriaus. Taip pat, didesnis dėmesys nebuvo skirtas nei energijos matavimams, nei gilesnei spektro pločio priklausomybės nuo kaupinimo kampo analizei.



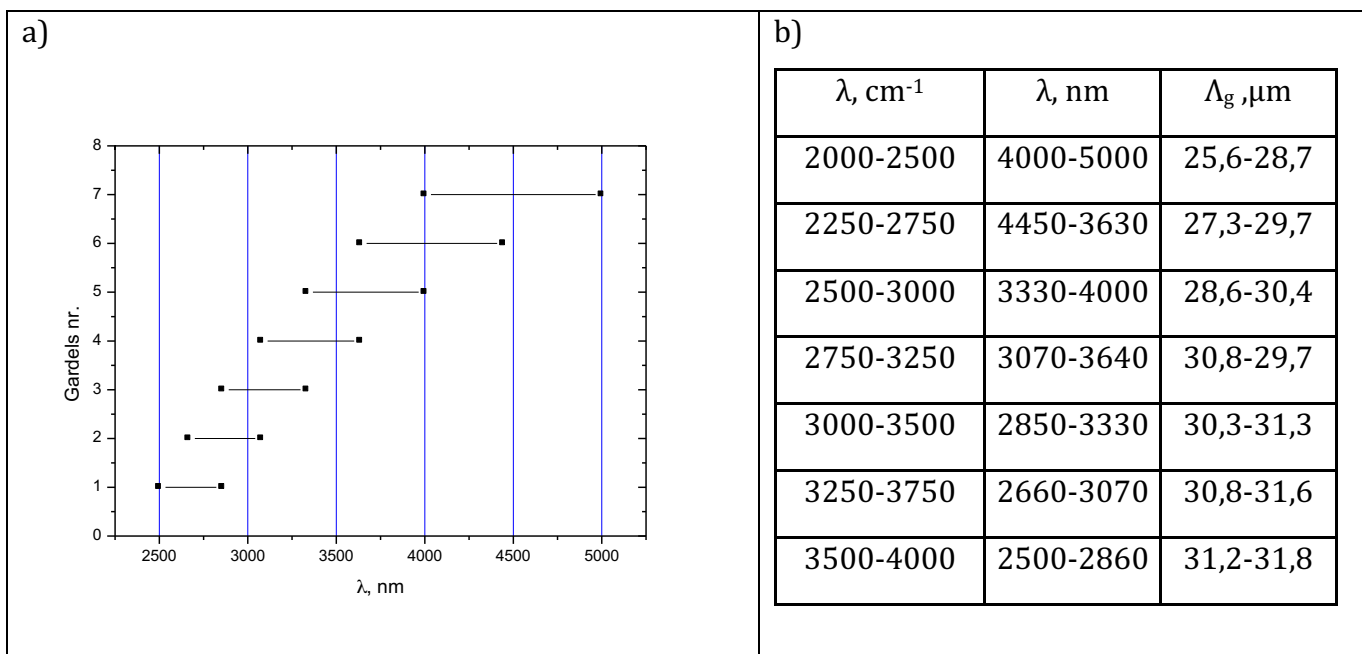
8 pav. Pagrindinės bangos spektrai kaupinimo bangai krintant į PPSLT kristalą statmenai (a) ir 9,5° kampu (b)

2. 2. APPCLN kristalo periodo skaičiavimas

Įsitikinus, kad esant aperiodinei kristalo domenų struktūrai įmanoma gauti platesnį spektrą, tolimesniems eksperimentams specialiai buvo užsakytas ir pagamintas aperiodiškai orientuotas kongruentinio auginimo ličio niobato (angl. aperiodically poled congruent lithium niobate – APPCLN) kristalas plačiajuostei generacijai 2,5-5,0 μm infraraudonojoje srityje. Norimiems eksperimentams atlikti buvo pasirinktos 7 dalių skirtingo kristalo periodo struktūros (kurios toliau čia bus vadinamos gardelėmis), kur kiekvienoje iš jų išilgai spindulio sklaidimo

krypties spektro plotis sugebėtų išplisti iki 500 cm^{-1} , taip per visas 7 gardeles, kurios keistūsi stumiant transliacinę staliuką, perdengiant $2,5\text{-}5,0 \mu\text{m}$ diapazoną. Buvo norima gauti ne tik kuo platesnį infraraudonosios spinduliuotės spektrą, bet taip pat ir pakankamai efektyvią parametrinę generaciją, kad vėliau užtektų impulso energijos suminiam dažniui sužadinti, todėl nutarta diapazoną skaidyti per kelias gardeles, o ne bandyti vienoje gardelėje užgeneruoti visą $2,5\text{-}5,0 \mu\text{m}$ bangų ilgių juostą.

Kristalinė struktūra buvo gaminama bendradarbiaujant su Taivano įmone „HC Photonics Corp.“, kur gardelių periodo moduliacija skaičiuota remiantis Zelmejerio (Sellmeier) lygtimi (2.2.1) kongruentinio auginimo ličio niobatui, legiruotam 5% mol. magnio oksidu (MgO) [22]. Magnio oksidas smarkiai sumažina fotorefrakcinių reiškinių įtaką bei optinį kristalo atsparumą, todėl legiruoti kristalai labiau tinka taikymams, kur reikia didelių galių, ir leidžia sumažinti kristalo darbinę temperatūrą [23]. Mūsų atveju buvo norima, kad gardelės persiklotų tarpusavyje, perdengdamos 50% viena kitos generuojamo šalutinės bangos spektro, išreikšto atvirkštiniais centimetrais (9 pav. a). Kristalo matmenys – $11,7 \times 20 \times 1 \text{ mm}$.



9 pav. Gardelėse stiprinamų šalutinių bangų ilgių diapazonai (a) ir juos atitinkantys periodai (b)

Zelmejerio lygtys empiriškai aprašo skaidrių medžiagų dispersiją – lūžio rodiklio priklausomybę nuo bangos ilgio, kur lygčių koeficientai skirtingoms medžiagoms gaunami iš

eksperimentų, bandant kuo tiksliau priderinti medžiagos dispersijos matavimus prie bendros lygties formos. Šiuo atveju pagal mūsų pateiktus norimų gauti šaltinių bangų diapazonus (9 pav. b), gardelių periodų skaičiavimams „HC Photonics Corp.“ naudojo nepaprastojo lūžio rodiklio formulę kongruentiniam ličio niobatui (angl. congruent lithium niobate – CLN) [24]:

$$n_e^2 = a_1 + b_1 f + \frac{a_2 + b_2 f}{\lambda^2 - (a_3 + b_3 f)^2} + \frac{a_4 + b_4 f}{\lambda^2 - a_5^2} - a_6 \lambda^2, \quad (2.2.1)$$

$$f = (T - 24,5)(T + 570,82), \quad (2.2.2)$$

kur T – kristalo temperatūra °C, λ – bangos ilgis mikrometrais, o a_1 - a_6 ir b_1 - b_4 – koeficientai (pateikti 1 lentelėje) iš bene tiksliausių ličio niobato dispersijos matavimų, atliktų O. Gayer ir bendraautorių plačiame bangų ilgių ir temperatūrų diapazone [22].

1 lentelė. Magnio oksidu legiruoto ličio niobato Zelmejerio lygties koeficientai paprastajai ir nepaprastajai bangoms

	5% MgO CLN		1% MgO SLN
	n_e	n_o	n_e
a_1	5,756	5,653	5,078
a_2	0,0983	0,1185	0,0964
a_3	0,2020	0,2091	0,2065
a_4	189,32	89,61	61,16
a_5	12,52	10,85	10,55
a_6	$1,32 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-2}$	$1,59 \times 10^{-2}$
b_1	$2,860 \times 10^{-6}$	$7,941 \times 10^{-7}$	$4,677 \times 10^{-7}$
b_2	$4,700 \times 10^{-8}$	$3,134 \times 10^{-8}$	$7,822 \times 10^{-8}$
b_3	$6,113 \times 10^{-8}$	$-4,641 \times 10^{-9}$	$-2,653 \times 10^{-8}$
b_4	$1,516 \times 10^{-4}$	$-2,188 \times 10^{-6}$	$1,096 \times 10^{-4}$

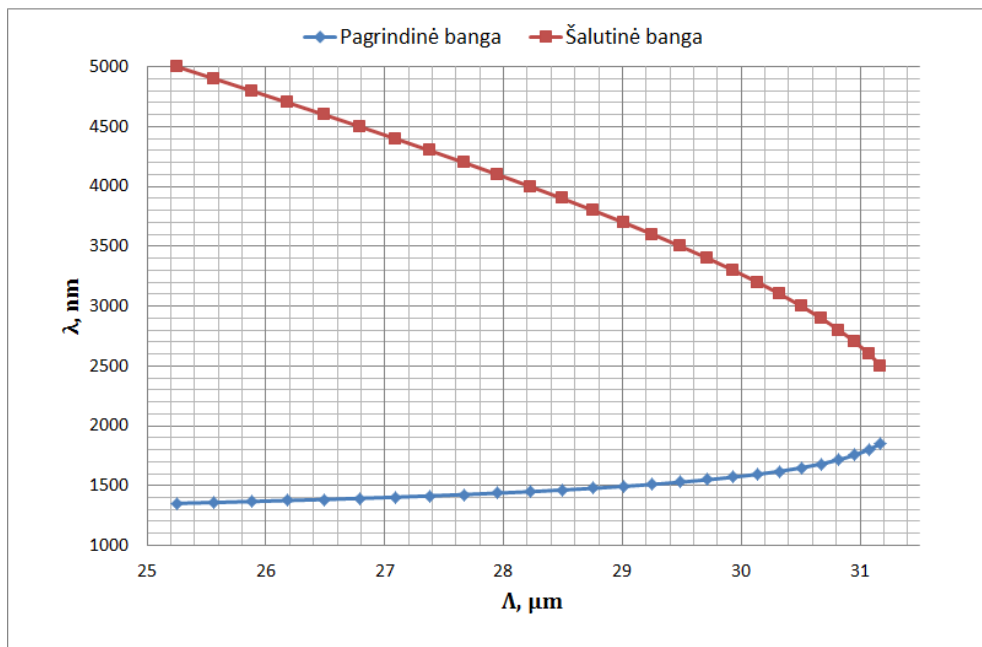
Iš parametrinės sąveikos fazinio derinimo sąlygų:

$$\Delta k = 2\pi \left(\frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i} - \frac{1}{\Lambda_g} \right) = 0, \quad (2.2.3)$$

galima apsiskaičiuoti ir fazinio kvazisinchronizmo periodą Λ_g :

$$\Lambda_g = \frac{n_p}{\lambda_p} - \frac{n_s}{\lambda_s} - \frac{n_i}{\lambda_i}, \quad (2.2.4)$$

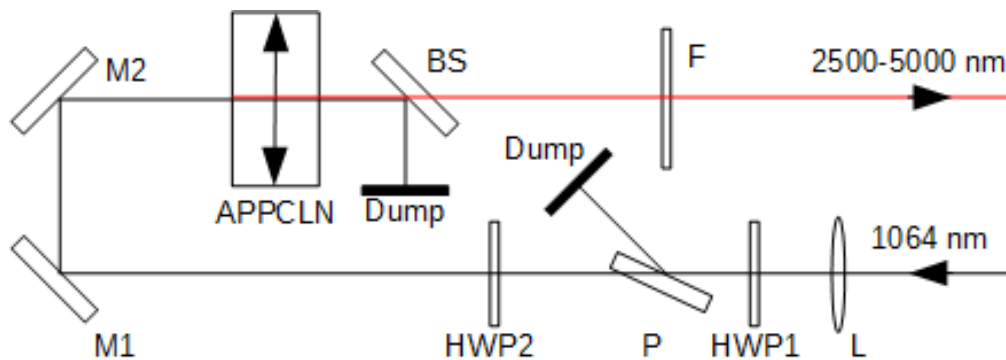
kur indeksai p, s ir i atitinkamai žymi kaupinimo (angl. pump – p), pagrindinės (angl. signal – s) ir šalutinės (angl. idler – i) bangų lūžio rodiklius n ir bangos ilgį λ . Lūžio rodiklių vertės gaunami iš naudojamo kristalo dispersiją aprašančios Zelmejerio lygties (2.2.1). Kristalo orientacijai keičiant ženklą Λ_g periodu iš kaupinimo bangos atsirasi ir efektyviai stiprės nauji (2.2.3) lygtį tenkinantys pagrindinės ir šalutinės bangų dažniai. Periodų vertės norimų bangos ilgių gardelėms pateiktos 9 b) paveiksle, o toliau esančiame paveiksle pateikiama PPCLN bangos ilgio derinimo kreivė, kur matyti, kokiam fazinio kvazisinchronizmo periodui esant kokios pagrindinės ir šalutinės bangos generuojamos esant duotai kristalo temperatūrai kaupinant 1064 nm spinduliuote. APPCLN temperatūra eksperimentuose buvo parinkta ~120 °C siekiant sumažinti fotorefrakcinius reiškinius.



10 pav. PPCLN bangų ilgių derinimo kreivė

2. 3. Vieno praėjimo schema

Gavus pagamintą kristalą eksperimentai buvo tęsiami su sinchronizuotų modų Nd:YAG 25 ps impulso trukmės diodais kaupinamo lazerio fundamentine 1064 nm banga, esant 1000 Hz pasikartojimo dažniui. Schema buvo sudaryta iš atenuatoriaus (HWP1, P), spindulio fokusavimo (L), nukreipimo (M1, M2) bei kaupinimo išmetimo (BS), generuojamų bangų filtravimo (F) optikos (žr. 11 pav.).

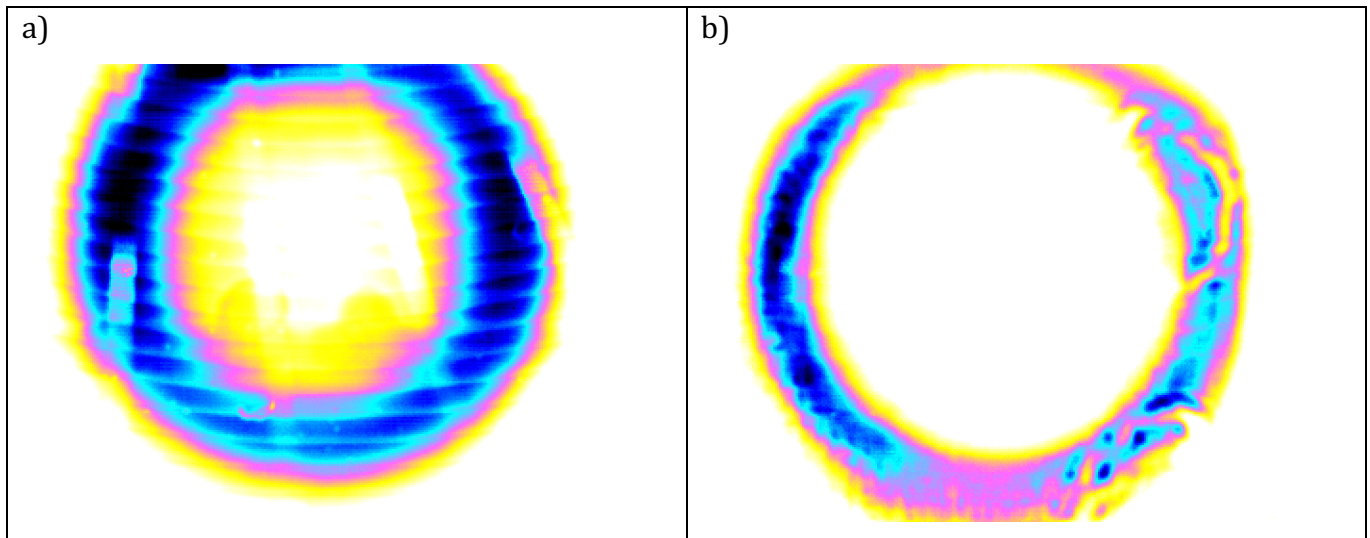


11 pav. Vieno praėjimo APPCLN schema

Parametrinės generacijos rezultatai tokioje schemoje buvo kiek netikėti – kaupinimo bangai praėjus pro kristalą, jame buvo stebimi kūgio formos infraraudonosios spinduliuotės žiedai, tad centrinėje kūgio dalyje už nedidelio atstumo jau nebelikdavo mus dominančios infraraudonosios spinduliuotės, taigi nepavyko pamatuoti ir jos spektro. Norint išsiaiškinti kūginės spinduliuotės atsiradimo priežastis buvo bandoma keisti fokusavimo aštrumą, pluošto diametrą kristale, tačiau tai neišsprendė jo susidarymo problemos.

Taip pat šioje schemoje buvo išbandytas ir vėduoklės tipo periodiškai orientuotas ličio niobato kristalas PPCLN, manant, kad žiedų susidarymas yra tiesiogiai susijęs su pačiu aperiodiškumu, tačiau kolineari spinduliuotė nebuvo gauta ir šiuo atveju. Slenkant kristalą skersai kaupinimui buvo pastebėta, kad didesnio bangos ilgio spinduliuotė sklinda didesnio kampo žiedu. Matuojant spindulio profilį išėjime feroelektrine kamera „Electrophysics PV320“ matyti, kad aperiodiniame kristale žiedas yra storesnis lyginant su periodiniu kristalu, o tai, esant generuojamų bangų kūgio sklidimo kampo priklausomybei nuo bangos ilgio, reiškia, kad ir APPCLN generuojamas spektras platesnis. Pagrindinės bangos profiliai abiejuose kristaluose

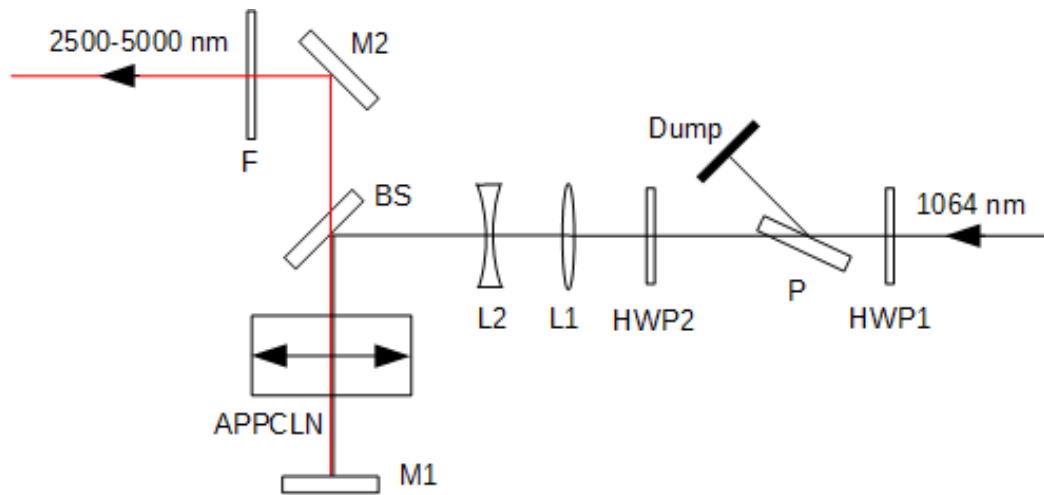
kamerai esant už 14 cm nuo kristalo išėjimo paviršiaus palyginti 12 paveiksle, kur generuojami kūgiai vos tilpo į 3 x 2,5 cm matmenų kameros matricą. Spinduliuotės spektrai nebuvo matuoti, nes tokio pluošto nepavyko sufokusuoti į monochromatorių bei dėl per mažos šalutinės bangos energijos.



12 pav. Žiedų susidarymas aperiodiniame a) ir periodiniame b) ličio niobato kristale kamerai esant už 14 cm nuo kristalo

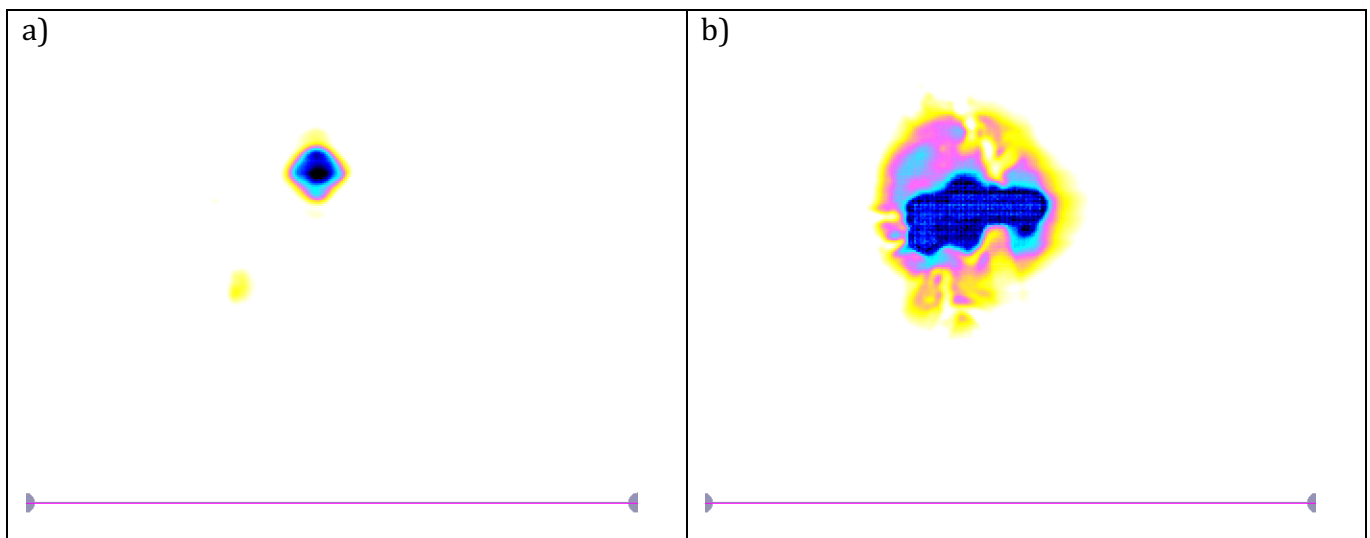
2. 4. Dviejų praėjimų schema

Negavus kolinearios parametrinės generacijos vienu praėjimu buvo pabandyta kaupinimą ir generaciją grąžinti atgal per kristalą antrą kartą, kad sugeneruotas užkratas būtų stiprinamas nuo likusios nepanaudotos kaupinimo bangos. Tokio eksperimento schema pavaizduota 13 paveiksle. Pro atenuatorių (HWP1, P) praėjęs 3 mm kaupinimo pluošto diametras 6 kartus sumažinamas ir sukolimuojamas lęšiais $L1 = +150$ mm bei $L2 = -25$ mm, tada nukreipiamas dichroiniu veidrodžiu BS į APPCLN kristalą. Kaupinimas, du kartus praėjęs pro kristalą, išmetamas tuo pačiu BS atgal link lazerio, o sustiprinta infraraudonoji spinduliuotė išvedama pro BS, M2 kur pagrindinė banga nufiltruojama (F) ir lieka tik šalutinė, o šios stebėti profiliai pavaizduoti 14 paveiksle.



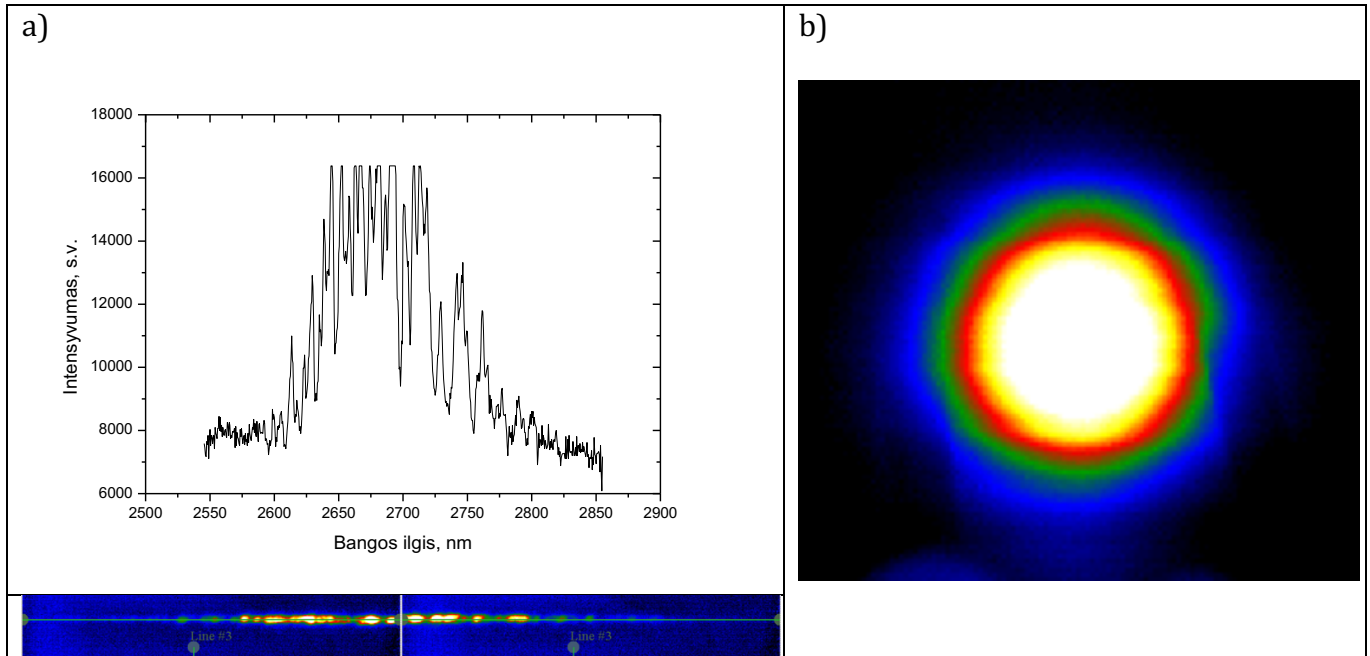
13. pav. Dviejų praėjimų schema

Šiuo atveju kolineari spinduliuotė, nors ir silpna, buvo gauta bandant PPCLN kristalą (14 pav. a), kai tuo tarpu APPCLN kristalo generacija sklido kampais, tačiau antro praėjimo metu buvo apribojama gardelės matmenų apertūros (14 pav. b). Energijos padidėjimas palyginti su vieno praėjimo schema matyti ir APPCLN atveju, o ypač auksu dengtam M1 veidrodžiui, atspindinčiam ir kaupiniam, ir generuojamas pagrindinę bei šalutinę bangas, esant kuo arčiau kristalo krašto.



14 pav. Spindulio profiliai PPCLN (a) ir APPCLN (b) dviejų praėjimų schemas išėjime

kurių spektrų pločiai pateikti 2 lentelėje. Verta pastebėti, kad didesnio bangos ilgio šalutinės bangos generavosi mažiau efektyviai, todėl pavyko gauti ir įvertinti tik pirmųjų keturių gardelių spektrus.



16 pav. Spektrų įvertinimo naudojant monochromatorių ir IR kamerą pavyzdys (a) bei šalutinės bangos pluošto forma (b)

2 lentelė. Spektrų pločiai gauti pirmose keturiose gardelėse

planuotas λ , nm	gautas λ , nm	$\Delta\lambda$, nm	$\Delta\lambda$, cm^{-1}
2500-2860	2625-2800	175	240
2660-3070	2675-3000	325	400
2850-3330	2875-3300	425	470
3070-3640	3325-3575	250	210

Gavus tik pusę numatyto diapazono buvo nuspręsta, kad efektyvesnei šalutinės bangos generacijai reikalingas pagrindinės bangos užkratas. Pavyzdžiui, kristalo pirmo praėjimo atšaką (M1, BS1) kaupinant 70 μJ , o stiprinimo atšaką (PR, M2, BS2) – 450 μJ 1064 nm spinduliuote pirmoje APPCLN gardelėje generuojama tik apie 5 μJ šalutinės bangos energijos. Toks mažas efektyvumas neleistų gauti pakankamai energijos suminio dažnio generacijai žadinti.

2. 6. APPCLT kristalas

Toliau bendradarbiaujant su Taivano kompanija „HC Photonics Corp.“ buvo užsakytas ir pagamintas septynių dalių aperiodiškai orientuotas kongruentinio auginimo ličio tantalato (aperiodically poled congruent lithium tantalate – APPCLT) kristalas su 8 % mol. MgO legiravimu. Kristalo gardelių periodų čirpas buvo parinktas taip, kad kaupinant 532 nm spinduliuote generuojama šalutinė banga spektriškai sutaptų su pagrindine APPCLN kristalo banga. Kristalo matmenys – 27x15x0,5 mm, o gardelių periodo diapazonai norimoms generuoti pagrindinėms ir šalutinėms bangoms pateikti 3 lentelėje.

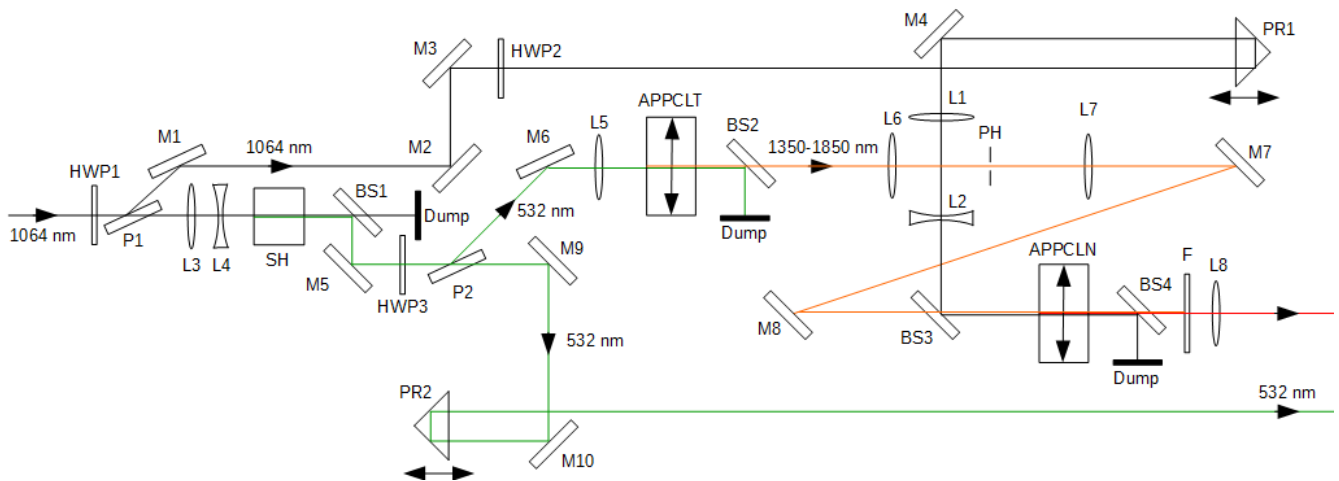
3 lentelė. APPCLN užkratui generuoti reikalingo APPCLT kristalo gardelių struktūros reikalavimai

APPCLN šalutinė banga	APPCLN šalutinė banga	APPCLN pagr. banga/ APPCLT šal. banga	APPCLT pagrindinė banga	APPCLT orientavimo periodas
λ, cm^{-1}	λ, nm	λ, nm	λ, nm	$\Lambda_g, \mu\text{m}$
2000-2500	4000-5000	1352-1450	841-877	7,9-8,2
2250-2750	4450-3630	1399-1506	823-859	8-8,3
2500-3000	3330-4000	1450-1564	806-841	8,1-8,4
2750-3250	3070-3640	1504-1629	790-823	8,2-8,5
3000-3500	2850-3330	1564-1698	775-806	8,3-8,65
3250-3750	2660-3070	1629-1774	760-790	8,4-8,8
3500-4000	2500-2860	1695-1853	746-776	8,5-8,9

2. 7. Optinė schema

Naudojant užkratą surinkta optinė schema, kuri pateikta 17 pav. 25 ps fundamentinė PL2210 lazerio spinduliuotė per fazinę pusės bangos plokštelę (HWP1) ir poliarizatorių (P1) dalinama į dvi dalis, iš kurių pirma LBO kristale (SH) generavo antrą harmoniką (532 nm) APPCLT kristalo kaupinimui (BS1, M5, P2, M6), o antra dalis per vėlinimo liniją buvo nukreipta (M1, M2, M3, PR1, M4, BS3) į APPCLN kristalą, kur kartu laike ir erdvėje impulsai ir pluoštai sutapatinti su APPCLT kristale generuojama šalutine banga (M7, M8).

PL2210 lazeris generavo apie 900 μJ 1064 nm spinduliuotę, iš kurių 800 μJ naudoti užkrato stiprinimui APPCLN kristale, likę antros harmonikos generacijai LBO kristale. Antros harmonikos 6 μJ skirti užkrato generavimui PPCLT kristale, o apie 50-60 μJ buvo palikta VIS kanalui suminio dažnio spektroskopijai.

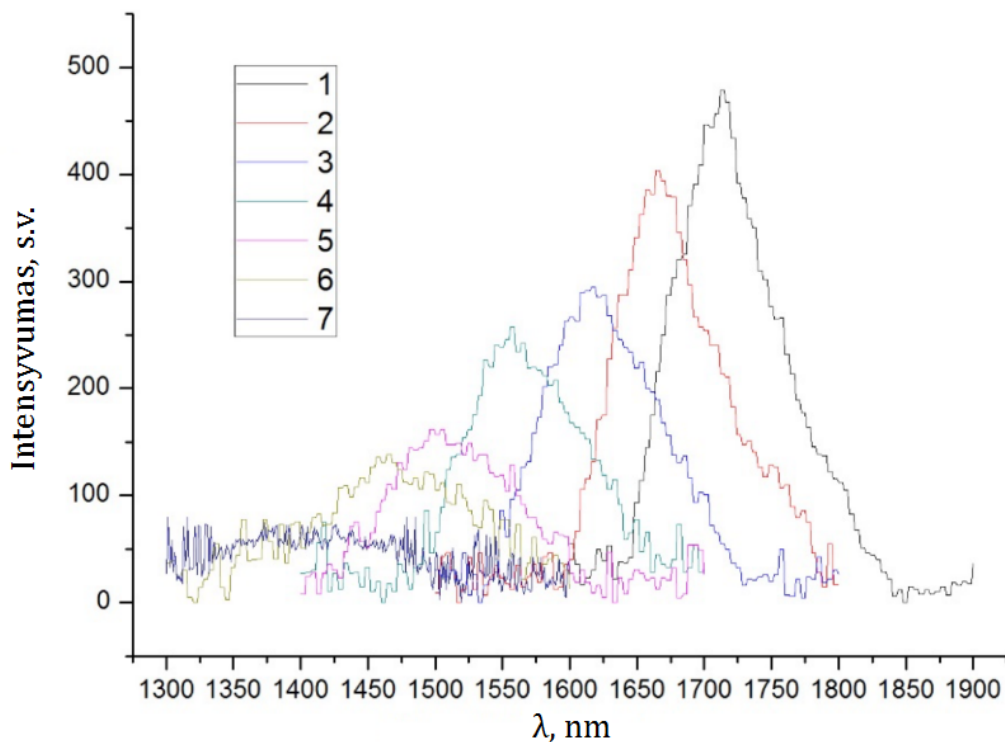


17 pav. Optinė schema

Rezultatai, gauti su užkratu spektriškai ir energetiškai kur kas geresni, nei aprašytais prieš tai variantais vieno ar dviejų praėjimų schemose, tačiau vis vien netenkinio išsikeltų tikslų – platūs spektrai buvo gauti tik pirmose trijose gardelėse, o ir jų plotis buvo mažesnis nei 500 cm^{-1} . Pasimatavus, ką generuoja APPCLT, paaiškėjo, kad spektrai siauresni, nei pagaminta gardelės struktūra galėtų palaikyti, todėl stebint spektrų formą buvo keisti fokusuojančio 532 nm lęšio židinio nuotolis, lęšio atstumas iki kristalo ir generacijos kryptis kristale (ar kaupinimo spindulys

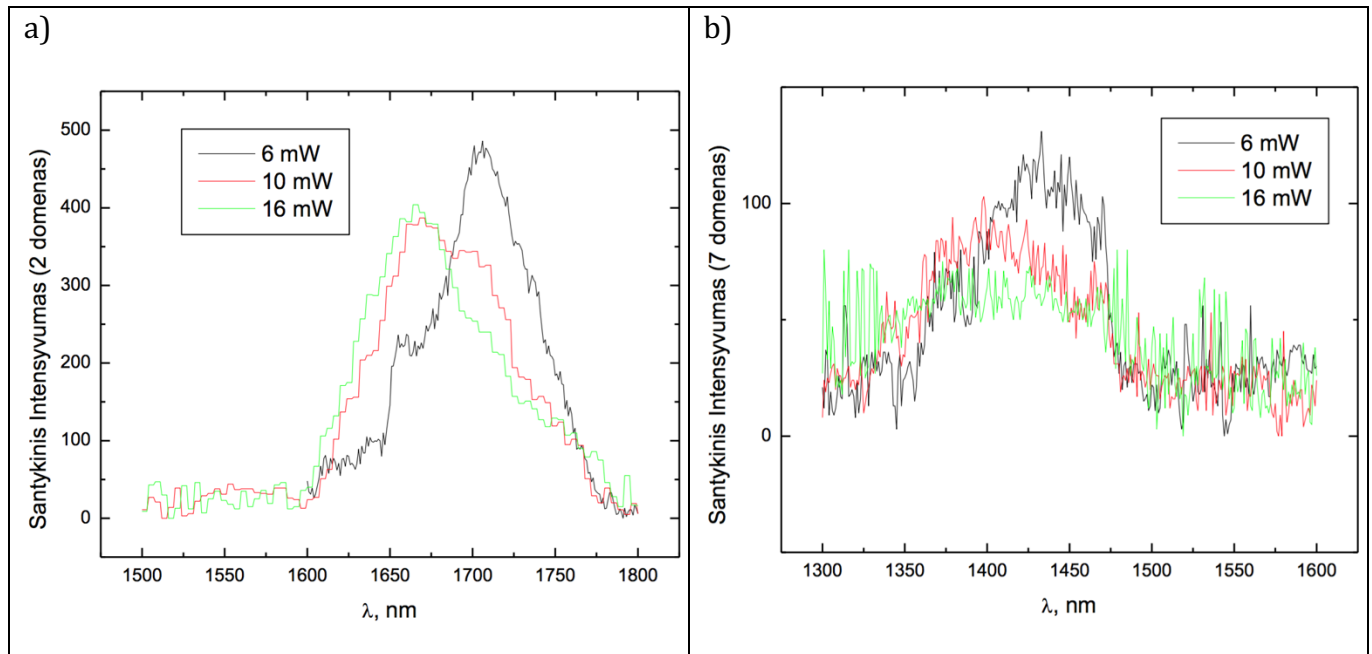
pradžioje praeina pro trumpesnius periodus ir tada pro ilgesnius – teigiamas čirpas, ar atvirkščiai – neigiamas čirpas).

Geriausias variantas, t.y. plačiausi užkrato spektrai, kurie pateikti 18 paveiksle, buvo gauti pakeitus 532 nm fokusuojančio lęšio (L5) židinio nuotolį iš +150 mm į +250 mm. +150 lęšio atveju dėl aštraus fokusavimo spektre išryškėdavo tik siauras bangos ilgių maksimumas, kur efektyvi parametrinė generacija vyko trumpoje sąsmaukoje, lyginant su visu kristalo ilgiu. Tai matėsi keičiant lęšio atstumą iki kristalo, kur siauras stiprinamas maksimumas kito gardelės palaikomo plataus diapazono ribose. Taip pat, esant aštriam fokusavimui, parametrinė generacija tam tikrais atvejais vėl suformuodavo žiedus (priklausomai nuo sistemos suderinimo, kristalo padėties, temperatūros), tačiau čia jie nevaicino lemiamos reikšmės, nes žiedo kampas dėl generuojamų trumpesnių bangos ilgių buvo daug mažesnis nei APPCLN kristale, o tokį pluoštą vis dar pavykdavo sukolinuoti (L6, L7) ir nukreipti (M7, M8) link APPCLN kristalo.



18 pav. PPCLT kristale generuojamo šalutinės bangos užkrato nenormuoti spektrai skirtingoms kristalo gardelėms

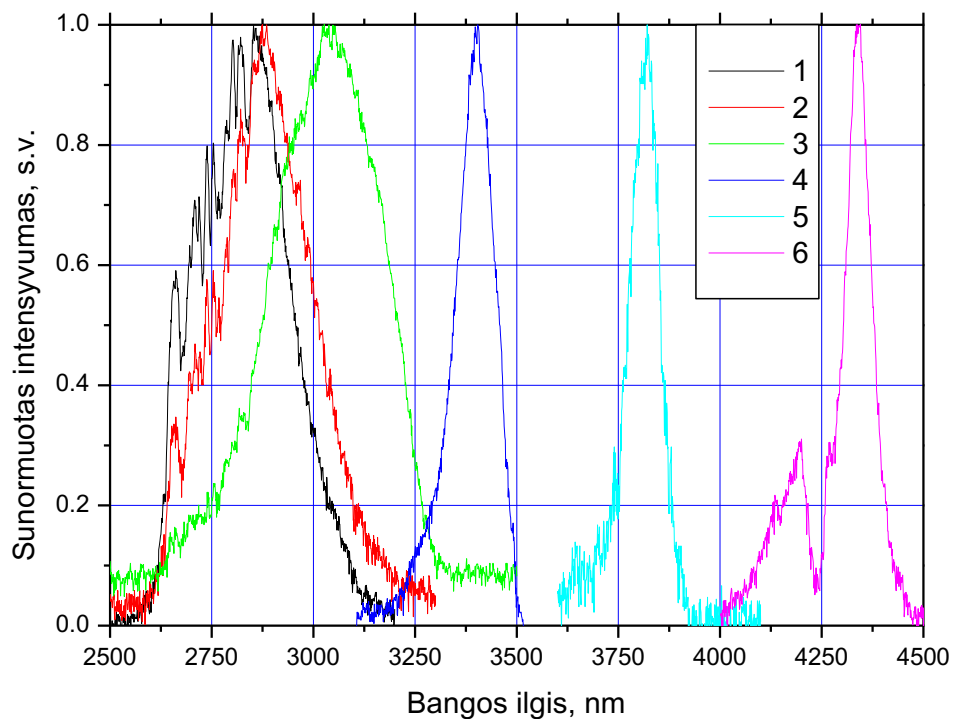
Pailginus lęšį prasiplėtė ir sąsmaukos ilgis bei generuojamas spektras. Aišku, sumažėjus intensyvumui sumažėjo ir generacijos efektyvumas, tačiau užkratui to visiškai užteko. Pamėginta stebint šalutinės bangos spektrą keisti ir APPCLT kristalo kaupinimą (19 pav.), kur nuspręsta, kad platesniam užkratui gauti geriau tinkamas 10 μJ 532 kaupinimas.



19 pav. APPCLT antros a) ir septintos b) gardelių spektrai kaupinant skirtingomis 532 nm energijomis

Optimizavus APPCLT parametrus generuojamos šalutinės bangos matavimuose (18 pav.) matyti, kad spektrų pločiai perdengia numatytus užsakant kristalą (3 lentelė). Šie, kaip ir visi kiti toliau pateikiami infraraudonosios srities spektrai, buvo matuoti skenuojančiu gardelinio monochromatoriumi „Princeton Instruments Acton SpectraPro SP-2300“ kur šiam diapazonui buvo naudojama 300 rėžių/mm gardelė.

Turimą optimizuotą užkratą nukreipus į APPCLN kristalą buvo gauti ir platesni norimi spektrai 2,5-5,0 μm srityje. Gauti skirtingų gardelių spektrai pateikti 20 pav., o energijos ir spektrų pločiai $1/e^2$ aukštyje – 4 lentelėje. Matyti, kad pirmose gardelėse gauti spektrai atitinka teoriškai planuotus ir yra net didesni už juos, tačiau tolimesnės gardelės generuoja vis siauresnio spektro šalutinę bangą.

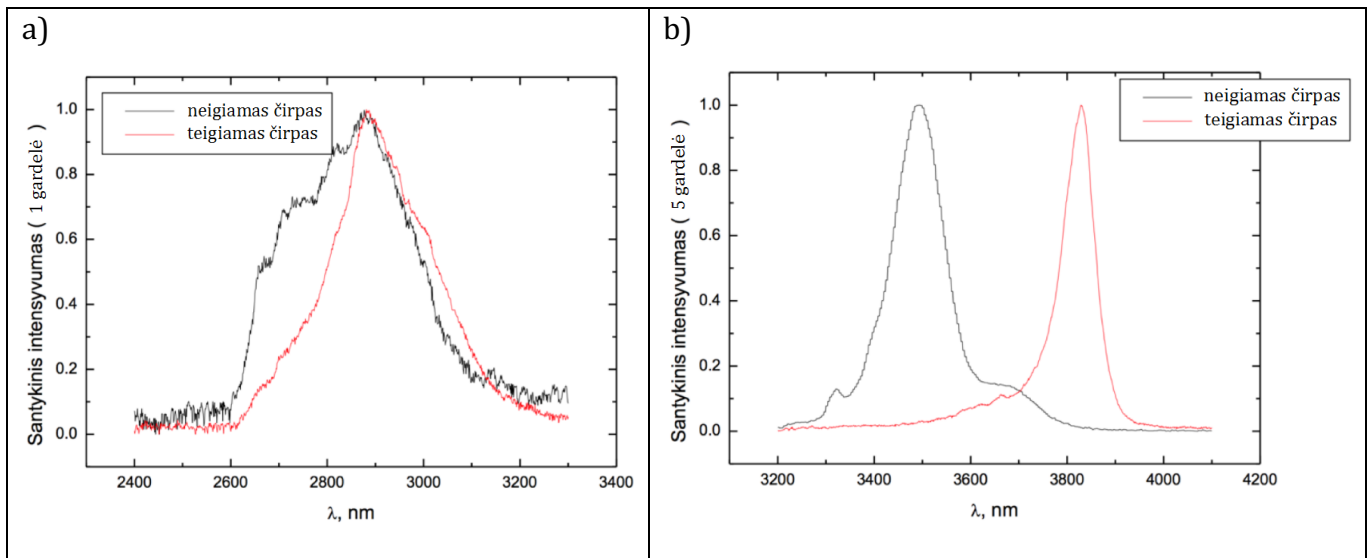


20 pav. APPCLN kristalo spektrai

4 lentelė. 6 APPCLN gardelių energija ir spektrų pločiai

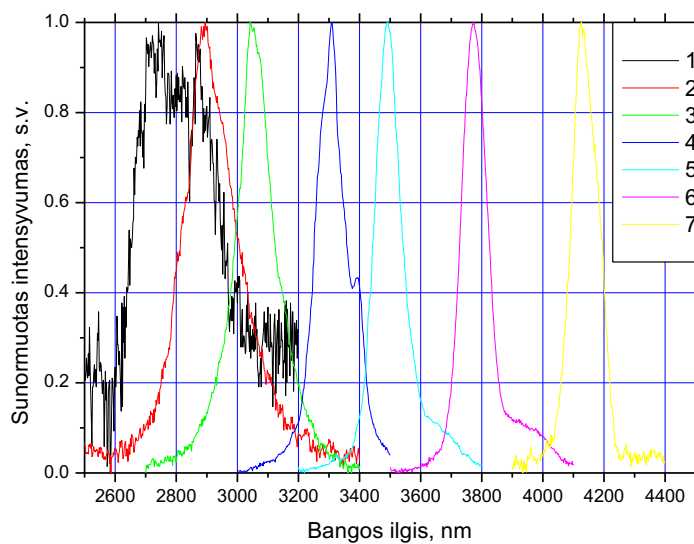
	E, μJ	$\Delta \lambda, \text{cm}^{-1}$
1	30	580
2	46	640
3	48	690
4	22	220
5	9	130
6	6	175

Pabandyta keisti APPCLN kristale generacijos kryptį kristalą apsuokant 180° . Esant neigiamam čirpui (21 pav. juodos kreivės), kai pradžioje generuojamos trumpesnio bangos ilgio šalutinės bangos dedamosios, spektrai būdavo platesni. Taip pat neigiamo čirpo atveju pavyko gauti generaciją ir 7 gardelėje.



21 pav. Spektrų palyginimas keičiant generacijos kryptį kristale

Sistema buvo sunkiai suderinama. Norint gauti platų spektrą ar kuo daugiau energijos tam tikroje gardelėje, reikėdavo perderinti APPCLN kristalo kaupinimo ir užkrato pluoštų erdvinį persiklojimą, tačiau tada kitose gardelėse persiklojimas nebesutapdavo ir rezultatai suprastėdavo. 22 paveiksle pateiktas variantas, kai suderinus sistemą, kad būtų generuojama kuo daugiau didesnio bangos ilgio energijos, spektrų plotis ir energija (6 lentelė) pirmose gardelėse sumažėdavo palyginti su prieš tai gautais duomenimis iš 20 pav. ir 4 lentelės.



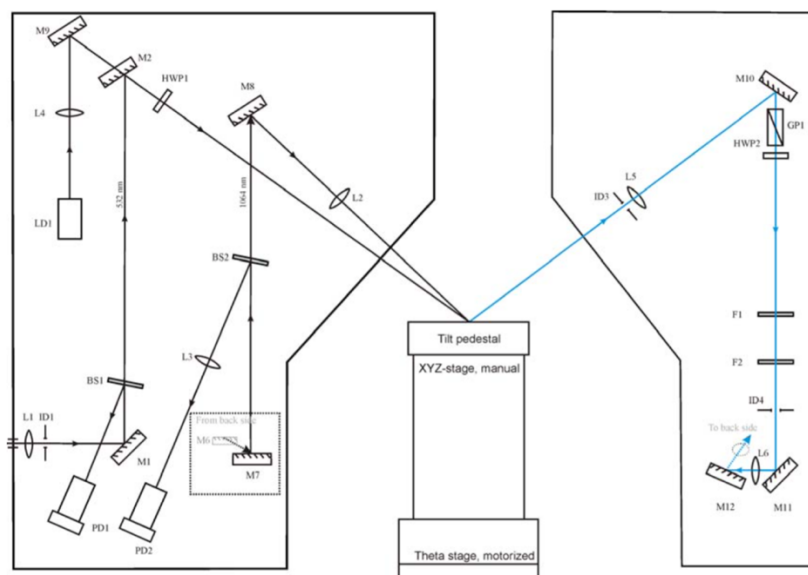
22 pav. APPCLN kristalo spektrai

5 lentelė. 7 APPCLN gardelių energija ir spektrų pločiai

	E, μJ	$\Delta \lambda, \text{cm}^{-1}$
1	24	490
2	53	530
3	48	400
4	36	230
5	27	220
6	17	180
7	6	110

2. 8. Suminio dažnio matavimai

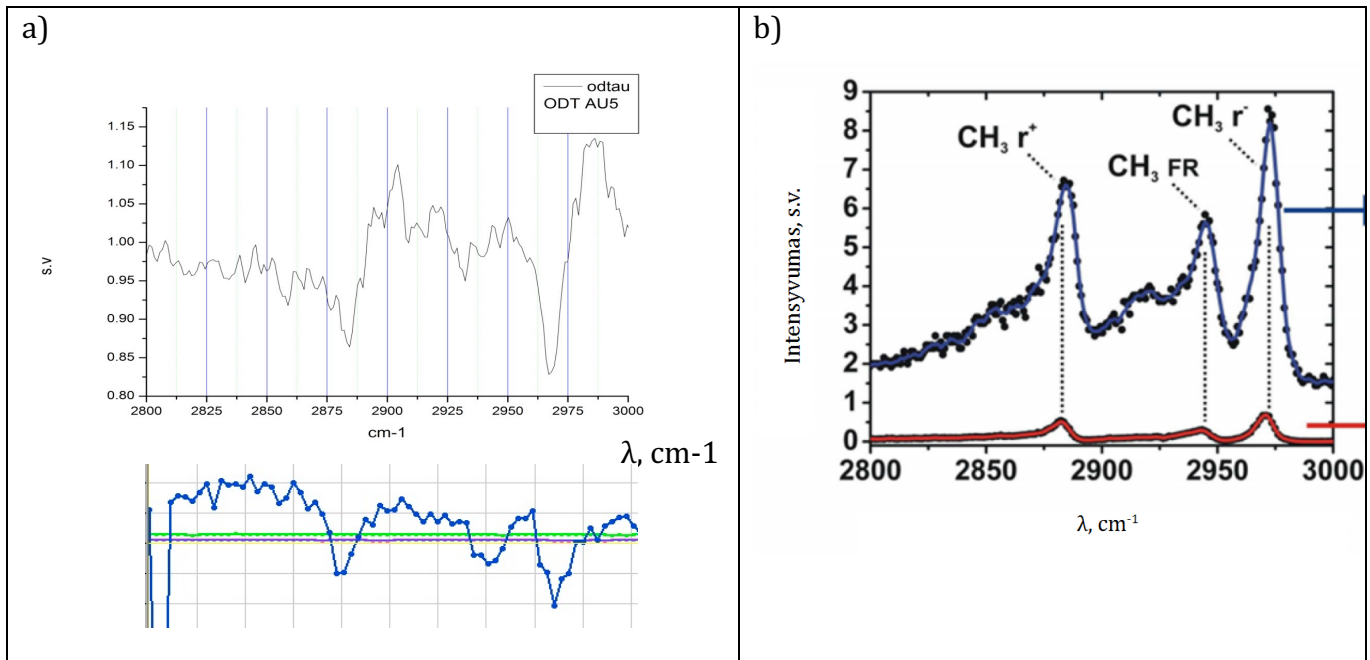
Suformavus infraraudonąjį ir VIS kanalus abu jie buvo nukreipti į suminio dažnio spektrometrą, kur veidrodžių ir lęšių pagalba 532 nm ir 2,5 – 5,0 μm pluoštai sutapatinti laike ir erdvėje tirtų bandinių paviršiuje. Gautas suminio dažnio signalas toliau keliavo į spektrų analizatorių MS3501 ir į ICCD (angl. intensified charge coupled device) kamerą. Spektrometro ir spinduliuotės geometrijos principinė schema pavaizduota 22 pav.



22 pav. SFG spektrometro principinė schema

Pamatyti charakteringas vibracines linijas pavyko tik efektyviai suminių dažnių generuojančių cheminių junginių molekulėse, pavyzdžiui, ant auksu padengto paviršiaus

adsorbuoto ODT (octadecanetriol – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) monosluoksniu. 23 pav. SFG spektrai palyginti naudojant plačiąjuostę ir klasikinę siaurajuostę sistemas, tačiau ir tokį plačiąjuostį spektrą pavykdavo gauti tik retais atvejais dėl nestabilios IR kanalo spektrinės gaubtinės.



23 pav. Plačiąjuostės ((a) viršuje) ir siaurajuostės ((a) apačioje) suminio dažnio generacijos sistemos spektrai ODT (octadecanetriol) bandinyje ir būdingos CH linijos iš literatūros (b)

Suminio dažnio generacijos nuo molekulių esančių skysčių paviršiuose užregistruoti išvis nepavyko. Turimas infraraudonosios spinduliuotės plačiąjuostis šaltinis generavo mažiau energijos nei anksčiau šioms matavimams naudotas siaurajuostis parametrinis šviesos generatorius, o ir ta energija buvo pasiskirsčiusi plačiame spektriniame diapazone, todėl dėl mažo efektyvumo rezultatai buvo prasti.

2. 9. Rezultatų aptarimas

Galima sakyti, kad tik pusėje suplanuoto 2,5-5,0 μm diapazono pavyko gauti užsibrėžtą 500 cm^{-1} spektro plotį. Norint praplėsti spektrus 3,5-5,0 μm srityje reiktų pergaltuoti aperiodinių kristalų konstrukciją – netiesinė periodo moduliacija, kristalo galų apodizavimas [25], kristalo ilgio optimizavimas – vieni iš galimų patobulinimų. Norint gauti geresnes parametrinės

generacijos energijas reikėtų didinti kristalo apertūrą ir kaupinimo pluoštą, nes aprašytuose eksperimentuose buvo pastebėtas kaupinimo įsotinimas kristale, kai didinant kaupinimą jau nebeaugo išėjimo energija.

Keičiant parametrinio generatoriaus generuojamų bangų ilgių diapazonus, kad būtų gauta pakankamai energijos išėjime, kaskart vis reikėdavo perderinti APPCLT generuojamo užkrato persiklojimą APPCLN kristale su 1064 nm kaupinimu, nes nuo naudojamos gardelės skyrėsi iš APPCLT išeinančio užkrato kryptis ir skėstis. Taip pat siekiant sutapatinti į APPCLN ateinančių užkrato ir kaupinimo skersines modas, matydavosi, kad achromatiniais lęšiais (17 pav. – L6, L7) suformuojamo užkrato dėmės dydis APPCLN kristalo įėjime kinta priklausomai nuo naudojamos gardelės, taigi ir generuojamų bangų ilgių, tad šioje schemoje optimizuoti šių pluoštų maksimalaus persiklojimo visam diapazonui nepavyko. Tą galima būtų patvarkyti trumpinant atstumą tarp kristalų arba užkratą atvaizduojant APPCLN kristale naudojant vaizdo pernešimą, ar kitaip formuojant kaupinimo ir užkrato modas.

Signalas gaunamas matuojant suminio dažnio spektrus taip pat, palyginti su standartinė SFG sistema, buvo gana silpnas. Gautas mažas spektrinis intensyvumas apribojo suminio dažnio generacijos efektyvumą, todėl charakteringi spektrai nuo vandens ar spirito paviršiuose esančių molekulių, kur SFG generacija silpnesnė, negauti. Neefektyvios suminio dažnio generacijos priežastys galėjo būti ir spektrinių komponentių „fazių išsiderinimas“ bei nevienalytis bangos ilgių pasiskirstymas per pluošto diametrą, kai skirtingose pluošto vietose turime skirtingus bangų ilgius. Padidinus APPCLN kristalo matmenis ir kaupinimo lazerio spinduliuotės energiją, galima būtų gauti ir didesnę parametrinės generacijos energiją, o tuo pačiu ir efektyvesnę suminio dažnio sąveiką.

Pastebėtas ir spektrinės signalo struktūros kitimas laike dėl nestabilios parametrinės generacijos spektro gaubtinės, ir tai lėmė mažą signalo / triukšmo santykį.

Remiantis šio darbo rezultatais nuspręsta, kad tolimesnių darbų tobulinant suminio dažnio spektroskopines sistemas kryptis turėtų būti femtosekundinės plačiajuostės infraraudonosios generacijos šaltinio kūrimas. Femtosekundėse dėl labai trumpų impulsų SFG generacija vyktų efektyviau, tačiau čia plačiajuostei parametrinei generacijai gauti būtų reikalingas ir visai kitas kaupinimo šaltinis.

Rezultatai ir išvados

1. Darbo metu nustatyta, kad aperiodiškai orientuotame ličio niobato kristale siekiant efektyviai generuoti tolygaus erdvinio profilio pikosekundinę šalutinę bangą 2,5 – 5,0 μm srityje, reikalingas pagrindinės bangos užkratas.
2. Gauta $> 500 \text{ cm}^{-1}$ spektro pločio spinduliuotė 2,5 – 3,3 μm srityje ir $> 200 \text{ cm}^{-1}$ spektro pločio spinduliuotė 3,3 – 3,8 μm srityje kaupinant pikosekundiniais 1064 nm bangos ilgio impulsais.
3. Parodyta, kad naudojant gautą plačiąjuostę pikosekundinę spinduliuotę galima suminio dažnio generacija nuo bandinio paviršiuje esančių ODT (octadecanetiol – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) molekulių, tačiau suminio dažnio generacijos spektroskopijai tokia spinduliuotė dar nėra tinkama dėl per mažo spektrinio intensyvumo ir nevienalyčio generuojamo pluošto intensyvumo skirstinio.
4. Siekiant geresnių energinių ir spektrinių spinduliuotės parametrų reikėtų keisti aperiodinių kristalų konstrukciją ir matmenis bei užtikrinti geresnį kaupinimo ir užkrato pluoštų persiklojimą.

Santrauka

Plačiajuosčio infraraudonojo užkrato generavimas pikosekundiniais impulsais aperiodiškai orientuotuose kristaluose

Plataus spektro infraraudonosios spinduliuotės lazeriniai šaltiniai yra patrauklūs daugeliui taikymų, pavyzdžiui, spektroskopijai, šviesolaidiniam ryšiui, optiniam parametriniam faziškai moduluotų šviesos impulsų stiprinimui (OPCPA) ar nuotoliniam lazeriniam erdviniam skenavimu (LIDAR). Yra pasiūlyti būdai, kaip plėsti spektrus šviesolaidinėse skaidulose, periodiškai orientuotuose kristaluose arti išsigimimo srities ar aperiodiškai orientuotuose kristaluose.

Šio darbo tikslas – sukurti plačiajuosčių pikosekundinį parametrinį infraraudonosios spinduliuotės šaltinį suminio dažnio generacijos (SFG) spektroskopijai, generuojantį derinamą 500 cm^{-1} pločio spinduliuotę $2,5 - 5,0\ \mu\text{m}$ srityje. Palyginti su siaurajuoste spektrometro konfigūracija, tai leistų paspartinti matavimus, pagerėtų sistemos stabilumas, sumažėtų triukšmai. Plačiajuosčiui spektrui gauti naudoti aperiodiškai orientuoti ličio niobato (LiNbO_3) ir ličio tantalato (LiTaO_3) kristalai, priklausomai nuo gardelės periodo moduliacijos, galintys užtikrinti fazinį kvazisinchronizmą plačiame bangų ilgių diapazone.

Nustatyta, kad aperiodiškai orientuotame ličio niobato kristale norint efektyviai generuoti tvarkingo erdvinio profilio šalutinę bangą $2,5 - 5,0\ \mu\text{m}$ srityje reikalingas pagrindinės bangos užkratas. Gauti platūs spektrai $2,5 - 3,3\ \mu\text{m}$ ($> 500\text{ cm}^{-1}$) ir $3,3 - 3,8\ \mu\text{m}$ ($> 200\text{ cm}^{-1}$) srityse. Naudojant šią spinduliuotę registruota suminio dažnio generacija ODT (octadecanetiol – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) bandinio paviršiuje.

Summary

Broadband infrared seed generation by picosecond pulses in aperiodically poled crystals

Broadband infrared light laser sources are of great interest in many applications, such as spectroscopy, fiber communications, optical parametric chirped pulse amplification (OPCPA) or light detection and ranging (LIDAR). A broadband radiation can be obtained using optical fibers, periodically poled crystals near degeneracy or in aperiodically poled crystals.

The goal of this work was to develop a broadband infrared picosecond source for sum frequency generation spectroscopy with a tunable 500 cm^{-1} spectrum in $2.5 - 5.0\ \mu\text{m}$ range. This should reduce data acquisition time, increase system stability and lower noise when compared with the currently used narrow linewidth spectrometer configuration. The setup was based on quasi-phase-matched (QPM) aperiodically poled lithium niobate (LiNbO_3) and lithium tantalate (LiTaO_3) crystals specifically designed for generation and amplification of broadband signal.

It was revealed the seed wave is needed for efficient parametric generation and good quality idler beam shape in $2.5 - 5.0\ \mu\text{m}$ range in aperiodically poled lithium niobate. Broad spectra have been obtained in $2.5 - 3.3\ \mu\text{m}$ ($> 500\text{ cm}^{-1}$) and $3.3 - 3.8\ \mu\text{m}$ ($> 200\text{ cm}^{-1}$) ranges. The developed source was tested for sum frequency generation in ODT (octadecanetriol - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) sample.

Literatūros sąrašas

- [1] Zhu, X. D., Suhr, H., & Shen, Y. R. (1987). Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible sum frequency generation. *Phys. Rev. B Physical Review B*, 35(6), 3047-3050.
- [2] Y.R. Shen, "A Few Selected Applications of Surface Nonlinear Optical Spectroscopy," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 93, pp. 12104–12111, (1996)
- [3] Hartl, I., Li, X. D., Chudoba, C. C., Ko, T. H., Fujimoto, J. G., & Windeler, R. S. (2001). Ultrahigh resolution OCT using continuum generation in an air-silica microstructure optical fiber. *Photon Migration, Optical Coherence Tomography, and Microscopy*.
- [4] A. Dubietis, G. Jonušauskas, A. Piskarskas. "Powerful femtosecond pulse generation by chirped and stretched pulse parametric amplification in BBO crystal" *Opt. Commun.* V. 88, p. 437-440. (1992)
- [5] C. Heese, C. R. Phillips, B. W. Mayer, L. Gallmann, M. M. Fejer, and U. Keller, "75 MW few-cycle mid-infrared pulses from a collinear apodized APPLN-based OPCPA," *Opt. Express* 20, 26888-26894 (2012)
- [6] J. M. Dudley, G. Genty, and S. Coen, "Supercontinuum generation in photonic crystal fiber," *Rev. Mod. Phys.* 78(4), 1135–1184 (2006)
- [7] Byer, R. L. (1997). Quasi-Phasematched Nonlinear Interactions and Devices. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials J. Nonlinear Optic. Phys. Mat.*, 06(04), 549-592.
- [8] M. Levenius, V. Pasiskevicius, F. Laurell, and K. Gallo, "Ultra-broadband optical parametric generation in periodically poled stoichiometric LiTaO₃," *Opt. Express* 19, 4121-4128 (2011)
- [9] Competing collinear and noncollinear interactions in chirped quasi-phase-matched optical parametric amplifiers
- [10] Maiman, T. H. (1960). Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187(4736), 493-494.
- [11] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 3rd ed., Academic Press, NY 2008, 613 p.
- [12] Shen, Y. (1997). Wave mixing spectroscopy for surface studies. *Solid State Communications*, 102(2-3), 221-229.
- [13] Ahn, D., & Dhinojwala, A. (2012). Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of Silicone Surfaces & Interfaces. *Advances in Silicon Science Silicone Surface Science*, 23-58.
- [14] Y.R. Shen; "Surface properties probed by 2nd harmonic and sum frequency generation". *Nature*, v 337, , p 519-525. (1989)
- [15] P. Franken, A. Hill, C. Peters, G. Weinreich. "Generation of Optical Harmonics". *Physical Review Letters* 7 (4): 118. , (1961)

- [16] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric", *Phys. Rev.* 127 (6), 1918 (1962)
- [17] Audrius Dubietis, *Netiesinė optika*. (Vilniaus universiteto leidykla, Vilnius, 2011).
- [18] Giordmaine, J. A. (1962). Mixing of Light Beams in Crystals. *Phys. Rev. Lett. Physical Review Letters*, 8(1), 19-20.
- [19] Szilagyai, A. (1976). A quasi-phase-matching technique for efficient optical mixing and frequency doubling. *J. Appl. Phys. Journal of Applied Physics*, 47(5), 2025.
- [20] Feng, D., Ming, N., Hong, J., Yang, Y., Zhu, J., Yang, Z., & Wang, Y. (1980). Enhancement of second-harmonic generation in LiNbO₃ crystals with periodic laminar ferroelectric domains. *Appl. Phys. Lett. Applied Physics Letters*, 37(7), 607.
- [21] Sutherland, R. L. (1996). *Handbook of nonlinear optics*. New York: Marcel Dekker.
- [22] Gayer, O., Sacks, Z., Galun, E., & Arie, A. (2008). Temperature and wavelength dependent refractive index equations for MgO-doped congruent and stoichiometric LiNbO₃. *Applied Physics B Appl. Phys. B*, 91(2), 343-348.
- [23] Bryan, D. A., Gerson, R., & Tomaschke, H. E. (1984). Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett. Applied Physics Letters*, 44(9), 847.
- [24] Jundt, D. H. (1997). Temperature-dependent Sellmeier equation for the index of refraction, n_e , in congruent lithium niobate. *Optics Letters Opt. Lett.*, 22(20), 1553.
doi:10.1364/ol.22.001553
- [25] Heese, C., Phillips, C. R., Gallmann, L., Fejer, M. M., & Keller, U. (2012). Role of apodization in optical parametric amplifiers based on aperiodic quasi-phases-matching gratings. *Opt. Express Optics Express*, 20(16), 18066.
- [26] M. Yamada et al., "First-order quasi-phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation", *Appl. Phys. Lett.* 62, 435 (1993)
- [27] C. Heese, C. R. Phillips, L. Gallmann, M. M. Fejer, and U. Keller, "Ultrabroadband, highly flexible amplifier for ultrashort midinfrared laser pulses based on aperiodically poled Mg:LiNbO₃," *Opt. Lett.* 35, 2340-2342 (2010)
- [28] Hirose, C., Akamatsu, N., & Domen, K. (1992). Formulas for the Analysis of the Surface SFG Spectrum and Transformation Coefficients of Cartesian SFG Tensor Components. *Applied Spectroscopy Appl Spectrosc*, 46(6), 1051-1072.
- [29] Kuprionis, Z., Kod, V., Niaura, G., & Malinauskas, A. (2001). Application of infrared-visible sum-frequency generation spectroscopy for studies of surfaces of conjugated polymers. *Technical Digest. Summaries of Papers Presented at the Conference on Lasers and Electro-Optics. Postconference Technical Digest (IEEE Cat. No.01CH37170)*.

[30] York, R. (2007). Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Studies on Model Peptide Adsorption at the Hydrophobic Solid-Water and Hydrophilic Solid-Water Interfaces.

[31] Price, J. H., Monro, T. M., Ebendorff-Heidepriem, H., Poletti, F., Finazzi, V., Leong, J. Y., . . . Richardson, D. J. (2006). Non-silica microstructured optical fibers for mid-IR supercontinuum generation from 2 μm - 5 μm . *Fiber Lasers III: Technology, Systems, and Applications*.

[32] Fortin, V., Bernier, M., Caron, N., Faucher, D., El-Amraoui, M., Messaddeq, Y., & Vallée, R. (2013). Monolithic mid-infrared fiber lasers for the 2-4 μm spectral region. *Fiber Lasers X: Technology, Systems, and Applications*.

[33] Drag, C., Ribet, I., Jeandron, M., Lefebvre, M., & Rosencher, E. (2001). Temporal behavior of a high repetition rate infrared optical parametric oscillator based on periodically poled materials. *Applied Physics B Appl Phys B*, 73(3), 195-200.