

Ю.М. Андреев, П.П. Гейко

Нелинейно-оптические преобразователи частоты как элементная база для ИК-лидаров

Институт оптического мониторинга СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 12.11.2001 г.

Представлены результаты исследования и сравнительного анализа параметров и характеристик параметрических преобразователей частоты среднего ИК-диапазона на основе известных, малораспространенных LiInS_2 и HgGa_2S_4 , легированных GaSe:In и новых смешанных нелинейных кристаллов $\text{AgGa}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Se}_2$, AgGaGeS_4 и $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$. Описаны мобильные лидары-газоанализаторы, снабженные разработанными преобразователями частоты среднего ИК-диапазона, а также результаты мониторинга газовых загрязнений реальной атмосферы в полевых условиях и в условиях промышленных центров.

Введение

За последние десятилетия методы и техника лазерного зондирования атмосферы широко вошли в практику научных исследований по физике атмосферы, а также дистанционного мониторинга нижних и верхних слоев атмосферы [1]. Можно выделить две основные задачи, наиболее эффективно решаемые с помощью лидаров: 1) оперативное определение содержания и состава атмосферного аэрозоля; 2) оперативный контроль концентрации газовых компонентов атмосферы.

Контроль мелкодисперсных фракций природного аэрозоля обычно проводится в коротковолновой части спектра прозрачности атмосферы: ближнем ИК-, видимом и УФ-диапазонах вплоть до длин волн порядка 200 нм и менее. Эти диапазоны многократно перекрыты спектром излучения имеющихся лазеров, в частности на красителях и Nd:YAG-лазеров с высокоэффективными (до 80%) параметрическими преобразователями частоты (ППЧ), а также спектром эксимерных лазеров со сдвигом частоты с помощью явления ВКР, перестраиваемых $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ -лазеров и т. д. Содержание крупнодисперсных фракций аэрозоля природного и антропогенного происхождения выявляется по результатам измерений в длинноволновой части ближнего и в среднем ИК-диапазонах, на длинах волн вплоть до 10 мкм и более. Для регистрации этого типа аэрозолей можно использовать мощные газовые (реально только CO_2) и химические лазеры, работающие в окнах прозрачности атмосферы, а также параметрические генераторы света (ПГС).

При дистанционном контроле газового состава атмосферы с высоким пространственно-временным разрешением и чувствительностью наиболее распространенным является метод дифференциального поглощения. При этом концентрация окислов азота и ряда других его соединений, O_3 и SO_2 лучше всего определяется в диапазоне 280–350 нм, а контроль усредненного содержания метана на выбранных трассах

можно производить по неосновным полосам поглощения в ближнем ИК-диапазоне.

Наибольшие потенциальные возможности и наилучшие практические результаты в определении концентраций многих газовых компонентов атмосферы дают измерения в коротковолновой части среднего ИК-диапазона спектра 2–14 мкм. Именно здесь находятся интенсивные изолированные линии и тонкие спектральные структуры поглощения практически всех атмосферных газов, пригодные для проведения измерений. Для контроля тех или иных газов используются с разным успехом все известные разновидности лазеров рассматриваемого диапазона спектра, но на практике их использование сдерживается отсутствием мощных и надежных узкополосных и перестраиваемых по частоте во всем диапазоне лазеров. Дистанционные измерения требуют энергии импульсов излучения вплоть до уровня долей и единиц, а то и десятков джоулей, если при регистрации сигналов обратного аэрозольного рассеяния переход осуществляется из коротковолновой части средней ИК-области в область 10 мкм и далее.

Одним из самых перспективных путей решения проблемы является применение такого традиционного и результативного способа генерации излучения новых спектральных диапазонов, как параметрическое преобразование частоты хорошо отработанных в техническом плане лазеров методами нелинейной кристаллооптики. Из целого ряда необходимых достоинств следует выделить возможность перекрытия спектром преобразованного по частоте монохроматического излучения больших спектральных участков, а то и целых диапазонов спектра. Вместе с тем физические свойства известных с начала 1960–1970-х гг. нелинейных кристаллов (НК) среднего ИК-диапазона: Te , CdGeAs_2 , ZnGeP_2 , Tl_3AsSe_3 , AgGaSe_2 , GaSe и CdSe , оказались недоопределенными прежде всего в силу незавершенности ростовых технологий. Как следствие, оказались экспериментально неисследованными и многие типы ППЧ на основе этих кристаллов. Дан-

ные обстоятельства остро поставили в конце 70-х гг. вопрос о проведении самостоятельных исследований и разработке ППЧ среднего ИК-диапазона как источников излучения для лидаров-газоанализаторов.

Ниже обсуждаются результаты 25-летних совместных исследований Института оптического мониторинга (бывшего СКБ НП «Оптика», а затем КТИ «Оптика») СО РАН, Института оптики атмосферы СО РАН и Сибирского физико-технического института (СФТИ) при ТГУ по изучению и разработке параметрических преобразователей частоты среднего ИК-диапазона, а также лидаров-газоанализаторов с их использованием. Представлены некоторые результаты измерений газового состава атмосферы на преобразованных частотах. И наконец, приводятся результаты исследований в ИОМ СО РАН свойств малоизученных, легированных и новых нелинейных смешанных кристаллов, способных увеличить эффективность и надежность преобразователей частоты среднего ИК-диапазона, а также создать источник излучения диапазона 0,2–14 мкм для универсальных газоаэрозольных лидаров, в том числе на основе Nd:YAG-лазеров.

1. Методика оценок эффективности параметрических преобразователей частоты

На примере генерации второй гармоники (ГВГ) покажем, как осуществлялись оценки эффективности ППЧ. В известную систему «укороченных» уравнений для комплексных амплитуд A_1 и A_2 волны накачки и второй гармоники соответственно [2, 3], с целью учета эффектов теплового самовоздействия пучков, были введены выражения, определяющие тепловые эффекты, а сама система дополнена двумерным уравнением теплопроводности. В итоге система уравнений для расчетов эффективности ГВГ приняла следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial z} - \frac{1}{2ik_1} \left(\frac{\partial^2 A_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_1}{\partial y^2} \right) + \beta_1 \frac{\partial A_1}{\partial x} + \delta_1 A_1 + i\gamma_1 T A_1 &= \\ &= -i\sigma_1 A_1^* A_2 \exp(-i\Delta kz), \\ \frac{\partial A_2}{\partial z} - \frac{1}{2ik_2} \left(\frac{\partial^2 A_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_2}{\partial y^2} \right) + \beta_2 \frac{\partial A_2}{\partial x} + \delta_2 A_2 + i\gamma_2 T A_2 &= \\ &= -i\sigma_2 A_1^2 \exp(-i\Delta kz), \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \chi \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \frac{cn}{4\pi\rho C_p} (\delta_1 |A_1|^2 + \delta_2 |A_2|^2), \end{aligned}$$

где k_1 и k_2 – волновые числа волн накачки и ВГ; $\Delta k = k_1 - 2k_2$ – волновая расстройка; $\beta_{1,2}$, $d_{1,2\text{eff}}$, $\delta_{1,2}$, $\sigma_{1,2} = 4\pi k_{1,2} d_{1,2\text{eff}} / n^2(\omega, 2\omega)$ – углы сноса, эффективные нелинейные восприимчивости, коэффициенты линейных оптических потерь и нелинейной связи соответственно; T – превышение температуры кристалла над внешней; $\gamma_{1,2} = k_{1,2} \frac{\partial n_2}{\partial T}$ – коэффициент, учитывающий тепловое самовоздействие; $\chi = \kappa / (\rho C_p)$ –

коэффициент температуропроводности, κ – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность и C_p – удельная теплоемкость кристалла.

Численное моделирование проводилось с учетом начальных и краевых условий для двух режимов накачки: моноимпульсного и импульсно-периодического в предположении прямоугольной и гауссовой временной формы импульсов излучения и распределения интенсивности в поперечном сечении пучка без учета и с учетом процессов установления температурного поля в кристалле. Для решения системы был использован численный алгоритм быстрого преобразования Фурье, что существенно экономит время счета по сравнению с альтернативными конечно-разностными методами [4].

Из результатов оценок следует, что реально, при ГВГ одиночных импульсов, кристаллы ZnGeP_2 длиной менее 2 см уступают лишь CdGeAs_2 . Многосантиметровые нелинейные кристаллы других типов превосходят их максимум в 1,8 раза. При работе в частотном режиме достигаются следующие максимальные эффективности: в 2-см ZnGeP_2 – 57% (16 Вт средней мощности ВГ), при энергии импульсов 60 мДж, частоте следования 300 Гц, длительности импульсов 100 нс и длине волны 9,3 мкм. При тех же условиях в 9-см кристаллах – 42% (22 Вт) для AgGaSe_2 и 56% (22 Вт) для Tl_3AsSe_3 .

Отметим, что криогенный режим работы CdGeAs_2 неизменно приводит к дополнительным неучтенным здесь потерям. Определенные температурные зависимости условий синхронизма и сделанные оценки изменений условий синхронизма при ППЧ мощного излучения позволили оптимизировать эффективность ППЧ путем выбора оптимальной температуры кристалла и направления излучения накачки [9]. Оригинальные оценки заложили базу для проведения экспериментальных исследований.

2. Некоторые экспериментальные результаты

В прикладной нелинейной оптике среднего ИК-диапазона наиболее интересная ситуация сложилась с одним из самых привлекательных на сегодняшний день кристаллом среднего ИК-диапазона – ZnGeP_2 . Первое упоминание о синтезе соединения ZnGeP_2 в ЛФТИ относится к 1963 г. [5]. Полученные в 1969 г. образцы кристаллов позволили провести исследование их оптических свойств, а уже в 1971 г. исследовать возможности применения в нелинейной оптике [6]. Оказалось, что ZnGeP_2 обладает третьим по величине значением коэффициента качества $M = d^2 / n_1 n_2 n_3$ (пропорционален потенциальной эффективности ППЧ, здесь d – коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка, а $n_{1,2,3}$ – значения показателей преломления для взаимодействующих волн). Однако среди тех нелинейных кристаллов, которые прозрачны и в среднем, и в ближнем ИК-диапазонах, – он первый по этому параметру.

С другой стороны, особенности спектра прозрачности (коэффициент оптических потерь $\delta = 0,3 \pm 0,9 \text{ см}^{-1}$ в области 9–11 мкм и значения δ от 10–20 до 50 см^{-1}

и выше в диапазоне так называемого коротковолнового «плеча» поглощения 0,7–2,5 мкм), тепловые свойства и дисперсионные зависимости кристалла ZnGeP₂ говорили о его непригодности для разработки ППЧ вообще и излучения СО₂-лазеров в частности. В подтверждение этого первые два эксперимента показали чрезвычайно низкие эффективности реализованных ППЧ: для генератора субмиллиметрового излучения путем генерации разностной частоты различных пар линий излучения СО₂-лазеров и ап-конверсии излучения этого же лазера [7]. На два десятилетия ZnGeP₂ оказался вне поля зрения зарубежных исследователей [7] и лишь однажды был упомянут у отечественных [8], опять показав невысокие тепловые свойства и низкую лучевую стойкость.

Лишь завершение в 1979 г. работ по передаче технологии производства ZnGeP₂ из ЛФТИ в СФТИ, а впоследствии в Объединенный институт оптики атмосферы (в составе ИОА СО РАН и СКБ НП «Оптика» СО РАН) позволило провести многолетние комплексные исследования, результаты которых оказались обнадеживающими для создания ППЧ на их основе [9–11]. Одновременно было освоено производство нелинейных кристаллов GaSe и некоторых других, а также расширены комплексные исследования оптических свойств целого ряда новых нелинейных кристаллов.

Их основные результаты следующие. Впервые было показано, что кристаллы ZnGeP₂ имеют максимально высокую лучевую стойкость среди кристаллов среднего ИК-диапазона, нелинейно возрастающую с уменьшением длительности импульсов излучения на длинах волн СО₂-лазеров. Предложенный метод хи-

мико-динамической полировки увеличил ее еще на 10–20%. Измеренная теплопроводность 0,36 Вт/(см·К) оказалась превосходящей теплопроводность других кристаллов в 2,2 раза (GaSe), и от 33 (AgGaSe₂) до 180 (Te) раз, а теплоемкость в 1,3 (GaSe) – 5,3 (CdSe) раза. Выяснилось, что, уступая CdGeAs₂ по коэффициенту качества в 9,3 раза, но превосходя его по теплопроводности в 5,4 и теплоемкости в 1,4 раза, ZnGeP₂ является конкурентоспособным при ППЧ всех типов СО₂-лазеров. В пределах окна максимальной прозрачности ZnGeP₂ превосходил все известные на момент проведения исследований нелинейные кристаллы. Эффективность ППЧ Nd:YAG и гольмиевого лазера ограничивается коротковолновым «плечом» поглощения. Впервые обнаруженный здесь эффект оптической анизотропии поглощения показал, что известные оценки по ППЧ излучения этого диапазона сильно занижены. Оценки были выполнены для неполяризованного излучения, в то время как оптические потери для *e*-волны (самая высокочастотная волна при взаимодействии в положительном кристалле именно *e*-волна) оказались, по крайней мере, в 3–8 раз ниже потерь *o*-волны.

Первые результаты по генерации второй гармоники [12] показали чрезвычайно высокую для своего времени почти 10%-ю эффективность и потребовали одновременной перепроверки результатов эксперимента. К 1988 г. было завершено исследование ППЧ практически всех известных типов и разновидностей лазеров рассматриваемого диапазона. Результаты исследований ГВГ сведены в табл. 1, а прочих преобразователей частоты – в табл. 2.

Таблица 1

Эффективность реализованных генераторов второй гармоники

Кристалл	Лазер накачки	Параметры излучения накачки			Внешняя (внутренняя) эффективность η , %
		λ , мкм	I , Вт/см ²	τ , с	
ZnGeP ₂	Непер. СО ₂	9,2–10,8	2·10 ⁵	–	10 ⁻²
	Q-модулир. СО ₂	9,2–10,8	(0,5–1,0)·10 ⁵	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	5
	Q-модулир. СО ₂	4,3-мкм полоса	Нет данных	(1,5–3,3)·10 ⁻⁷	8,4 (10,1)
	Q-модулир. СО ₂ :Xe	9,55	0,5·10 ⁶	10 ⁻⁷	6,8
	Мини-ТЕА СО ₂	9,2–10,8	5·10 ⁷	4,5·10 ⁻⁸	6*; $\bar{P} = 0,22$ Вт
	ТЕА СО ₂	9,2–10,8	6·10 ⁷	(1,7–2)·10 ⁻⁷	9,3*
	ВГ ТЕА СО ₂	4,65	3,5·10 ⁷	10 ⁻⁷	6,8
	–“–	9,63	6·10 ⁷	5·10 ⁻⁸	30
	ТЕА СО ₂ высокого давления	9,17–9,7 и 10,15–10,8	8·10 ⁷	(4–5)·10 ⁻⁵	0,9*
	ТЕА на смеси СО ₂ :СО	9,2–10,8	Нет данных	(0,5–10)·10 ⁻⁶	0,1*
		5,3–6,1		(4–5)·10 ⁻⁵	0,1*
	Наносек. гibr. СО ₂	9,28	10 ⁹	2·10 ⁻⁹	49 (83,5)
	–“–	10-мкм полоса	10 ⁹	2·10 ⁻⁹	17
	ВГ наносек. гibr. СО ₂	4,64	0,3·10 ⁹	~ 2·10 ⁻⁹	14 (22)
Непер. СО	5,3–6,1	2,5·10 ⁵	–	0,5	
Q-модулир. СО	5,3–6,1	Нет данных	4,5·10 ⁻⁵	3,1	
DF	3,6–4,0	3·10 ⁷	1,5·10 ⁻⁷	6,2 (11,8)	
Te	ТЕА СО ₂	9,3	3,5·10 ⁷	10 ⁻⁷	0,47 (3,4)
CdGeAs ₂	Непер. СО ₂	10,6	1,5·10 ³	–	0,17
	ТЕА СО ₂	9,2–10,8	2·10 ⁷	2,0·10 ⁻⁷	0,3
	Импульсн. NH ₃	11,7	3·10 ⁷	1,5·10 ⁻⁷	2 (5,2)
	Наносек. СО ₂	9,28	10 ⁹	2·10 ⁻⁹	3,1

Кристалл	Лазер накачки	Параметры излучения накачки			Внешняя (внутренняя) эффективность η , %
		λ , мкм	I , Вт/см ²	τ , с	
Tl ₃ AsSe ₃	Q-модулир. CO ₂	10,6	2·10 ⁶ –2·10 ⁷	10 ⁻² –10 ⁻³	2,1·(10 ⁻³ –10 ⁻²)
	TEA CO ₂	9,3	3,5·10 ⁷	1,5·10 ⁻⁷	2,3
AgGa _x In _{1-x} Se ₂	Импульсн. CO ₂ :Xe	9,55	0,5·10 ⁶	10 ⁻⁷	10,9
	TEA CO ₂	9,28–9,64	Нет данных	Нет данных	3,7
AgGaSe ₂	Непрер. CO ₂	9,28–9,66	Нет данных	–	Факт ГВГ
	Импульсн. CO ₂ :Xe	9,55	0,5·10 ⁶	10 ⁻⁷	4,1
	TEA CO ₂	9,64	3·10 ⁷	5·10 ⁻⁷	1,5
GaSe	Импульсн. CO ₂ :Xe	9,55	0,5·10 ⁶	10 ⁻⁷	0,2
	TEA CO ₂	9,3	3·10 ⁷	5·10 ⁻⁷	0,35

Примечания: непрер. – непрерывный; Q-модулир. – лазер с модуляцией добротности; наносек. гибр. – гибридный лазер с импульсами наносекундной длительности; * эффективность преобразования по энергии; \bar{P} – средняя мощность ВГ.

Таблица 2

Реализованные генераторы комбинационных частот, высших гармоник и параметрической люминесценции

Тип ППЧ	Лазер накачки	Параметры излучения накачки			Внешняя (внутренняя) эффективность η , %
		λ , мкм	I , Вт/см ²	τ , с	
ГЧ в ZnGeP ₂	Непрер. CO и CO ₂	5,3–6,1 и 9,2–10,8	2·10 ⁵	–	0,25 мВт,
	Q-модулир. CO ₂	4,3;10,4 (вторая секв. полоса)	Нет данных	(1,5–3)·10 ⁻⁷ и 6·10 ⁻⁷	4 Вт пик (20% от 4,3 мкм)
	Комбинир. на смеси CO:CO ₂	5,3–6,1 и 9,2–10,8	10 ⁷	5·10 ⁻⁵	10 ⁻² от изл. СО мол.
Ап-конверсия в ZnGeP ₂	Q-модулир. Nd:YAG +	1,064	3·10 ⁵	5·10 ⁻⁶	2
	Q-модулир. CO ₂	10,51	8·10 ⁵	5·10 ⁻⁶	
ГЧ в CdGeAs ₂	TEA CO ₂ и NH ₃	9,2 и 11,7	3·10 ⁷	1,7·10 ⁻⁷ и 1,5·10 ⁻⁷	Факт генерации
ГЧ в CdSe	Er ³⁺ :CaF ₂	2,76;	8·10 ⁶ ; 8·10 ⁶	3·10 ⁻⁸	≤ 12
	Er ³⁺ :YAG и непрер. CO ₂	2,94 и 10,6	и 3·10 ²	3·10 ⁻⁸	–
ГРЧ в ZnGeP ₂	Er ³⁺ :CaF ₂	2,76;	8·10 ⁶	3·10 ⁻⁸ ;	
	Er ³⁺ :YAG	2,94 и	8·10 ⁶	3·10 ⁻⁸	3
	и непрер. CO ₂ 2-частотный TEA CO ₂	10,6 и 9,2–10,8	3·10 ² и 5·10 ⁶	– и 10 ⁻⁷	≈ 2 Вт пик, $\Delta\lambda = 0,15$ мкм
Каскад. ГЧГ в ZnGeP ₂	Гибр. CO ₂	9,28	10 ⁹	2·10 ⁻⁹	1,5
	TEA CO ₂	9,2–10,5	и 6·10 ⁷ –0,3·10 ⁹ (1,7–2,0)·10 ⁻⁷		1
ПЛ в ZnGeP ₂	Er ³⁺ :YSGG	2,79	10 ¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 (температурная перестройка)
ПГС в CdSe	Er ³⁺ :CaF ₂ + 1 каск. усил.	2,76	≤10 ⁷	3·10 ⁻⁸	≤ 10
ПГС в CdSe	Dy ²⁺ :CaF ₂ + 2 каск. усил.	2,36	≤10 ⁷	3·10 ⁻⁸	≤ 10

Примечание. ГЧ – генератор суммарной частоты; ГРЧ – генератор разностной частоты; ГЧГ – генератор четвертой гармоники; ПЛ – параметрическая люминесценция.

Особо отметим ППЧ импульсно-периодического CO₂-лазера с модуляцией добротности, работающего в основных, вторых секвенционных и 4,3-мкм полосах излучения [13, 14]. Генерацией гармоник и смешением линий излучения всех полос излучения был создан источник когерентного излучения диапазона 2,15–11,0 мкм с плотностью отдельных линий излучения до 10⁻³ см⁻¹.

При использовании в лидарах-газоанализаторах в условиях приземной атмосферы такой источник излучения, имея ширину линий излучения не более 2·10⁻³ см⁻¹, обладает теми же возможностями, что и плавно перестраиваемый по частоте лазер. Большинст-

во преобразований частоты выполнено с высокими, для неадаптированных к задачам нелинейной оптики лазеров, или рекордными эффективностями. Экспериментально продемонстрирована 80%-я эффективность удвоения 2 нс импульсов [15], что в течение 13 последних лет является абсолютным рекордом эффективности ППЧ среднего ИК-диапазона. Совместные успехи ИОА и ИОМ СО РАН (тогда СКБ НП «Оптика») в исследовании ППЧ позволили разработать и выпустить первый универсальный действующий макет и первую в мире пилотную серию ППЧ среднего ИК-диапазона, приступить к разработке лидаров дифференциального поглощения в ИОА СО РАН с их использованием.

3. Применения в лидарах-газоанализаторах

Первая известная нам лидарная система дифференциального поглощения, работающая в среднем ИК-диапазоне, была создана и испытана в 1977–1978 гг. [16]. В качестве источника излучения был использован ПГС на CdSe с накачкой $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ (2,96 мкм) и криогенным $\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$ (2,36 мкм) лазерами с двумя каскадами усиления каждый, работающий в диапазонах 2,8–4,2 и 7,5–13,7 мкм. Чрезвычайно низкий ресурс работы ПГС, обычно не выше нескольких сот импульсов излучения, обусловленный близостью порогов разрушения кристалла и порога генерации, собственно, и стимулировал приведенные в данной работе исследования. Следующая система, на основе двух CO_2 -лазеров с разработанными ППЧ из ZnGeP_2 , была смонтирована в автофургоне и прошла успешные полевые испытания в 1984–1985 гг. в СССР и НРБ [17].

Она представляет собой трассовый измеритель, работающий по зеркальному отражателю. В дополнение к измерениям концентрации C_2H_4 , паров H_2O , NH_3 и O_3 на длинах волн основного излучения в масштабе реального времени, были проведены и измерения концентрации CO на длинах волн ВГ с чувствительностью, достаточной для контроля фонового содержания с точностью до единиц ppb. С помощью подобного измерителя были определены секундный, минутный, часовой и суточный ходы изменения концентрации CO. Измерения проведены на ВГ линии 9R(18), совпадающей с линией поглощения P(2) основной полосы CO, и линии 9R(20), лежащей вне ее.

Позднее измерения, проведенные в различных условиях, в том числе в высокогорной и сельской местности, позволили продлить время циклов измерений до недель и месяцев [18]. Измерения концентраций NO на длинах волн второй гармоники и N_2O на суммарной частоте линий 9R(40) и 9R(18) двух CO_2 -лазеров (в последнем случае при длине измерительной трассы 2 км с точностью 15 ppb) проведены несколько позднее [19]. Возможность измерения содержания CO_2 и NO_2 продемонстрирована в лабораторных условиях.

Следующая модернизация трассового измерителя уже содержала три перестраиваемых лазера, два CO_2 и CO, с набором ППЧ [20]. При измерениях было показано, что длина трассы 20 м достаточна для контроля фонового содержания CO в атмосфере в силу его высокого содержания и большого коэффициента поглощения $29,7 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Это позволило произвести измерения CO с использованием маломощного CO_2 -лазера с модуляцией добротности (пиковая мощность излучения 1–3 кВт) и ВГ с эффективностью до 5% с использованием топографических целей в качестве отражателей. При их удалении до 500 м и применении фотодиодов InSb реализуемое отношение сигнал-шум достигло 100 [21].

Освоение технологии работы по удаленным объектам создало предпосылки для разработки лидаров

на основе мощных ТЕА CO_2 -лазеров, работающих в режиме регистрации сигналов обратного рассеяния от аэрозолей атмосферы. Другим стимулирующим фактором в их создании являлось увеличение потенциала лидарных систем вследствие возрастающей чувствительности детекторов при ППЧ CO_2 -лазеров в коротковолновую область спектра. Действительно, потери энергии даже при относительно малой эффективности ГВГ порядка 10–20% практически компенсируются ростом чувствительности детекторов 5-мкм диапазона на основе InSb. В созданный в 1993–1996 гг. лидарный комплекс вошел двухрежимный лидар (работающий как в режиме регистрации сигналов обратного аэрозольного рассеяния, так и по топографическим объектам), а также модернизированный вариант трассового газоанализатора. Обе составные части комплекса снабжены ППЧ.

Дальность действия лидара при работе по топографическим целям достигает 10–15 км, а в режиме регистрации сигналов обратного рассеяния – 5 км. В первом случае при работе по целям, удаленным на расстояние 3 км, получено отношение сигнал/шум до 10000 за одну пару выстрелов. Во втором случае получены двухмерные карты пространственного распределения C_2H_4 [22]. Комплекс прошел успешные полевые испытания в Республике Корея.

Опыт работы с лидарами-газоанализаторами показал, что для дальнейшего увеличения их потенциала представляют интерес детальное изучение свойств малоисследованных кристаллов и модернизация свойств известных и новых нелинейных кристаллов.

4. Новые перспективные нелинейные кристаллы

Кристаллы LiInS_2

Несмотря на широкий спектр прозрачности, охватывающий видимый, ближний и средний ИК-диапазоны, довольно высокую нелинейную восприимчивость и приемлемое двулучепреломление, полупроводниковые нелинейные кристаллы LiInS_2 исследованы слабо. Уступая оксидным кристаллам видимого и ближнего ИК-диапазонов по лучевой стойкости, а многим кристаллам среднего ИК-диапазона по величине коэффициента нелинейной восприимчивости, они не могут претендовать на лидирующее положение в каком-либо участке спектра. Технологические успехи последнего времени стимулировали проведение исследований по физическим свойствам и возможностям использования LiInS_2 в создании элементной базы лидаров [23].

Измеренная область прозрачности неокрашенного 3,6-мм образца по уровню 0,1 лежит в пределах 0,4–12,5 мкм. Дисперсионные свойства дают принципиальную возможность запуска ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой Nd:YAG-лазерами, а также лазерами на парах меди и красителях. Впервые показано, что условия фазового синхронизма *fsf*- и *sff*-типов выполняются в плоскости *xу* для различных ППЧ

(ГВГ, суммарных и разностных частот) фемтосекундных импульсов в широком диапазоне длин волн – 1,2–11,5 мкм. Отметим, что на сегодняшний день кристаллы LiInS_2 являются единственными пригодными для ГВГ фемтосекундных лазеров 3-мкм диапазона. Нелинейная восприимчивость оказалась ниже известных значений на величину до 80% [23]. Лучевая стойкость определялась для 36-нс импульсов ТЕА CO_2 -лазера. Порог разрушения составил 180 МВт/см². Относительно невысокие нелинейные свойства этих кристаллов, в отличие от известных данных, видимо, существенно ограничат их использование в лидарных системах.

Кристаллы HgGa_2S_4

Прогресс в технологии выращивания другого малоисследованного кристалла, HgGa_2S_4 , [24] позволил изучать в деталях оптические свойства двух фаз (желтой и оранжевой) кристалла относительно высокого оптического качества и провести эксперимент по ГВГ ТЕА CO_2 -лазеров. Коротковолновая граница его спектра прозрачности лежит по нулевому уровню в районе 490 нм для желтой фазы и 507,5 нм – для оранжевой. Длинноволновые границы обеих фаз не различались и находились на длине волны в районе 15,5–16,0 мкм по тому уровню. Следует особо отметить, что на длинах волн 9-мкм полосы излучения CO_2 -лазера и его ВГ потери, обусловленные фоновым поглощением, сравнимы и меньше в отдельных участках соответствующих потерь в ZnGeP_2 и LiInS_2 .

Анализ условий синхронизма показал возможность генерации второй гармоники 9-мкм полосы CO_2 -лазера, запуск ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой Nd:YAG, Ti:Al₂O₃-лазерами и лазером на парах меди. Экспериментально исследована ГВГ I типа для линии излучения ТЕА CO_2 -лазера с длиной волны 9,55 мкм. Расчетные и экспериментальные углы хорошо совпали для оранжевой фазы кристалла и были несколько ниже ожидаемых значений для желтой фазы. Оценки потенциальной эффективности показали превосходство HgGa_2S_4 по эффективности ГВГ излучения Ho:ILF и 9-мкм полосы CO_2 -лазера при одинаковой интенсивности накачки перед известными кристаллами.

Установленные физические свойства указывают, что в соревновании с ZnGeP_2 по эффективности целого ряда других типов ППЧ определяющим фактором является соотношение их лучевой стойкости. Проведенные с особой тщательностью сравнительные измерения лучевой стойкости к излучению ТЕА CO_2 -лазера для этих и, заодно, десяти других НК дали следующий результат. HgGa_2S_4 (оранжевая и желтая фазы) по отношению к ZnGeP_2 имеет соответственно в 2,1 и 2,2 раза большую лучевую стойкость. Это превышение является характерным для малоисследованных и новых смешанных НК, прозрачных в видимом и среднем ИК-диапазонах. Более чем 5-кратное преимущество HgGa_2S_4 по этому параметру, прямо пропорциональному эффективности ГВГ, в сравнении с

ZnGeP_2 наглядно подчеркивает его перспективность для нелинейной оптики среднего ИК-диапазона. Показано, что этот НК является самым потенциально эффективным из известных на сегодня и для запуска ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой Nd:YAG-лазером. Преимущество в ГВГ 9-мкм полосы излучения CO_2 -лазеров достигает 5,5-кратной величины.

Кристаллы GaSe и GaSe:In

Чрезвычайно широкий диапазон прозрачности 0,65–19,0 мкм, очень большое двулучепреломление $B = 0,375$ и относительно высокая нелинейная восприимчивость d_{22} , лежащая, по данным различных авторов, в пределах от 23 до 54,4 и даже 75 пм/В [25], позволяют реализовать в кристаллах GaSe высокоэффективные ППЧ всех известных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов. В значительной степени созданию таких ППЧ способствуют и высокая, равная 0,162 Вт/(см·град), теплопроводность в плоскости слоев, простая технология выращивания и низкая цена. Особо следует отметить возможность создания ППЧ таких распространенных лазеров, как Nd:YAG, в том числе и запуск ПГС на их основе. Тем не менее эти кристаллы не получили широкого применения в прикладных устройствах из-за наличия существенного недостатка – слоистости. Она обусловила ярко выраженную анизотропию механических и тепловых свойств, сделала практически невозможной механическую обработку рабочих поверхностей и изготовление оптических элементов произвольной ориентации.

По этой причине проведенные экспериментальные исследования во многих случаях показали невысокие результаты в ГВГ CO_2 -лазеров, параметрической суперлюминесценции и ПГС, хотя и позволили перекрыть спектром генерации максимально широкий диапазон спектра 3,3–19,0 мкм [26]. В значительной степени ситуацию прояснили работа [25] и последующие наши исследования [27]. Высокая природная нелинейность этих кристаллов ($d_{22} = 70$ пм/В) оказалась замаскированной плохой спайностью слоев. Проведенное легирование In (0,3–1,0%) позволило радикально изменить все свойства. Микротвердость возросла на порядок, что позволило вести обработку, в том числе и полировку кристаллов GaSe, обычными методами. Восьмикратное различие теплопроводности GaSe в плоскости слоев и перпендикулярно им уменьшилось почти в четыре раза. Это означает, что легированные кристаллы могут стать одними из лучших для многих типов ППЧ среднего ИК-диапазона, превзойдя ZnGeP_2 .

Кристаллы $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$

Эффективность НК в ППЧ лазерного излучения в существенной степени зависит от условий фазосогласования взаимодействующих волн. Как правило, углы синхронизма отличны от оптимального и некритичного 90°-го направления. Первый факт снижает d_{eff} . Второй приводит к сносу взаимодействующих излучений из-за наличия двулучепреломления, ограничивает

максимальную длину используемых кристаллов и дает дополнительное снижение эффективности. В качестве альтернативы известным НК впервые были экспериментально исследованы ППЧ в смешанных кристаллах $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$, представляющих твердый раствор $\text{AgGaSe}_2:\text{AgInSe}_2$ [28]. Определенные для различных значений отношения и дисперсионные зависимости и коэффициенты Сельмейера позволяют подобрать содержания In, обеспечивающее выполнение условий не критичного 90° -го фазового синхронизма для ГВГ всего спектра излучения CO_2 -лазеров или других ППЧ. Преимущество смешанного кристалла $\text{AgGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ по отношению к ZnGeP_2 и AgGaSe_2 оказалось равным 10,9:4,1:6,8% в неплохом соответствии с ожидаемыми результатами. Этот результат подтверждает перспективность данного смешанного кристалла, а также необходимость поиска новых смешанных кристаллов.

Смешанные нелинейные кристаллы AgGaGeS_4 (твердый раствор $\text{AgGaS}_2:\text{GeS}_2$) и $\text{Cd}_{(0,4)}\text{Hg}_{(0,6)}\text{Ga}_2\text{S}_4$ ($\text{HgGa}_2\text{S}_4:\text{CdGa}_2\text{S}_4$)

Эти кристаллы [29] попадают в небольшое число кристаллов, прозрачных и в среднем ИК-диапазоне, и на длинах волн 1 мкм и менее. Коротковолновая граница спектра прозрачности образца AgGaGeS_4 размером $10 \times 15 \times 2,1$ мм находится в районе 440 нм, а длинноволновая – в районе 14 мкм [30]. На длинах волн 9-мкм полосы CO_2 -лазера оптические потери несколько ниже, чем у ZnGeP_2 и LiInS_2 . Найдено, что условия фазосогласования выполняются для $e \rightarrow oo$ взаимодействий в плоскости XZ с $d_{\text{eff}} = d_{32} \sin \theta$ и YZ с $d_{\text{eff}} = d_{31} \sin \theta$, а также для $o \rightarrow ee$ взаимодействий в плоскости XY с $d_{\text{eff}} = d_{31} \sin^2 \varphi + d_{32} \cos^2 \varphi$, где $d_{32} = 8$, а $d_{31} = 12$ пм/В соответственно; θ , φ – углы сферической системы координат, оси которой привязаны к осям ортогональной кристаллооптической системы координат. Величины этих коэффициентов значительно ниже, чем у ZnGeP_2 , однако по лучевой стойкости кристалл LiInS_2 в 1,7 раза превосходит ZnGeP_2 . При сравнении эффективностей ГВГ CO_2 -лазера AgGaGeS_4 оказался в выигрыше в 1,4 раза – сказались низкие значения показателей преломления и близость углов синхронизма к оптимальному 90° -му.

Таким образом, определенные линейные и нелинейные свойства показали, что за счет введения GeS_2 в кристаллы AgGaS_2 увеличивается диапазон прозрачности, двулучепреломление и лучевая стойкость. Двулучепреломление становится достаточным для достижения фазового согласования при запуске ПГС диапазона 1,1–11,5 мкм с накачкой Nd:YAG-лазером и 4,0–11,5 мкм с накачкой лазером на парах меди.

Спектр прозрачности смешанного $6,5 \times 8 \times 2,1$ -мм кристалла $\text{Hg}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}\text{Ga}_2\text{S}_4$ точечной группы симметрии $42m$ мало отличается от спектра HgGa_2S_4 по возможностям реализации ППЧ различного типа [28]. Лучевая стойкость к импульсам CO_2 -лазера в 1,9 раза превысила лучевую стойкость ZnGeP_2 . Определенные

параметры и характеристики этого смешанного кристалла позволяют сделать вывод о его чрезвычайной привлекательности в освоении среднего ИК-диапазона путем преобразования частоты Nd:YAG и других лазеров ближнего ИК- и видимого диапазонов спектра.

Заключение

В результате проделанной работы в 1976–1978 гг. впервые создан действующий макет лидара дифференциального поглощения среднего ИК-диапазона на основе ПГС с нелинейным кристаллом CdSe и накачкой излучением $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ и $\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$ -лазеров.

На основе результатов исследования физических свойств нелинейных кристаллов среднего ИК-диапазона объединенными усилиями ИОМ и ИОА СО РАН, а также СФТИ при ТГУ были разработаны преобразователи частоты практически всех типов лазеров среднего и ближнего ИК-диапазонов и их разновидностей. Эти преобразователи характеризуются высокими эффективностями, а 80%-я эффективность генератора второй гармоники наносекундного ТЕА CO_2 -лазера является абсолютным рекордом для среднего ИК-диапазона. Продемонстрированное преимущество кристаллов ZnGeP_2 позволило изготовить действующие образцы, а затем и выпустить опытную партию преобразователей частоты среднего ИК-диапазона «Спектр», которые использовались в составе полевых лидаров-газоанализаторов, реализующих самый чувствительный метод оптических измерений – метод дифференциального поглощения. Применение этих преобразователей частоты сняло ограничение на число контролируемых газов атмосферы. Лидары прошли успешные полевые испытания, в том числе и за рубежом.

Дальнейшие исследования оптических линейных и нелинейных, а также физических свойств малоисследованных нелинейных кристаллов LiInS_2 и HgGa_2S_4 , легированных $\text{GaSe}:\text{In}$ и новых смешанных нелинейных кристаллов из семейств $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$, $\text{AgGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ и $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ показали их преимущества по сравнению с известными кристаллами. Дисперсионные свойства обеспечивают преобразование частоты лазеров среднего ИК-диапазона в пределах спектра прозрачности и запуск параметрических генераторов этого диапазона с накачкой излучением Nd:YAG, $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ других лазеров ближнего ИК-, а также видимого диапазонов спектра, включая лазер на парах меди. Лучевая стойкость в 1,5–3 раза превосходит лучевую стойкость известных кристаллов, обеспечивая в сочетании с другими параметрами в 5,5 раза большую эффективность генерации CO_2 -лазеров в HgGa_2S_4 по сравнению с кристаллами ZnGeP_2 . Использование преобразователей частоты Nd:YAG-лазеров на новых нелинейных кристаллах в среднюю ИК-область спектра в сочетании с хорошо отработанными преобразователями частоты этих лазеров в видимую и УФ-область спектра на основе кристаллов LBO, ВВО, КТА, КТР, CLBO делает возможным создание сверхширокополосных источников когерентного излучения диапазона от 0,2 до 14–15 мкм для универсальных

газоаэрозольных лидаров. Установлена возможность использования кристаллов LiInS_2 для преобразования частоты фемтосекундных лазеров диапазона 1,2–11,5 мкм, при этом LiInS_2 является первым известным кристаллом, пригодным для преобразования частоты фемтосекундных лазеров 3-мкм диапазона спектра.

1. Зуев В.Е., Зуев В.В. Лазерный экологический мониторинг атмосферы. М.: ВИНТИ, 1992. 189 с.
2. Dmitriev V.G., Guzadyan G.G., Nikogosyan D.N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. P. 413.
3. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. М.: Радио и связь, 1982. 504 с.
4. Карамзин Ю.Н., Сухоруков А.П., Трофимов В.А. Математическое моделирование в нелинейной оптике. М.: Изд-во МГУ, 1989. 154 с.
5. Горюнова Н.А., Тьщина И.И. Получение и некоторые свойства полупроводниковых соединений CdGeP_2 и ZnGeP_2 // Тезисы доповідей звітно-наукова конференція кафедр інститута. Киев: Изд-во КПИ, 1963. С. 104–107.
6. Boyd G.D., Buehler E., Storz F.G. Linear and nonlinear optical properties of ZnGeP_2 and CdSe // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. № 7. P. 301–303.
7. Shay J.L. and Wernick J.H. Nonlinear optical applications // Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. Oxford: Pergamon Press, 1975. P. 152–174.
8. Андреева Н.П., Андреев С.А., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М., Устинов Н.Д. Параметрическое преобразование излучения ИК-диапазона в цинк-германиевом дифосфиде // Квант. электрон. 1979. Т. 6. № 2. С. 357–359.
9. Андреев Ю.М., Буткевич Л.М., Воеводин В.Г., Войцеховский А.В., Воронков В.П., Вяткин А.П., Елисева А.А., Зуев В.Е., Зуев В.В., Кабанов М.В., Копылова Т.Н., Майер Г.В., Морозов А.Н., Петров А.С., Раводина О.В., Серых А.П., Соколова И.В., Солдаткин Н.П. Элементная база оптико-электронных приборов. Томск: МП «РАСКО», 1992. 294 с.
10. Зуев В.Е., Кабанов М.В., Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Зуев В.В. Эффективные параметрические преобразователи частоты ИК-лазеров и их применение // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 6. С. 1142–1149.
11. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я., Ипполитов И.И., Морозов А.Н., Соснин А.В., Хмельницкий Г.С. Генератор второй гармоники CO_2 -лазера на основе ZnGeP_2 // Спектроскопические методы зондирования атмосферы. Новосибирск: Наука, 1985. С. 113–119.
12. Андреев Ю.М., Бочков Д.С., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Зырянов О.Я. Генерация второй гармоники CO_2 -лазера в кристаллах ZnGeP_2 // Тезисы докл. VII Всес. симпозиума по лазерному и акустическому зондированию атмосферы. Томск: ИОА СО АН СССР, 1982. С. 306–309.
13. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Воеводин В.Г., Зуев В.В., Солодухин А.С., Трушин С.А., Чураков В.В., Шубин С.Ф. Преобразование частот нетрадиционных (4,3 и 10,4 мкм) полос излучения CO_2 -лазера в ZnGeP_2 // Квант. электрон. 1987. Т. 4. № 10. С. 2137–2138.
14. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Зуев В.В., Романовский О.А., Солодухин А.С., Трушин С.А. Нетрадиционные полосы излучения CO_2 -лазера в задачах газоанализа атмосферы // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1. № 2. С. 51–56.
15. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Баранов В.Ю., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Изюмов С.В., Козочкин С.М., Письменный В.Д., Сатов Ю.А., Стрельцов А.П. Эффективная генерация второй гармоники наносекундного импульса CO_2 лазера // Квант. электрон. 1987. Т. 14. № 11. С. 2252–2254.
16. Андреев Ю.М., Карасев М.Е., Костин В.В., Кулевский Л.А., Смирнов В.В., Соснин А.В. Лидар для зондирования атмосферы на основе параметрического генератора света // Тезисы докл. V Всес. симпозиума по лазерному зондированию атмосферы. Томск: ИОА СО АН СССР, 1978. С. 7–11.
17. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Давыдов В.Н., Журавлев В.И., Капитанов В.А., Лезина Т.Д., Стучебров Г.А., Хмельницкий Г.С. Трассовый газоанализатор на основе перестраиваемого CO_2 -лазера с удвоением частоты // Ж. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 47. № 1. С. 15–20.
18. Андреев Ю.М., Васин И.Л., Гейко П.П., Долгий С.И., Зуев В.В., Смирнов С.В., Шубин С.Ф. Зондирование газовых компонент и метеовеличин атмосферы методом дифференциального поглощения и рассеяния в среднем ИК-диапазоне спектра // Результаты комплексных экспериментов «Вертикаль 86» и «Вертикаль 87». Томск: ИОА СО АН СССР, 1989. С. 77–94.
19. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Зуев В.В., Романовский О.А. ИК-параметрические преобразователи частоты в задачах лазерной спектроскопии атмосферы // Оптика атмосфер. 1988. Т. 1. № 3. С. 20–26.
20. Andreev Yu.M., Geiko P.P., Zuev V.V., Zuev V.E., Romanovskii O.A., Shubin S.F. Advances in gas-analysis based on IR molecular lasers // Topical meeting on laser and optical remote sensing: Instrumentation and Techniques. Technic. Digest series. V. 18. Massachusetts, 1987. P. 152–155.
21. Андреев Ю.М., Гейко П.П., Давыдов В.Н., Зуев В.В., Романовский О.А., Шубин С.Ф. Трассовый газоанализатор диапазона 5 мкм, работающий по топографическому отражателю // Оптические свойства земной атмосферы. Томск: СО АН СССР, 1988. С. 132–135.
22. Andreev Yu.M., Geiko P.P., Sherstov I.V. Development and testing of the Lidar Gas Analyzing Complex // Proc. SPIE. 2000. V. 3983. P. 386–394.
23. Андреев Ю.М., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Гречин С.Г. Оптические свойства нелинейного кристалла LiInS_2 // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 7. С. 647–648.
24. Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Панютин В.Л., Пшеничников С.М., Репяхова Т.М., Рычик О.В., Розенсон А.Э., Троценко Н.К., Устинов Н.Д. Выращивание и оптические свойства титгаллата ртути // Квант. электрон. 1979. Т. 6. № 8. С. 1807–1809.
25. Suhre D.R., Singh N.B., Balakrishna V., Fernelius N.C., Hopkins F.K. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Opt. Lett. 1997. V. 22. N 11. P. 775–777.
26. Vodopyanov K.L., Voevodin V.G. 2.8 μm laser pumped type I and II travelling-wave optical parametric generator in GaSe // Opt. Commun. 1995. V. 114. February 1. P. 333–335.
27. Андреев Ю.М., Березная С.А., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Кабанов М.В. GaSe:In – перспективный материал для нелинейной оптики // II Межд. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды». Томск: ИОМ СО РАН, 2000. С. 56–57.
28. Bhar G.C., Das S., Satyanarayan D.V., Datta P.K., Nundy U., Andreev Yu.M. Efficient generation of

- midinfrared radiation in $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ crystal // Opt. Lett. 1995. V. 20. N 20. P. 2057–2059.
29. *Бадиков В.В., Тюлюпа А.Г., Шевырдяева Г.С., Шейна С.Г.* Твердые растворы в системах $\text{AgGaS}_2\text{--GeS}_2$, $\text{AgGaSe}_2\text{--GeSe}_2$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 2. С. 248–252.
30. *Andreev Yu.M., Badikov V.V., Geiko P.P., Geiko L.G., Panyutin V.V., Shevyrdyaeva G.S.* New nonlinear AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_5\text{S}_{12}$, $\text{AgGaGe}_{1.5}\text{Se}_5$, $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$ and HgGa_2S_4 , $\text{Cd}_{0.35}\text{Hg}_{0.65}\text{Ga}_2\text{S}_4$ crystals // Proc. of 5-th Korea–Russia Int. Symp. on Science and Technology, 2001. Tomsk, TPU. P. 290–294.

Yu.M. Andreev, P.P. Geiko. **Nonlinear-optical frequency converter as an element basis for IR lidars.**

Results of investigation and comparative analysis of parameters and characteristics of middle IR parametric frequency converters with known, little distributed LiInS_2 and HgGa_2S_4 , doped GaSe:In , and new mixed nonlinear $\text{AgGa}_{(1-x)}\text{In}_x\text{Se}_2$, AgGaGeS_4 , $\text{Hg}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ crystals are represented. Mobile gas analyses lidars, supplied with designed middle IR parametric frequency converters, as well as the results of gas-pollution monitoring in the real atmosphere under field conditions and at industrial centres are described.