

Ю. М. Андреев, П. П. Гейко, М. В. Кабанов

(Томск)

НОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ПО ЧАСТОТЕ ЛАЗЕРОВ

Представлены результаты исследования физических свойств ряда новых нелинейных кристаллов. Проведен сравнительный анализ параметров преобразователей частоты на их основе. Исследована генерация второй гармоники CO_2 -лазеров, являющаяся впервые реализованным и детально описанным преобразованием частоты в кристаллах HgGa_2S_4 , LiInSe_2 , $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ и $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_x\text{S}_{2(1+x)}$ с эффективностью, достаточной для ее количественного описания. Показано преимущество применения LiInSe_2 и $\text{Ag}_x\text{Ga}_x\text{Ge}_x\text{S}_{2(1+x)}$ для прямого (однокаскадного) преобразования частоты фемтосекундных лазеров в средний ИК-диапазон спектра перед каскадными схемами и прямым преобразованием в LiInS_2 . Рассмотрены возможности применения преобразователей частоты на основе исследованных кристаллов в лидарных системах для анализа состава атмосферы.

Введение. Одним из самых перспективных путей решения проблемы освоения новых спектральных участков является применение такого традиционного и результативного способа генерации когерентного излучения, как параметрическое преобразование частоты (ППЧ) излучения хорошо отработанных в техническом плане лазеров методами нелинейной оптики. Синтезировано большое количество нелинейных кристаллов (НК), которые использовались для эффективного ППЧ лазеров УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов в пределах данных диапазонов и из одного диапазона в другой. Такие ППЧ нашли широкое применение в аэрозольных лидарах и лидарах дифференциального поглощения для дистанционного определения содержания ряда газовых составляющих атмосферы.

Другая ситуация сложилась с освоением диапазона 2,5–14,0 мкм, наиболее перспективного как для контроля практически всех газовых компонент атмосферы методом дифференциального поглощения, так и контроля индустриальных аэрозолей. Спектр излучения существующих лазеров с приемлемыми для лидарных применений энергетическими параметрами перекрывает лишь некоторые участки этого диапазона. Генераторы второй гармоники (ГВГ) и высших гармоник, а также смесители частоты CO_2 -лазеров находятся в стадии освоения коммерческого выпуска. Полностью твердотельные источники излучения с широким диапазоном перестройки частоты, а именно параметрические генераторы света (ПГС) с накачкой твердотельными лазерами ближнего ИК-диапазона, нашли применение лишь в систе-

мах специального назначения и в лабораторных исследованиях. Фемтосекундные источники находятся в начальной стадии разработки, а микрочипные лазеры, пригодные для создания переносных вариантов лидаров, работают лишь в ближнем ИК-диапазоне и оснащаются только генераторами второй гармоники.

Основные трудности на первый взгляд столь разрозненных вариантов преобразования частоты обусловлены недостатками широко используемых нелинейных кристаллов. Эффективные НК среднего ИК-диапазона – Te , CdGeAs_2 , ZnGeP_2 , Tl_3AsSe_3 и AgGaSe_2 – имеют высокие потери на длинах волн излучения CO_2 -лазера или его второй гармоники, а также в спектральном диапазоне работы твердотельных, в том числе фемтосекундных и полупроводниковых, GaAs -лазеров в области 0,7–3,0 мкм. Часть кристаллов обладает также низкими коэффициентами теплопроводности, а GaSe – чрезвычайно слабой механической прочностью. Это исключает или, по крайней мере, в отдельных случаях сильно затрудняет разработку эффективных генераторов гармоник, мощных ПГС, однокаскадных ППЧ фемтосекундных лазеров в средний ИК-диапазон на их основе. В свою очередь, длинноволновая граница спектра прозрачности кристаллов УФ-, видимого и ближнего ИК-диапазонов типа КТР, КТА, ВВО и СВВО, имеющих высокую лучевую стойкость и относительно высокие нелинейные свойства, простирается лишь до 3–5 мкм. Известные кристаллы AgGaS_2 и LiInS_2 , прозрачные в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах, не обеспечивают достаточную эффективность преобразования частоты, поскольку обладают низкими нелинейными свойствами по сравнению с кристаллами первой группы и малой лучевой стойкостью по отношению к кристаллам второй группы. Таким образом, основным фактором, сдерживающим разработку целого ряда перспективных преобразователей частоты, является отсутствие двулучепреломляющих нелинейных кристаллов, прозрачных в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах и обладающих высокими нелинейными, механическими, тепловыми свойствами и лучевой стойкостью. Кроме того, для эффективного ППЧ фемтосекундных импульсов в кристаллах должны выполняться условия группового синхронизма в направлении фазового синхронизма.

В данной работе изложены результаты поиска и исследования физических свойств новых нелинейных кристаллов для преобразования частоты существующих лазеров в пределах среднего ИК-диапазона, а также лазеров видимого и ближнего ИК-диапазонов в средний ИК-диапазон, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, и разработки на их основе преобразователей частоты для лидарных применений. Особое внимание уделено исследованию возможностей создания полностью твердотельных источников излучения на базе Nd:YAG -лазеров, однокаскадных преобразователей частоты фемтосекундных лазеров и низкоинтенсивных микрочипных и полупроводниковых лазеров ближнего ИК-диапазона в средний ИК-диапазон, пригодных для использования в лидарах нового поколения.

1. Новые нелинейные кристаллы. 1.1. *Монокристаллы HgGa_2S_4 .* Отрицательный одноосный кристалл HgGa_2S_4 точечной группы симметрии 4 [1] имеет окраску от желтой до оранжевой, температуру плавления 880 °С, плотность 4,95 г/см³, твердость по Моосу 3,0–3,5 и диапазон прозрачности 0,55–13,0 мкм на 0-уровне в соответствии с данными [2]. Исследования [3] показали различие в спектре прозрачности желтой (см. таблицу) и оранжевой фаз двухфазного образца кристалла толщиной 3,1 мм. В таблице приведены и другие параметры, необходимые для оценки и сравнения потенциаль-

Параметры и потенциальная эффективность нелинейных кристаллов при генерации второй гармоники линии излучения $9R(20)CO_2$ -лазера с длиной волны излучения 9,55 мкм

Кристалл	$\Delta\lambda$, мкм	n	B	d_{ij} , пм/В	θ/φ , град	d_{eff} (тип взаимодействия), пм/В	M_{sh} , (пм/В) ²	M' , %	I_d , отн. ед.	$M'I_d$, %
LiInSe ₂	0,59–13,5	2,241	0,044	$d_{31} = 12,2$	–	$d_{31} \cos^2 \varphi + d_{32} \sin^2 \varphi$ (XY, sff и fsf)	–	–	1,7	–
				$d_{32} = 10,8$	–	$d_{32} \sin \theta$ (YZ, sff и fsf)	–	–	–	–
					30,0	$d_{31} \sin \theta$ (XZ, $0 < V_z$, ssf)	6,1	7,0		11,9
LiInS ₂ (CO-лазер)	0,34–13,2	2,156	0,053	$d_{31} = 6,2$	63,0	$d_{31} \cos^2 \varphi + d_{32} \sin^2 \varphi$ (XY, sff и fsf)	3,1	3,5	1,7	6,0
				$d_{32} = 5,4$	–	$d_{32} \sin \theta$ (YZ, sff и fsf)	–	–	–	–
					40,5	$d_{31} \sin \theta$ (XZ, ssf)	4,0	1,6		2,8
ZnGeP ₂	0,7–12,0	3,10	0,04	$d_{36} = 75,0$	68,6	$d_{36} \sin 2\theta \cdot \cos 2\varphi$ (I)	87,2	100,0	1	100,0
AgGaS ₂	0,47–13,0	2,36	0,053	$d_{36} = 11,7$	58,0	$d_{36} \sin \theta \cdot \sin 2\varphi$ (I)	7,5	8,6	1,3	11,2
HgGa ₂ S ₄	0,49–15,5	2,362	0,045	$d_{36} = 35,2$	72,6	$d_{36} \sin \theta \cdot \sin 2\varphi + d_{31} \sin \theta \cdot \cos 2\varphi$ (I)	95,3	109,0	2,2	240,3
				$d_{31} = 11,7$	–	$d_{31} \sin 2\theta \cdot \sin 2\varphi - d_{36} \sin 2\theta \cdot \cos 2\varphi$ (II)	12,4	13,4		
Hg _{1-x} Cd _x Ga ₂ S ₄ ($x = 0,1$)	0,46–15,0	2,301	0,024	$d_{36} = 34,1$	90	$d_{36} \sin \theta \cdot \sin 2\varphi + d_{31} \sin \theta \cdot \cos 2\varphi$ (I)	106,4	122,0	1,9	232,0
				$d_{31} = 11,3$	–	$d_{31} \sin 2\theta \cdot \sin 2\varphi - d_{36} \sin 2\theta \cdot \cos 2\varphi$ (II)	–	–	–	–
AgGaGe _x S _{2(1+x)} ($x = 1$)	0,45–14,5	2,246	0,057	$d_{31} = 8,0$	–	$d_{32} \cos^2 \varphi + d_{31} \sin^2 \varphi$ (XY, ssf)	–	–	1,6	–
				$d_{32} = 13,0$	61,5	$d_{32} = \sin \theta$ (YZ, ssf)	11,8	13,5	21,6	
					56,5	$d_{31} = \sin \theta$ (XZ, ssf)	3,2	3,7		5,9

Примечания. Здесь $\Delta\lambda$ – диапазон прозрачности по 0-уровню; n – среднее значение показателя преломления на длине волны 9,55 мкм и ее второй гармоники; B – двулучепреломление; d_{ij} и d_{eff} – коэффициенты тензора и эффективная нелинейная восприимчивость соответственно; θ и φ – углы синхронизма; M_{sh} и M' – абсолютное и нормированное значения коэффициента качества; I_d – лучевая стойкость.

ной эффективности ГВГ излучения CO₂-лазера с длиной волны 9,55 мкм в HgGa₂S₄ и остальных исследованных кристаллах, а также в ZnGeP₂ и AgGaS₂ (см. [4]). Кристаллы ZnGeP₂ широко используются для ППЧ в пределах среднего ИК-диапазона, в частности, для ГВГ CO₂-лазера, а также, как и кристаллы AgGaS₂, для ППЧ лазеров ближнего ИК- в средний ИК-диапазон. По 0-уровню диапазон прозрачности оранжевой фазы $\Delta\lambda = 0,51-15,5$ мкм, а по 10-процентному уровню для желтой и оранжевой фаз HgGa₂S₄ $\Delta\lambda = 0,51-13,3$ и $\Delta\lambda = 0,525-13,3$ мкм соответственно. В идентичной для обеих фаз области максимальной прозрачности $\Delta\lambda_{\max} = 0,6-8,0$ мкм коэффициент оптических потерь $\alpha \leq 0,1-0,2$ см⁻¹. На длинах волн 9 мкм полосы CO₂-лазера потери сравнимы с потерями в ZnGeP₂ (0,27-1,0 см⁻¹) и не выше уровня потерь в LiInS₂ (1,1-2,3 см⁻¹). В отличие от данных [4] дисперсионные зависимости HgGa₂S₄ аппроксимированы уравнениями Сельмейера вида $n_{o,e}^2 = A_{o,e} + B_{o,e}\lambda^2/(\lambda^2 - C_{o,e}) - D_{o,e}\lambda^2/(\lambda^2 - E_{o,e})$ с идентичными для обеих фаз коэффициентами: $A_{o,e} = 2,31327$ и $1,9801$, $B_{o,e} = 3,59424$ и $3,71269$, $C_{o,e} = 0,07619$ и $0,06777$, $D_{o,e} = 0,34109$ и $0,32711$, $E_o = E_e = 225$ [5]. Из них следует, что ГВГ возможна в диапазоне 1,9-10,0 мкм, а ПГС практически во всем среднем и ближнем ИК-диапазонах при накачке излучением твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона и их вторых гармоник. В частности, ПГС по I типу трехчастотных взаимодействий с накачкой Nd:YAG-лазером перекрывает диапазон 1,2-14,0 мкм. Приемлемым является и рассогласование групповых скоростей при генерации фемтосекундных импульсов сигнальной волны в диапазоне 4,9-10,0 мкм в оптическом параметрическом усилителе из HgGa₂S₄ с накачкой излучением Cr:forsterite-лазера и инжекцией 1,43-1,68 мкм излучения, полученного каскадным преобразованием частоты этого же лазера в кристаллах LBO. Уширение импульсов сигнальной волны по отношению к импульсам накачки длительностью 175 фс лежит в пределах 10-100 фс/мм [6].

Определенные коэффициенты d_{36} и d_{31} (см. таблицу) близки к последним данным 37 ± 4 и 14 ± 2 пм/В соответственно [3, 5]. В предположении идентичности знаков d_{36} и d_{31} HgGa₂S₄ превосходит по коэффициенту качества кристаллы ZnGeP₂ и AgGaSe₂ для ГВГ гольмиевых и эрбиевых лазеров 2-3 мкм диапазона. Превосходство в ГВГ CO₂-лазера определяется соотношением их лучевой стойкости (см. таблицу). Экспериментально по методике [7] уточнена лучевая стойкость ряда кристаллов: ZnGeP₂ (142), AgGaSe₂ (139), GaSe (121), AgGaS₂ (180), AgGaGeS₄ (230), оранжевой HgGa₂S₄ (294) и желтой HgGa₂S₄ (310) фаз, Hg_{0,65}Cd_{0,35}Ga₂S₄ (271), LiInS₂ (247) и LiInSe₂ (240 мВт/см²). Выявлено, что желтая фаза HgGa₂S₄ имеет более чем 2-кратное преимущество перед ZnGeP₂ по лучевой стойкости и почти 2,5-кратное по эффективности ГВГ.

Экспериментально исследовалась ГВГ мини-ТЕА и ТЕА CO₂-лазеров в двухфазном кристалле HgGa₂S₄ в сравнении с другими кристаллами [3, 5]. Результаты эксперимента показали физическую идентичность обеих фаз кристалла. Различий в эффективностях ГВГ, их спектральных зависимостях и углах синхронизма, которые хорошо согласуются с результатами оценок для желтой фазы, не обнаружено. Различие в цвете фаз HgGa₂S₄ объяснено наличием точечных дефектов. Внешняя эффективность ГВГ линии 9P(20) на $\lambda = 9,55$ мкм составила $6,9 \pm 0,7$ % по мощности и $4,7 \pm 0,4$ % по энергии при интенсивности накачки $13,2 \pm 0,6$ МВт/см², составляющей всего лишь 4 %

от порога разрушения для исключения влияния тепловых процессов на результаты измерений. Эффективность преобразования в 3 раза превосходит эффективность ГВГ в $ZnGeP_2$ и в 5,5 раза в $AgGaSe_2$ (рис. 1). Это дает шанс на создание других эффективных ППЧ в пределах среднего ИК-диапазона на основе кристаллов $HgGa_2S_4$, в том числе ППЧ микроchipных лазеров среднего ИК-диапазона в виде генераторов разностной частоты микроchipных Nd:YAG- и полупроводниковых GaAs-лазеров.

1.2. *Монокристаллы GaSe:In.* Монокристаллы GaSe, благодаря широкому диапазону прозрачности 0,62–20,0 мкм [4], позволили перекрыть спектром преобразованного по частоте излучения чрезвычайно широкий диапазон 2,3–18,0 [8], 3,3–19,0 [9] и 4–20 мкм [10], однако имеют чрезвычайно низкое оптическое качество и лучевую прочность и поэтому не используются в прикладных устройствах. Традиционные методы послеростовой обработки: термический отжиг, облучение лазерным и γ -излучениями, ультразвуком и потоком электронов – позволяют радикально уменьшить оптические потери кристаллов среднего ИК-диапазона вблизи коротковолновой границы прозрачности. Показано, что на стадии технологических процессов выращивания могут быть улучшены не только оптические, но и другие физические свойства нелинейных кристаллов, например, путем легирования [11]. Легирование индием легко расслаиваемого и неподдающегося механической обработке одноосного кристалла GaSe в концентрации $\leq 0,1\%$ позволило [12, 13] увеличить спайность слоев и повысить на порядок его микротвердость, с $4,0 \pm 0,4$ до $37,0 \pm 3,7$ кг/мм². В результате оказалось возможным проведение обработки, в том числе и полировки, обычными механическими методами. Восьмикратное различие теплопроводности 0,162 и 0,020 Вт/см·град в плоскости слоев и перпендикулярно им уменьшилось в 4 раза. По этому параметру, а следовательно, и по предельной мощности накачки легированный кристалл стал уступать лишь кристаллам $ZnGeP_2$. Установленное значение коэффициента $d_{22} = 70$ пм/В выявило естественные нелинейные свойства GaSe, маскированные плохой спайностью слоев, и объяснило большой разброс данных (от 75 до 23 пм/В [11]). Как следствие, стали объяснимы низкие результаты по ППЧ при использовании образцов боль-

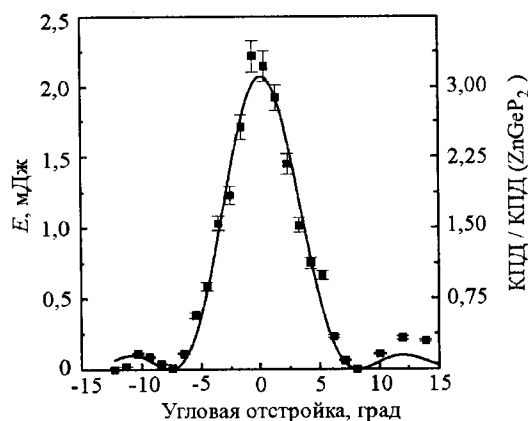


Рис. 1. Зависимость энергии второй гармоники излучения CO_2 -лазера (левая шкала) и КПД по отношению к ГВГ в широко используемом кристалле $ZnGeP_2$ (правая шкала) от угловой отстройки на направление синхронизма в кристалле $HgGa_2S_4$

шой длины, где плохая спайность проявлялась более всего. Из тонких образцов кристалл с хорошей спайностью выбрать легче. Учитывая меньшее значение показателей преломления, можно предположить, что качественные кристаллы GaSe:In будут превосходить ZnGeP₂ (см. таблицу) по эффективности преобразования, так как обладают более широким диапазоном прозрачности: 0,65–19,0 мкм. Благодаря большому двулучепреломлению ($B = 0,375$) они должны превосходить все другие известные кристаллы по числу реализуемых типов преобразований. Таким образом, легирование кристаллов GaSe радикально изменяет их значимость, в частности, в решаемой задаче создания эффективных преобразователей частоты излучения твердотельных лазеров в средний ИК-диапазон, эффективных ап-конверторов излучения среднего ИК- в ближний ИК-диапазон и т. д.

1.3. *Смешанные нелинейные кристаллы AgGa_xIn_{1-x}Se₂*. После получения первых твердых растворов нелинейных полупроводниковых кристаллов CdGeAs₂:CdGeP₂ → CdGe(As_xP_{1-x})₂, AgGa(S_xSe_{1-x})₂ → AgGaA₂:AgGaSe₂ [14] последовала демонстрация возможностей выращивания других смешанных кристаллов группы A^{IV}B^{III}C₂^{VI}, в частности AgGa_xIn_{1-x}S₂ → AgGaS₂:AgInS₂ [15], а впоследствии и растворов групп A^{IV}B₂^{VI} и A^{IV}B^{III}C₂^{VI}. Однако исследование ППЧ в них ограничивалось лишь фиксацией самого факта преобразования частоты. В [16] впервые проанализированы характеристики генератора второй гармоники в кристаллах с высокой эффективностью преобразования частоты AgGa_{0,35}In_{0,65}Se₂ → AgGaSe₂:AgInSe₂ при $x = 0,35$. Позднее преимущество по эффективности ГВГ СО₂-лазера в этих кристаллах перед ZnGeP₂ достигло 1,6-кратной величины, а перед исходным кристаллом AgGaSe₂ оно было 2,7-кратным [17, 18]. При этом эффективность ГВГ была доведена до практически приемлемого уровня 10 % благодаря реализации условий не критичного 90-градусного синхронизма. В работе [19] получена в 2 с лишним раза более высокая эффективность удвоения частоты оригинального СО₂-лазера. Эти исследования подтвердили, что выращивание твердых растворов, так называемых смешанных кристаллов, является радикальным и контролируемым на стадии технологических процессов методом улучшения физических свойств нелинейных кристаллов: диапазона прозрачности, нелинейных свойств и двулучепреломления путем изменения отношения смешения. Но дальнейшие исследования показали, что граница максимальной прозрачности реальных кристаллов начинается с $\lambda \geq 1,5$ мкм, поэтому кристаллы AgGa_xIn_{1-x}Se₂ пригодны лишь для эффективного ППЧ в пределах среднего ИК-диапазона.

1.4. *Смешанные кристаллы Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄*. Большой интерес представляют впервые исследованные одноосные смешанные кристаллы, полученные по схеме HgGa₂S₄:CdGa₂S₄ → Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄ [3, 13, 20, 21]. Второй исходный кристалл той же точечной группы симметрии, что и HgGa₂S₄, имеет более высокую температуру плавления (984 °С), плотность 3,97 г/см³ и малое двулучепреломление $B = 0,006$. Кристаллы Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄ обладают практически идеальным для решения рассматриваемых задач спектром прозрачности, в частности при $x = 0,35$ (см. таблицу, длина кристалла 2,1 мм) диапазон прозрачности по 10-процентному уровню лежит в пределах 0,495–13,2 мкм. В области $\Delta\lambda_{\max} = 0,55$ –8,0 мкм у исследованного образца кристалла на длинах волн СО₂-лазера $\alpha \leq 0,2$ см⁻¹. Это в 2–3 раза ниже, чем у HgGa₂S₄. Кроме того, изменением x в пределах 0,05–0,3 для ГВГ всех линий

излучения 9 мкм полосы CO₂-лазера реализуется не критичный фазовый синхронизм. Коэффициент нелинейной восприимчивости d_{36} CdGa₂S₄ на 10 % ниже, чем у HgGa₂S₄. Однако из-за меньших значений показателей преломления ($n_o = n_e = 2,245$), чем у HgGa₂S₄ ($n_o = 2,386$ и $n_e = 2,340$), нелинейный коэффициент качества CdGa₂S₄ на 11 % выше. В результате с учетом значений показателей преломления смешанных кристаллов, определенных по выражению

$$n^2 (\text{смешанного}) = xn^2(\text{CdGa}_2\text{S}_4) + (1-x)n^2(\text{HgGa}_2\text{S}_4),$$

для смешанного кристалла с $x = 0,35$ значение коэффициента качества возрастает на 20 % по отношению к HgGa₂S₄. Порог разрушения исследованного образца Cd_{0,35}Hg_{0,65}Ga₂S₄ оказался несколько ниже порога HgGa₂S₄ (см. таблицу), а эффективность ГВГ 9 мкм полосы мини-ТЕА CO₂-лазера – идентичной. Таким образом, оптически качественные смешанные кристаллы Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄ для достижения поставленной цели перспективнее кристаллов HgGa₂S₄. Отметим, что изменением отношения смешения в принципе возможно управление и тепловыми свойствами, лучевой стойкостью и т. д.

1.5. *Монокристаллы LiInSe₂*. Как следует из совокупности параметров кристаллов LiInS₂ (см. таблицу) [22–24], они не могут претендовать на лидирующее положение в ППЧ в каком-либо участке спектра. Их потенциальные возможности в ППЧ лазеров видимого и ближнего ИК-диапазонов в средний ИК-диапазон в 2 раза ниже, чем у кристаллов AgGaS₂. Основное достоинство – возможность использования для прямого ППЧ в средний ИК-диапазон фемтосекундных лазеров и ГВГ фемтосекундных импульсов 3 мкм диапазона [22–24]. При замене атомов серы на атомы селена следует ожидать увеличения нелинейных свойств и двулучепреломления кристаллов. Тем не менее известные данные о двухосных кристаллах LiInSe₂ точечной группы симметрии mm2 ограничиваются положением коротковолновой границы спектра прозрачности 0,438–0,775 мкм в зависимости от цвета кристалла, значениями показателей преломления $n_x = 2,396$, $n_y = 2,452$ и $n_z = 2,459$ на $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ и постоянными решетки $a = 7,218$, $b = 8,441$ и $c = 6,772 \text{ \AA}$. Для кристалла LiInSe₂ ярко красного цвета толщиной 6,2 мм диапазон прозрачности не зависит от поляризации падающего света [19, 20] и по 10-процентному уровню составляет $\Delta\lambda = 0,605\text{--}12,2$ мкм. В области $\Delta\lambda_{\text{max}} = 0,9\text{--}8,0$ мкм коэффициент поглощения $\alpha \leq 0,1 \text{ см}^{-1}$, а на длинах волн 9,55 и 10,6 мкм $\alpha = 0,55$ и $1,2 \text{ см}^{-1}$ соответственно, что несколько выше, чем у кристаллов ZnGeP₂. С выбором для описания свойств кристаллов LiInSe₂ той же системы координат, оптической установки и уравнений Сельмейера, что и для кристаллов LiInS₂, т. е. $n_x < n_y < n_z$, $X \rightarrow b$, $Y \rightarrow a$, $Z \rightarrow c$ и $n_{x,y,z}^2 = A_{x,y,z} + B_{x,y,z}/(\lambda^2 - C_{x,y,z}) - D_{x,y,z}\lambda^2$, коэффициенты Сельмейера определены как $A_{x,y,z} = 5,06632, 5,22920$ и $5,27377$; $B_{x,y,z} = 0,20504, 0,22969$ и $0,23430$; $C_{x,y,z} = 0,09827, 0,10115$ и $0,09469$; $D_{x,y,z} = 0,00175, 0,00186$ и $0,00188$ для диапазона 0,5–10,0 мкм. Известно, что двухосные кристаллы обладают большими возможностями реализации условий синхронизма, чем одноосные. При этом появляется возможность их оптимизации и обеспечения условий группового синхронизма в направлении фазового [22–24]. Фазовый синхронизм для ГВГ по всевозможным типам взаимодействия в объеме кристалла

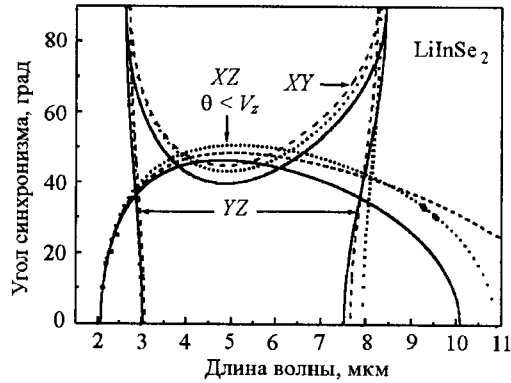


Рис. 2. Кривые фазового синхронизма для ГВГ в главных плоскостях кристаллов LiInSe_2 по данным [25, 26] (сплошные линии), [27] (пунктирные) и [28] (точки). Черные точки для длин волн 2,1–2,45 мкм (эксперимент) [21], для длин волн 9,2–9,6 мкм (данная работа)

LiInSe_2 имеет место в широком диапазоне $\Delta\lambda = 1,84\text{--}11,87$ мкм, а групповой синхронизм в направлении фазового для ГВГ в области 3,05–7,11 мкм. Условия фазового синхронизма в главных плоскостях кристалла показаны на рис. 2, а реализуемые типы взаимодействия в них приведены в таблице. Из рисунка видно, что условия фазового синхронизма существенно отличаются лишь для взаимодействия в плоскости XZ при $\theta < V_z$ в длинноволновой области спектра, а также отличается длинноволновая граница синхронизма.

Экспериментальные значения углов синхронизма для ГВГ излучения с длинами волн 2,3 и 2,45 мкм [27] на 1 и 3° ниже всех значений оценочных кривых синхронизма [25, 26], а наилучшее совпадение всех экспериментальных данных имеет место для кривой синхронизма, определенной по данным [28].

Параметрическая генерация света в среднем ИК-диапазоне возможна в этом кристалле с накачкой излучением всех твердотельных лазеров, как и прямое ППЧ фемтосекундных лазеров с выполнением условий группового синхронизма в направлении фазового. Благодаря большому двулучепреломлению в диапазоне 1,8–12,2 мкм, в частности, реализуется режим генерации суммарных частот фемтосекундных импульсов из ближнего в средний ИК-диапазон, в том числе с 200-процентной компрессией длительности. Коэффициенты d_{ij} LiInSe_2 в 2 раза выше, чем у LiInS_2 (см. таблицу), их относительный знак остается неопределенным. По пороговой мощности разрушения LiInSe_2 в 1,7 раза превосходит ZnGeP_2 . Таким образом, кристаллы LiInSe_2 существенно уступают по эффективности ГВГ CO_2 -лазера кристаллам HgGa_2S_4 , $\text{Hg}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{Ga}_2\text{S}_4$ и ZnGeP_2 , но не уступают кристаллам AgGaS_2 и в 2 раза превосходят кристаллы LiInS_2 . Как и одноосные кристаллы, они имеют широкий диапазон группового синхронизма в направлении фазового для ГВГ фемтосекундных лазеров и большие возможности в ППЧ фемтосекундных лазеров вообще.

Генерация второй гармоники ТЕА CO_2 -лазера получена в LiInSe_2 для всех линий 9 мкм полосы при углах синхронизма, на 10–12° отличающихся от расчетных значений (см. рис. 2).

Внешняя эффективность ГВГ линии излучения 9R(22) по пиковой мощности составила $4,3 \pm 0,2\%$ (рис. 3, а), что в 8,2 раза ниже эффективности кристаллов HgGa_2S_4 . Угловая ширина синхронизма по уровню 1/2 составля-

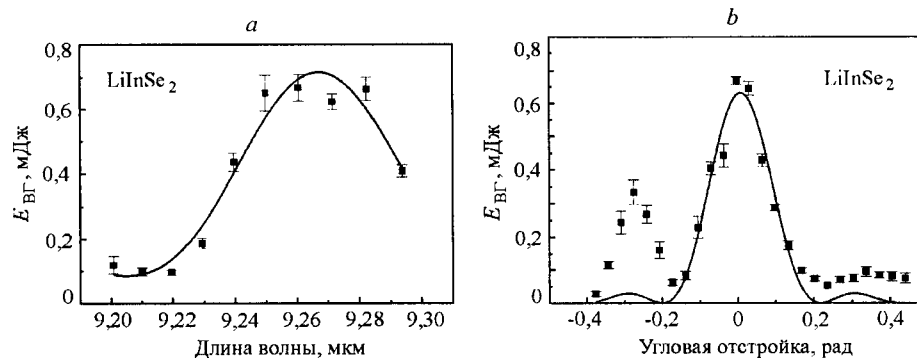


Рис. 3. Зависимости энергии ВГ полосы 9R CO₂-лазера: от длины волны накачки (а) и угловой отстройки от направления синхронизма для линии 9R(22) с $\lambda = 9,2605$ мкм (b)

ет примерно 0,1 рад (рис. 3, b). Спад эффективности на более коротких длинах волн обусловлен уменьшением энергетических параметров выходного излучения лазеров, а идентичный, почти 2-кратный, спад на длинах волн 9,3–9,6 мкм обусловлен, с одной стороны, увеличением поглощения, а с другой – увеличением энергетических параметров излучения лазера. Эффективность удвоения частоты линии 9P(20) с длиной волны 9,55 мкм составила $2,6 \pm 0,1$ % по пиковой мощности и $1,50 \pm 0,04$ % по энергии при интенсивности накачки $38,5$ МВт/см², которая составляет лишь 6 % от порога пробоя поверхности кристалла. Энергия второй гармоники достигла $7,2 \pm 0,1$ мДж.

1.6. Смешанные кристаллы $\text{AgGaGe}_x\text{S}_{2(1+x)}$. Двухосные смешанные кристаллы $\text{AgGaGe}_x\text{S}_{2(1+x)}$ являются твердым раствором анизотропного AgGaS_2 и изотропного GeS_2 кристаллов. Согласно данным они имеют точечную группу симметрии $\text{mm}2$, плотность $3,80$ г/см³, их температура плавления возрастает от 840 до 850 °С, а параметры решетки от $a = 6,85$, $b = 12,05$ и $c = 22,95$ до $a = 6,88$, $b = 11,85$ и $c = 22,66$ Å соответственно при изменении x в пределах 1–9 [29–32].

Область прозрачности этих смешанных кристаллов перекрывает интересующий нас диапазон. Для 2,1 мм кристалла (AgGaGeS_4) с $x = 1$ (см. таблицу) по 10-процентному уровню $\Delta\lambda = 0,445$ – $11,9$ мкм [13, 20–22]. В пределах $\Delta\lambda_{\text{max}} = 0,8$ – $8,0$ мкм на длинах волн CO₂-лазера $\alpha \leq 0,2$ – $0,3$ см⁻¹, что меньше, чем в ZnGeP_2 и LiInS_2 . Значения коэффициентов Сельмейера уравнений вида $n_{x,y,z}^2 = A_{x,y,z} + B_{x,y,z}/(C_{x,y,z} - \lambda^2) + D_{x,y,z}/(1 - E_{x,y,z}/\lambda^2)$: $A_{x,y,z} = 11,947671$, $12,644670$ и $11,143570$; $B_{x,y,z} = -19915,432$, $-21966,269$ и $-24267,167$; $C_{x,y,z} = 3000$, 3000 и 4000 ; $D_{x,y,z} = -0,1826602$, $-0,17736979$ и $-0,16361483$; $E_{x,y,z} = 0,06821353$, $0,07099873$ и $0,06081829$ определены для диапазона $0,45$ – $11,5$ мкм. Отметим, что для $\lambda = 1,06$ мкм принято соотношение $n_x > n_y > n_z$. Во всей области прозрачности этот кристалл подобен одноосному, т. е. $n_x \approx n_y$, но соотношение между n_x и n_y изменяется на обратное для $\lambda < 0,548$ и $\lambda > 7,6$ мкм. Двухлучепреломление AgGaGeS_4 достаточно для достижения фазового согласования при ГВГ в диапазоне $1,46$ – $11,04$ мкм, запуска ПГС с накачкой Nd:YAG-лазером и лазером на парах меди, перекрывающих диапазон $1,1$ – $11,5$ и $4,0$ – $11,5$ мкм соответственно, а также ППЧ фемтосекундного Cr:forsterite-лазера в средний ИК-диапазон.

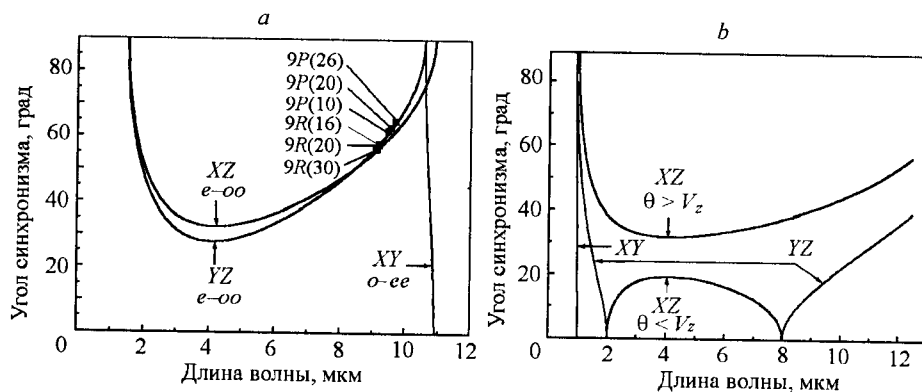


Рис. 4. Кривые фазового синхронизма для ГВГ в главных плоскостях кристаллов: AgGaGeS_4 (точки – эксперимент) (a) и $\text{AgGaGe}_5\text{S}_{12}$ (b)

На рис. 4 приведены кривые фазового синхронизма для ГВГ в главных плоскостях для AgGaGeS_4 и $\text{AgGaGe}_5\text{S}_{12}$ [13].

Обнаруженная неточность определения ориентации кристалла AgGaGeS_4 в 10° позволила привести в соответствие экспериментальные и оценочные данные этой работы с полученными ранее. Если принять знаки d_{31} и d_{32} , остающиеся неизвестными, идентичными, то AgGaGeS_4 более чем в 2 раза превосходит по эффективности ГВГ CO_2 -лазера исходного кристалла AgGaS_2 , в 2 раза – LiInS_2 , но почти в 5 раз уступает ZnGeP_2 . Однако преимущества кристаллов ZnGeP_2 аннулируются в целом ряде случаев. Из-за больших оптических потерь их максимальная длина ограничена 10–12 мм, в то время как могут быть использованы кристаллы AgGaGeS_4 длиной 20–30 мм. С увеличением отношения смещения до 5 ($\text{AgGaGe}_5\text{S}_{12}$) двулучепреломление удваивается [30], а коэффициенты Сельмейера становятся следующими: $A_{x,y,z} = 6,9919099, 12,485118$ и $5,0698782$; $B_{x,y,z} = -1998,8751, -220070,055$ и $-337,98305$; $C_{x,y,z} = 100, 3000$ и 600 ; $D_{x,y,z} = -0,15874925, -0,16413753$ и $-0,12395595$; $E_{x,y,z} = 0,06462507, 0,06933682$ и $0,05671820$ соответственно. При этом возможности выполнения условий синхронизма радикально расширяются, в частности становится возможным ППЧ всех существующих фемтосекундных лазеров в средний ИК-диапазон. Кроме того, практически устраняется разница коэффициентов качества по сравнению с ZnGeP_2 , которая окончательно исчезает при $x > 6$. Порог разрушения кристаллов AgGaGeS_4 под действием 30 нс импульсов ТЕА CO_2 -лазера 230 МВт/см^2 , что выше порога разрушения LiInS_2 на 30 % и в 1,7 раза выше порога разрушения ZnGeP_2 . Улучшение технологии выращивания должно привести к дальнейшему увеличению лучевой стойкости кристаллов $\text{AgGaGe}_x\text{S}_{2(1+x)}$.

Различие экспериментальных и расчетных углов синхронизма при ГВГ CO_2 -лазера составило 10° . Предположительно данное несоответствие обусловлено неточностью определения состава кристалла AgGaGeS_4 . Пиковая мощность второй гармоники достигла $43,1 \pm 0,2 \text{ кВт}$ при $0,6 \pm 0,1 \%$ внешней эффективности ГВГ и интенсивности накачки $38,5 \pm 0,4 \text{ МВт/см}^2$ (4 % от порога разрушения) на $\lambda = 9,55 \text{ мкм}$. Внешняя эффективность по энергии составляет $0,30 \pm 0,04 \%$, а энергия импульсов ВГ будет $0,7 \pm 0,1 \text{ мДж}$, что

соответствует ожидаемому соотношению 5 : 1 по эффективности ГВГ в ZnGeP_2 . Таким образом, смешанные кристаллы $\text{AgGaGe}_x\text{S}_{2(1+x)}$ являются на сегодня самыми перспективными для ППЧ существующих фемтосекундных лазеров в средний ИК-диапазон, третьими после HgGaS_4 и $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4$ для лазеров видимого диапазона и четвертыми с учетом GaSe:In для лазеров ближнего ИК-диапазона.

2. Применение преобразователей частоты в лидарах. Возможности трассового измерителя на основе перестраиваемого CO_2 -лазера, работающего по методу дифференциального поглощения с использованием зеркального отражателя, созданного в Институте оптики атмосферы (ИОА СО РАН) к 1974 г. по традиционной схеме и параллельно зарубежным разработкам, описаны в работах [33, 34]. В диапазон перестройки CO_2 -лазеров попадают линии поглощения более 90 различных газов, в том числе NH_3 , C_2H_2 , пары H_2O , O_3 , CO_2 , N_2O , NO_2 , HNO_3 , SF_6 , OSC , CS_2 , фреоны, органические газы, гидразин, ракетные топлива, боевые отравляющие газы. Однако, благодаря случайному совпадению линий излучения с высокоинтенсивными линиями поглощения, практическую значимость имеют лишь первые три низкомолекулярные компоненты. Вскоре был создан и первый дистанционный лидар на основе ТЕА CO_2 -лазера [35]. Опыт эксплуатации этих лидарных систем показал привлекательность методов нелинейной кристаллооптики для расширения спектра излучения CO_2 -лазеров и создания других типов источников излучения, а значит, и расширение возможностей газоанализа. Первая, известная из научной литературы, лидарная система дифференциального поглощения, работающая в среднем ИК-диапазоне с использованием преобразователей частоты, была создана и испытана в ИОА СО РАН и СКБ НИП «Оптика» (в настоящее время ИОМ СО РАН) в 1977–1978 гг. [36]. В ней в качестве источника излучения использован ПГС на основе кристалла CdSe , наиболее эффективного на текущий момент времени, с накачкой $\text{Er}^{3+}:\text{YAG}$ -лазером (2,96 мкм) и криогенным $\text{Dy}^{2+}:\text{CaF}_2$ -лазером (2,36 мкм). Низкие эксплуатационные характеристики этих ПГС явились стимулом поиска и исследования именно более эффективных нелинейных кристаллов, и таковыми определены общепризнанные на сегодня кристаллы ZnGeP_2 [4]. Они лидируют по эффективности преобразования как в пределах среднего ИК-диапазона, так и излучения гольмиевого лазера, работающего в ближнем ИК-диапазоне (2,1 мкм), в средний ИК-диапазон. Полевые испытания подтвердили возросшие возможности и высокие эксплуатационные характеристики лидарных систем на основе CO_2 -лазера с ППЧ на основе кристалла ZnGeP_2 : удвоителя частоты [37, 38], смесителя частоты двух CO_2 -лазеров [39–41], а также двух CO_2 -лазеров и СО-лазера [42]. И наконец, был создан мобильный лидарный комплекс, позволяющий применить все возможные режимы работы лидарных систем дифференциального поглощения. Высокая эффективность ГВГ способствовала реализации режима измерений с использованием топографических целей в качестве отражателей [43].

Разработанные системы характеризуются предельно высокими чувствительностями измерений. При так называемых трассовых измерениях, когда определяются усредненные по измерительным трассам концентрации газов, а в качестве отражателей зондирующих лучей используются зеркала, точность определения концентраций составляет 1–10 ppb (частиц на миллион). Обычная длина измерительных трасс при этом не превышает 3 км. Точность измерений определена величиной сечений поглощения различных газов.

При использовании в качестве отражателей топографических объектов, удаленных на расстояние до 15 км, точность уменьшается до уровня 20–80 ppb из-за меньшего, к тому же диффузного, коэффициента отражения. Уменьшение коэффициента приводит к значительному ослаблению регистрирующих сигналов. При работе в режиме регистрации сигналов обратного рассеяния от аэрозолей она падала до уровня 20–100 ppb/км. При этом сигналы удается зарегистрировать до дальностей не более 5 км. Измерения на преобразованных частотах лазерного излучения проведены в первых двух случаях с той же точностью, что и на лазерных частотах. В последнем случае это сделать невозможно из-за потерь энергии в процессе преобразования частот. Другими недостатками разработанных систем являются: контроль в масштабе реального времени лишь одной газовой компоненты атмосферы или атмосферного аэрозоля и невозможность создания переносных лидарных систем.

Проведенные в ИОМ СО РАН исследования физических свойств малоисследованных нелинейных кристаллов HgGa_2S_4 и LiInS_2 , новых LiInSe_2 , легированных кристаллов GaSe , а также новых смешанных кристаллов $\text{AgGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ и $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Ga}_2\text{S}_4$ показали возможность устранения недостатков преобразователей частоты на основе известных кристаллов и их применимость к созданию оригинальных источников излучения для лидарных систем. Трехкратное преимущество ГВГ CO_2 -лазеров на основе HgGa_2S_4 и $\text{Hg}_{0,65}\text{Cd}_{0,35}\text{Ga}_2\text{S}_4$ и очевидные перспективы его увеличения способствуют реализации дистанционного лидарного контроля газового состава атмосферы на преобразованных частотах этого лазера вообще, а не только его второй гармоники. Таким же потенциалом обладают кристаллы $\text{AgGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ при $x > 6$. Все исследованные кристаллы пригодны для запуска эффективных ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой твердотельными лазерами, в том числе впервые с накачкой Nd:YAG-лазером. Такой ПГС в сочетании с существующими коммерческими преобразователями частоты Nd:YAG-лазеров в коротковолновую часть спектра позволяет создать источники когерентного излучения сверхширокого диапазона 0,2–12,0 мкм. Они могут быть использованы для создания универсальных мобильных газоаэрозольных лидаров, не имеющих ограничений на решаемые задачи оптики атмосферы. Особенности спектра прозрачности и высокие нелинейные свойства допуская создание генераторов разностных частот низкоинтенсивных микроципных Nd:YAG- и полупроводниковых лазеров для переносных лидаров.

Двухосные кристаллы LiInSe_2 и $\text{AgGa}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_4$ демонстрируют большие возможности в прямом преобразовании частоты существующих фемтосекундных лазеров в средний ИК-диапазон, превосходя потенциальные возможности кристаллов LiInS_2 в 2–10 раз по эффективности, а также по числу реализуемых типов преобразований частоты и диапазонам синхронизма. При их использовании в составе фемтосекундных лидаров можно вести многокомпонентный дистанционный анализ газоаэрозольного состава атмосферы в интересующем спектральном участке. Как известно, применение фемтосекундных Ti:sapphire- и Cr:forsterite-лазеров и свечения плазмы по трассе распространения самоканализирующегося пучка излучения позволяет проводить спектральные измерения до длин волн не более 4 мкм [44].

Заключение. На основании приведенных результатов можно констатировать, что развиваемое направление поиска новых нелинейных кристаллов и создания кристаллов с модернизированными и априорно заданными физическими свойствами, а также разработка на их основе преобразователей частоты оправдали себя на данном этапе исследований. Выявлены нелинейные

кристаллы с большими возможностями по сравнению с известными кристаллами в преобразовании частоты в пределах среднего ИК-диапазона, а также в создании высокоэффективных параметрических генераторов света среднего ИК-диапазона с накачкой излучением твердотельных лазеров, в том числе Nd:YAG-лазеров и лазеров видимого диапазона света. Среди исследованных кристаллов особое место занимает новый класс – нелинейные смешанные кристаллы, впервые введенные в практику нелинейной кристаллооптики. Их оптические, а в принципе тепловые и механические свойства, а также лучевая стойкость регулируются на стадии технологических процессов выращивания. Корректность полученных данных подтверждена экспериментальными исследованиями генерации второй гармоники CO₂-лазеров. В дальнейшем планируется усилить направление разработки универсальных газоаerosольных лидаров, работающих в диапазоне 0,2–14,0 мкм, а также фемтосекундных и переносных вариантов лидаров. Полученные результаты имеют очевидную научную и практическую значимость не только для охраны окружающей среды, но и в таких областях науки и техники, где требуется применение перестраиваемых по частоте, мощных и надежных источников излучения среднего ИК-диапазона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадиков В. В., Матвеев И. Н., Панютин В. Л. и др. Выращивание и оптические свойства титгаллата ртути // Квантовая электроника. 1979. 6, № 8. С. 1807.
2. Бадиков В. В., Матвеев И. Н., Пшеничников С. М. и др. Выращивание и нелинейные свойства HgGa₂S₄ // Квантовая электроника. 1980. 7, № 10. С. 2235.
3. Andreev Yu. M., Geiko P. P., Badikov V. V. et al. Nonlinear optical properties of defect tetrahedral crystals HgGa₂S₄ and AgGaGeS₄ and mixed chalcopyrite crystal Cd_(0.4)Hg_(0.6)Ga₂S₄ // Nonlinear Optics. 2002. 29, N 1. P. 19.
4. Dmitriev V. G., Gurzadyan G. G., Nikogosyan D. N. Handbook of Nonlinear Optical Crystals. New-York – Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.
5. Ren D., Huang J., Qu Ya. et al. Optical properties and CO₂ laser SHG with HgGa₂S₄ // Chinese Opt. Lett. 2003. 1, N 10. P. 613.
6. Rotermond F., Petrov V. Mercury tiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 μm by a Cr:forsterite regenerative amplifier // Opt. Lett. 2000. 25, N 10. P. 746.
7. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Воеводин В. Г. и др. Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине волны 9,55 мкм // Квантовая электроника. 2001. 31, № 12. С. 1075.
8. 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. 114. P. 333.
9. Vodopyanov R. L. Mid-infrared optical parametric generator with extra-wide (3–19 μm) tunability: applications for spectroscopy of two-dimensional electrons in quantum wells // JOSA, 1999. 16, N. 9. P. 1579.
10. Bayanov I. M., Danielius R., Heinz P., Seilmeier A. Intense subpicosecond pulses tunable between 4 μm and 20 μm generated by all solid state laser system // Opt. Commun. 1994. 113. P. 99.
11. Suhre D. R., Singh N. B., Balakrishna V. et al. Improved crystal quality and harmonic generation in GaSe doped with indium // Opt. Lett. 1997. 22, N 11. P. 775.
12. Geiko P., Andreev Yu., Karapuzikov A. Laser frequency converters for lidar systems // III Intern. Symp. "Modern Problems of Laser Physics" (MPLP-2000). Novosibirsk: Institute of Laser Physics SB RAS, 2000. P. 187.

13. Кабанов М. В., Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Гейко П. П. Параметрические преобразователи частоты на основе новых нелинейных кристаллов // Изв. вузов. Физика. 2003. 46, № 8. С. 84.
14. Mikkelsen J. C., Kildal H. Phase studies, crystal growth, and optical properties of $\text{CdGe}(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ and $\text{AgGa}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ solid solutions // Journ. Appl. Phys. 1978. 49, N 1. P. 426.
15. Бадиков В. В., Матвеев И. Н., Панютин В. Л. и др. Выращивание и оптические свойства системы $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{S}_2$ // Квантовая электроника. 1980. 10, № 7. С. 2237.
16. Bhar G. C., Das S., Chatterjee O. et al. Noncritical second harmonic generation of CO_2 laser radiation in mixed chalcopyrite crystal // Appl. Phys. Lett. 1993. 63, N 10. P. 1316.
17. Андреев Ю. М., Батурич И. С., Гейко П. П., Гусамов А. И. Удвоение частоты CO_2 -лазеров в новом нелинейном кристалле $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ // Квантовая электроника. 1999. 29, № 1. С. 66.
18. Andreev Yu., Geiko P., Voevodin V. et al. Optical properties of $\text{AgGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ // Jap. Journ. Appl. Phys. 2000. 39, N 19–16. P. 94.
19. Schunemann P. G., Scott D. S., Pollak T. M. Phase-matched crystal growth of AgGaSe_2 and $\text{AgGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Se}_2$ // Journ. Crystal Growth. 2000. 211. P. 257.
20. Andreev Yu. M., Badikov V. V., Geiko P. P. et al. New nonlinear AgGaGeS_4 , $\text{AgGaGe}_5\text{S}_{12}$, $\text{AgGaGe}_{1.5}\text{Se}_5$, $\text{AgGaGe}_5\text{Se}_{12}$, HgGa_2S_4 , and $\text{Cd}_{0.35}\text{Hg}_{0.65}\text{Ga}_2\text{S}_4$ crystals // Proc. of the 5th Korean–Russian Intern. Symp. on Science and Technology (KORUS-2001). Tomsk: Polytechnic Institute, 2001. P. 290.
21. Andreev Yu. M., Badikov V. V., Geiko P. P. et al. Possibilities and experimental investigation of parametric frequency converters with LiInSe_2 , AgGaGeS_4 , HgGa_2S_4 and $\text{Hg}_{0.65}\text{Cd}_{0.35}\text{Ga}_2\text{S}_4$ crystals // Proc. of the VI Russian–Korean Intern. Symp. on Science and Technology (KORUS-2002). Novosibirsk: State Technical University, 2002. Vol. 1. P. 303.
22. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Воеводин В. Г. и др. Широкодиапазонные преобразователи частоты для лидарных систем // II Междунар. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Матер. симп. Томск: Изд-во «Спектр» ИОА СО РАН, 2000. С. 28.
23. Андреев Ю. М., Гейко П. П., Гейко Л. Г., Гречин С. Г. Оптические свойства нелинейного кристалла LiInS_2 // Квантовая электроника. 2001. 31, № 7. С. 647.
24. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Гейко П. П., Гречин С. Г. Выполнение условий синхронизма и оптические свойства нелинейных кристаллов тииондата лития // Оптика атмосферы и океана. 2001. 14, № 11. С. 1087.
25. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Гейко П. П. и др. Новый нелинейный кристалл LiInSe_2 для лидарных применений // III Междунар. симп. «Контроль и реабилитация окружающей среды»: Матер. докл. Томск: Изд-во «Спектр» ИОА СО РАН, 2002. С. 61.
26. Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Гейко П. П. и др. Генерация второй гармоники TEA CO_2 лазера в LiInSe_2 // Журнал оптики атмосферы и океана. 2004. 17, № 2–3. С. 115.
27. Isaenko L., Yeliseev A., Lobanov S. et al. LiInSe_2 : A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared // Appl. Phys. 2002. 91, N 12. P. 9475.
28. Popov V. V., Trocenko N. C., Atuchin V. V. Growth and optical properties of LiInSe_2 and $\text{LiIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.5$) // Intern. conf. on Materials for Advanced Technol. (ICMAT 2003). Singapore, 2003. Brief Abstracts. Report H-13-3. P. 5.
29. Бадиков В. В., Тюлюпа А. Г., Шевырдяева Г. С., Шенна С. Г. Твердые растворы в системах $\text{AgGaS}_2 - \text{GeS}_2$, $\text{AgGaSe}_2 - \text{GeSe}_2$ // ЖНХ. 1991. 27, № 2. С. 248.
30. Бадиков В. В., Троценко Н. К., Тюлюпа А. Г., Шевырдяева Г. С. Получение нового нелинейного материала // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Материалы для оптоэлектроники». Ужгород: Изд-во УГУ, 1980. С. 56.
31. Бадиков В. В., Тюлюпа А. Г., Шевырдяева Г. С. Получение и некоторые свойства селеногерманата серебра // Тез. 7-й Всесоюз. конф. по росту кристаллов. М.: Изд-во ИК РАН, 1988. Том 3. С. 164.

32. **Андреев Ю. М., Бадиков В. В., Гейко Л. Г. и др.** Оптические свойства нового нелинейного кристалла AgGaGeS_4 // Прикладная физика. 2002. № 2. С. 102.
33. **Самохвалов И. В., Соснин А. В., Хмельницкий Г. С.** Зондирование газов естественного и промышленного происхождения с помощью CO_2 лазера // Тр. Всесоюз. симп. «Радиофизические исследования атмосферы». Л.: Гидрометеоиздат, 1977. С. 78.
34. **Самохвалов И. В., Соснин А. В., Хмельницкий Г. С., Шубин С. Ф.** Определение концентрации некоторых газов на горизонтальных трассах в атмосфере с помощью перестраиваемого CO_2 лазера // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. 33, № 3. С. 525.
35. **Войцеховский А. В., Лиленко Ю. В., Петров А. С. и др.** Результаты исследования обратного рассеяния излучения CO_2 лазера лидарной системой // Дистанционное зондирование атмосферы. Новосибирск: Наука, 1978. С. 141.
36. **Андреев Ю. М., Карасев М. Е., Костин В. В. и др.** Лидар для зондирования загрязнений атмосферы на основе параметрического генератора света // Тез. докл. V Всесоюз. симп. по лазерному зондированию атмосферы. Томск: ИОА СО АН СССР, 1978. С. 7.
37. **Андреев Ю. М., Воеводин В. Г., Грибенюков А. И. и др.** Трассовый газоанализатор на основе перестраиваемого CO_2 лазера с удвоением частоты // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. 47, № 1. С. 15.
38. **Андреев Ю. М., Гейко П. П., Давыдов В. Н. и др.** Трассовый газоанализатор диапазона 5 мкм, работающий по топографическому отражателю // Оптические свойства земной атмосферы. Томск: ТФ СО АН СССР, 1988. С. 132.
39. **Зуев В. Е., Кабанов М. В., Андреев Ю. М. и др.** Эффективные параметрические преобразователи частоты ИК лазеров и их применение // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1988. 52, № 6. С. 1142.
40. **Андреев Ю. М., Васин И. Л., Гейко П. П. и др.** 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.
41. **Андреев Ю. М., Гейко П. П., Зуев В. В. и др.** Контроль газовых загрязнений воздушной среды с помощью CO_2 и СО лазеров, снабженных преобразователями частоты // Тез. докл. XIII Междунар. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Минск: Минский политех. ин-т, 1988. Том 2. С. 221.
42. **Андреев Ю. М., Гейко П. П.** Нелинейно-оптические преобразователи частоты как элементная база для ИК лидаров // Оптика атмосферы и океана. 2002. 15, № 1. С. 62.
43. **Andreev Yu. M., Geiko P. P., Sherstov I. V.** Development and testing of the lidar gas analysing complex // Proc. SPIE. 2000. 3983. P. 386.
44. **Wille H., Rodriguez M., Kasparian J. et al.** Teramobile: A mobile femtosecond-terawatt laser and detection system // Eur. Phys. Journ.: Appl. Phys. 2002. 20. P.183.

*Институт оптического мониторинга СО РАН,
E-mail: andreev@iom.tomsknet.ru*

*Поступила в редакцию
5 мая 2003 г.*