

УДК 621.315.592; 621.373.826

# Развитие технологии нелинейно-оптических кристаллов $ZnGeP_2$ и преобразователей частоты лазерного излучения на их основе для систем газоанализа атмосферы

П.П. Гейко<sup>1,2</sup>, А.И. Грибенюков<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН  
634055, г. Томск, пр. Академический, 10/3

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 20.10.2021 г.

Представлены результаты многолетних (с середины 1980-х гг.) исследований в ИМКЭС СО РАН по оптимизации технологических процессов для получения кристаллов с высоким оптическим качеством, удовлетворяющих требованиям серийного производства нелинейно-оптических элементов. Выявлена физическая природа дефектов, определяющих оптические потери нелинейно-оптических кристаллов  $ZnGeP_2$ . Предложены методы и режимы эффективной послеростовой обработки монокристаллов, обеспечивающих повышение их оптического качества. Разработано прецизионное термическое оборудование для синтеза многокомпонентных соединений и выращивания кристаллов с управляемыми свойствами. Проведенный цикл исследований позволил получить кристаллы с рекордными коэффициентами поглощения и порогами пробоя. Исследованы дисперсионные свойства монокристаллов. Рассчитаны условия фазового синхронизма и эффективности преобразования лазерных импульсов различной длительности и длин волн. На основании результатов расчетов изготовлены нелинейно-оптические элементы, которые использовались в многочисленных экспериментах по преобразованию частоты лазерного излучения. Кратко представлены результаты некоторых экспериментов по преобразованию частоты в кристаллах  $ZnGeP_2$ , которые также использовались в системах трассового газоанализа атмосферы.

*Ключевые слова:* нелинейно-оптические кристаллы, дефекты, коэффициент поглощения,  $ZnGeP_2$ , преобразование частоты, фазовый синхронизм, газоанализ; nonlinear optical crystals, defects, absorption coefficient,  $ZnGeP_2$ , frequency conversion, phase matching, gas analysis.

## Введение

Цель настоящей работы – краткое изложение итогов исследований, проводившихся в СКБ СО АН СССР/ИОМ СО РАН/ИМКЭС СО РАН, по технологии получения, послеростовой обработки кристаллов  $ZnGeP_2$  и их использованию для преобразования частоты лазерного излучения.

Впервые соединение  $ZnGeP_2$  было синтезировано в Ленинградском физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе [1]. Уже первые исследования этого материала показали, что кристаллы  $ZnGeP_2$  обладают уникальным набором физических свойств: положительным двулучепреломлением, высокой прозрачностью в привлекательной для практических применений части ИК-диапазона (2,5–12,0 мкм) и высоким коэффициентом нелинейного качества  $M = d_{36}^2/n^3 = (165–190) \cdot 10^{-24} \text{ пм}^2/\text{В}^2$  благодаря высокой квадратичной нелинейной восприимчивости  $d_{36} = 75 \text{ пм}/\text{В}$  и типичным для полупроводников значениям показателей преломления обыкновенной

и необыкновенной волн  $n_o, e \approx 3$ . Таким образом,  $ZnGeP_2$  – наиболее перспективный материал для практических приложений в устройствах нелинейной оптики. К дополнительным преимуществам кристаллов  $ZnGeP_2$  следует отнести высокий коэффициент теплопроводности  $\kappa \approx 35 \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$ , что имеет значение для термостабилизации нелинейно-оптических элементов в условиях работы с высокоинтенсивными оптическими источниками, и твердость 5,5 по Моосу [2], позволяющую производить качественную оптическую обработку рабочих поверхностей.

Монокристаллы размерами, достаточными для эффективного нелинейно-параметрического преобразования лазерного излучения среднего ИК-диапазона, были получены в результате работ по технологии синтеза и выращивания и исследованиям этого материала в Сибирском физико-техническом институте им. А.Д. Кузнецова при Томском государственном университете, выполненных в 1975–1985 гг. Освоение технологии производства кристаллов  $ZnGeP_2$  в СКБ НП «Оптика» СО АН СССР было начато в 1986 г. И уже к концу 1987 г. [3] в СКБ были получены первые монокристаллы  $ZnGeP_2$ .

Однако ввиду отсутствия надежных и систематизированных данных о взаимодействии дефектов

\* Павел Пантелеевич Гейко (ppg11@yandex.ru); Александр Иванович Грибенюков (loc@imces.ru).

в кристаллах  $ZnGeP_2$  с высокоинтенсивным лазерным излучением становятся неконтролируемыми процессы деградации преобразователей частоты оптического излучения. Следовательно, невозможно предсказать надежность и долговременность работы преобразователей частоты. Была поставлена задача создания физико-химических и технологических основ получения и управления оптическими свойствами монокристаллов  $ZnGeP_2$  для нелинейно-параметрических преобразователей частоты лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне. При этом должно быть обеспечено получение крупноразмерных монокристаллов  $ZnGeP_2$  высокого оптического качества.

### Совершенствование технологии синтеза и роста монокристаллов $ZnGeP_2$

Начиная с 1980-х гг. выполнен комплекс опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, связанных с разработкой и изготовлением термического оборудования, позволяющего осуществлять прецизионный контроль термического состояния паровой фазы, управлять скоростью роста кристалла и варьировать динамику конвективного течения в расплаве [4, 5]. Были созданы установки для синтеза соединений в горизонтально-наклонном варианте и их кристаллизации методом Бриджмена в вертикальном варианте (рис. 1).

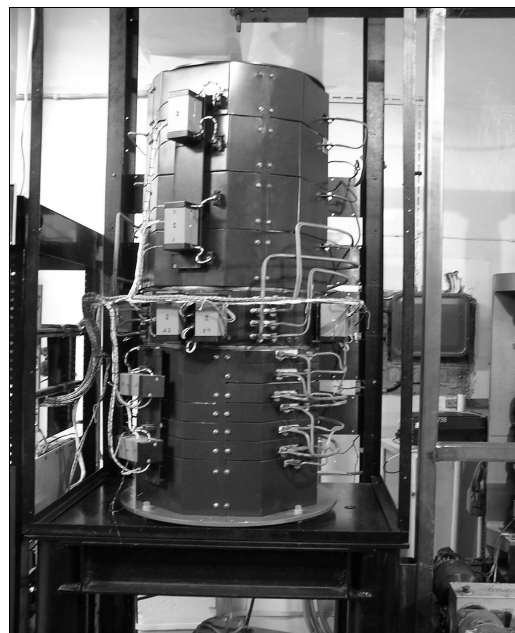
Традиционный подход к решению задач получения монокристаллов высокого оптического качества основывается на повышении прецизионности термического оборудования и большом количестве статистических данных. В наших работах обоснование оптимальности параметров технологических процессов базируется на результатах фундаментальных исследований в области материаловедения и экспериментальных исследований взаимосвязей «условия получения – состав – структура кристалла – физические свойства», которые позволяют идентифицировать механизмы формирования оптических потерь и на основе понимания физико-химических превращений в многокомпонентных системах выполнять коррекцию температурно-временных режимов получения монокристаллов требуемого оптического качества.

С использованием метода «замороженных реакций» было установлено, что при двухтемпературном синтезе  $ZnGeP_2$  с отдельной загрузкой фосфора и смеси  $Zn-Ge$  взаимодействие паров фосфора с расплавом  $Zn-Ge$  начинается при температуре расплава выше  $900^\circ C$ . Для обеспечения воспроизводимости процессов роста был развит метод выращивания на затравочных кристаллах [6]. На рис. 2 показаны монокристаллы, выращенные с использованием затравочных кристаллов различных ориентаций.

Кристаллы  $ZnGeP_2$  наилучшего оптического качества получают при выращивании методом Бриджмена. Традиционные варианты этого метода не позволяют реализовать плоский или выпуклый в сторону расплава фронт кристаллизации из-за более высокого значения теплопроводности расплава



*a*



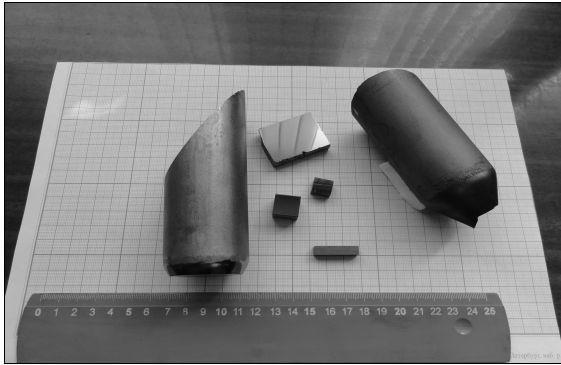
*б*

Рис. 1. Вертикальные установки для выращивания монокристаллов: *a* – 1992 г.; *б* – 2007 г.

по сравнению со значением теплопроводности закристаллизованного материала. А рост кристалла от стенок тиглей автоматически означает концентрирование примесей и дефектов в центре растущего кристалла, что создает благоприятные условия формирования размерных структурных дефектов. Устранить указанный недостаток кристаллизации по Бриджмену представлялось возможным только путем создания условий управляемой вынужденной конвекции расплава, с помощью которой можно подавить концентрирование дефектов в центральной области кристалла, а также добиться лучшей однородности за счет эффективного перемешивания расплава. В случае  $ZnGeP_2$ , расплав которого обладает



а



б

Рис. 2. Монокристаллы, выращенные методом Бриджмена: а – 1992 г. (5 лет работ в СКБ); б – 2007 г. (20 лет работ в СКБ)

экстремально высокой вязкостью, эффективная вынужденная конвекция может быть реализована только при достаточно больших апертурах выращиваемых кристаллов. Исследование эффектов радиационного легирования показало возможность снижения оптических потерь в спектральном диапазоне 1,5–2,5 мкм путем комбинированного термического и радиационного воздействия быстрыми электронами. В области 2 мкм оптические потери удалось снизить до  $0,02 \text{ см}^{-1}$  [7].

Эти разработки проводились при существенной финансовой и метрологической поддержке зарубежных грантов: ELM1165, CU008-950 и CU016-4533 (DERA, Malvern, UK), TCC/12 (TCC, Glasgow, UK), PA ISTC№2051/EOARD#7041 и DSO NATIONAL LABORATORIES (Singapore).

## Преобразование частоты лазерного излучения на основе монокристаллов $\text{ZnGeP}_2$

### Моделирование и оценки эффективности преобразователей частоты

Достигнутые успехи в технологии синтеза и выращивания монокристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  позволит провести теоретические и экспериментальные исследования преобразователей частоты на их основе.

Малое, но достаточное для выполнения условий синхронизма двулучепреломление  $B = 0,04 \text{ су}$

щественно ослабляет влияние апертурного эффекта, а его слабая температурная зависимость  $\gamma_T = 1,65 \cdot 10^{-5}$  определяет большую температурную ширину синхронизма. В частности, при генерации второй гармоники (ГВГ) на длине волны 10,2 мкм она составляет  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , что исключает необходимость термостатирования кристалла [8]. При этом спектральная ширина синхронизма составляет  $4,9 \text{ см}^{-1}$  из-за слабой спектральной зависимости двулучепреломления, а угол поля зрения достигает  $4,2^\circ$ . Дисперсионные зависимости показателей преломления кристаллов определялись методом угла наименьшего отклонения с использованием модернизированного варианта гониометра-спектрометра ГС-5. Полученные данные аппроксимировались уравнениями Сельмейера, и находились соответствующие константы этих уравнений, которые использовались для расчета условий фазового и группового синхронизмов для различных типов преобразования частоты [9].

На наиболее простом примере ГВГ покажем, как оценивалась эффективность преобразователей частоты. В известную систему «укороченных» уравнений для комплексных амплитуд  $A_1$  и  $A_2$  волны накачки и ВГ [10] для 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 вид

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

где  $k_1$  и  $k_2$  – волновые числа волн накачки и ВГ;  $\Delta k = k_1 - 2k_2$  – волновая расстройка;  $\beta_{1,2}$ ,  $d_{1,2\text{eff}}$ ,  $\delta_{1,2}$ ,  $\sigma_{1,2} = 4\pi k_{1,2} d_{1,2\text{eff}} / n^2(\omega_1, \omega_2)$  – углы сноса, эффективные нелинейные восприимчивости, коэффициенты линейных потерь и нелинейной связи соответственно;  $T$  – превышение температуры кристалла относительно внешней;  $\gamma_{1,2} = \kappa_{1,2} \partial n_{1,2} / \partial T$  – коэффициенты, учитывающие тепловое самовоздействие;  $\chi = \kappa / (\rho C_p)$  и  $\kappa$  – коэффициенты температуропроводности и теплопроводности;  $\rho$  – плотность;  $C_p$  – удельная теплоемкость.

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.

Процесс ГВГ приводит к асимметричной деформации пучка из-за влияния эффекта сноса излучений накачки и второй гармоники, распространяющихся в кристалле, а значит и к соответствующему асимметричному развитию тепловых процессов [11]. В этом случае точное выполнение условий синхронизма на оси пучка не является оптимальным, максимум эффективности можно получить при некоторой отстройке от него.

### Экспериментальное исследование преобразователей частоты

Основная причина, препятствующая разработке и использованию когерентных источников высокой яркости, перестраиваемых в широких диапазонах, заключалась в низком уровне воспроизводимости параметров нелинейно-оптических элементов в условиях высокой интенсивности (плотности мощности) лазерной накачки. Отсутствие достоверных и систематизированных данных об оптических свойствах кристаллов  $ZnGeP_2$  не позволяло создать надежные преобразователи частоты высокоинтенсивного излучения.

Известно, что характер распределения точек зарождения оптического пробоя свидетельствует о связи механизма пробоя с объемными или поверхностными размерными структурными дефектами кристаллов (микровключениями и примесными атмосферами вблизи дислокаций), и это позволяет надеяться на существенное повышение порога оптического пробоя в случае получения более совершенных кристаллов.

Лучевая стойкость — один из ключевых параметров для эффективного преобразования частоты. Для ее корректного определения использовался ТЕА  $CO_2$ -лазер, работающий в  $TEM_{00}$ -режиме с высокостабильными выходными параметрами. Установлено, что для такого излучения накачки она составляет  $142 \pm 9$  МВт/см<sup>2</sup> [12].

С начала 80-х гг. XX в. проведены многочисленные эксперименты по преобразованию частоты твердотельных и молекулярных ИК-лазеров в  $ZnGeP_2$ , результаты которых вошли в две докторские диссертации (Ю.М. Андреев, П.П. Гейко), подробно описаны в монографии [9] и частично представлены в табл. 1, 2. К числу наиболее интересных можно отнести ГВГ и смешение частоты  $CO_2$ -лазера с модуляцией добротности, работающего в основных, секвенционных  $10^{01}-10^{00}$  и  $00^{02}-10^{01}$  и 4,3 мкм полосах излучения. Удвоение частоты  $CO$ -лазеров с модуляцией добротности осуществлено в режиме

Таблица 1

Реализованные генераторы второй гармоники

Лазер накачки	Параметры излучения накачки		$\eta_p, \%$
	$\lambda, \text{ мкм}$	$I, \text{ Вт/см}^2$	
$CO_2$ с модуляцией добротности	9,2–10,8; 4,3	$(0,5-1,0) \cdot 10^5$	5; 10,1
$CO_2:Xe$ с модуляцией добротности	9,55	$0,5 \cdot 10^6$	6,8
ТЕА $CO_2$	9,2–10,8	$6 \cdot 10^7$	9,3
ВГ ТЕА $CO_2$	4,65	$3,5 \cdot 10^7$	6,8
Гибридный $CO_2$ ( $\tau = 1$ нс)	9,28	$10^9$	83,5
ВГ гибридного $CO_2$ ( $\tau = 1$ нс)	4,64	$0,3 \cdot 10^9$	22
Непрерывный $CO$	5,3–6,1	$2,5 \cdot 10^5$	0,5;
$CO$ с модуляцией добротности	5,3–6,1	$2,5 \cdot 10^5$	3,2

Примечание.  $I$  — интенсивность;  $\eta_p$  — эффективность.

Таблица 2

Реализованные генераторы суммарных и разностных частот, четвертой гармоники, параметрической люминесценции

Тип преобразования частоты	Лазеры накачки	Параметры излучения накачки			$\eta_p, \%$
		$\lambda, \text{ мкм}$	$I, \text{ Вт/см}^2$	$\tau, \text{ с}$	
Генерация суммарных частот	$CO_2$ с модуляцией добротности	4,3; 10,4	$2 \cdot 10^5$	$(2-6) \cdot 10^{-7}$	20 от 4,3 мкм
	На смеси $CO:CO_2$	5,3–6,1 и 9,2–10,8	$10^7$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-2}$ от молекул $CO$
Ап-конверсия	$CO_2$ с модуляцией добротности Nd:YAG	10,51	$8 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-6}$	2
		1,064	$3 \cdot 10^5$	$5 \cdot 10^{-6}$	
Генерация разностных частот	$Er^{3+}:CaF_2$	2,76	$8 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-8}$	3
	$Er^{3+}:YAG$	2,94	$8 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^{-8}$	
	Непрерывный $CO_2$	10,6	$3 \cdot 10^2$		
Генерация четвертой гармоники	ТЕА $CO_2$	9,28	$10^9$	$2 \cdot 10^{-9}$	15
		9,2–10,5	$6 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	1
Параметрическая люминесценция	$Er^{3+}:YSGG$	2,79	$10^{10}$	$10^{-10}$	10

некритичного спектрального синхронизма с шириной синхронизма более  $500 \text{ см}^{-1}$ .

В преобразованном по частоте спектре этого лазера найдено 213 линий излучения из-за одновременно идущих процессов генерации суммарных частот различных пар линий излучения накачки. При генерации второй и четвертой гармоник импульсом длительностью 1 нс  $\text{CO}_2$ -лазера, используемого в установке для осуществления лазерного термоядерного синтеза, достигнуты рекордные эффективности: 83,5% для первого каскада и 17% для второго [13]. Также было экспериментально установлено отсутствие трансформации волнового фронта излучения накачки в процессе преобразования частоты.

Показана и экспериментально подтверждена возможность создания широкополосного источника излучения в диапазоне 2–12 мкм со спектральной плотностью преобразованных линий вплоть до  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  на базе одного  $\text{CO}_2$ -лазера низкого давления и преобразователей частоты на основе кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$ , включающих генераторы гармоник и комбинаторных частот, в том числе неосновных полос излучения [14].

С помощью предложенного источника излучения на основе одного  $\text{CO}_2$ -лазера, работающего и в нетрадиционных полосах, с комплектом преобразователей частоты реально измерение концентраций многих газовых составляющих атмосферы [15]. В ИОА СО РАН был создан усовершенствованный вариант газоанализатора «Резонанс», снабженный преобразователями частоты из  $\text{ZnGeP}_2$ ; в дальнейшем преобразователи частоты использованы в семействе трассовых измерителей серии «Трал» [16].

Проведены измерения концентраций СО на частоте ВГ линии  $9R(18)$  с центром  $\nu = 2154,604 \text{ см}^{-1}$ , совпадающей с линией поглощения  $R(2)$  основной полосы СО с центром  $\nu = 2154,596 \text{ см}^{-1}$  и коэффициентом поглощения  $\alpha = 29,7 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ . При длине трассы 2 км точность измерений составила 4% от фоновой концентрации СО 100 ppb; также проводились измерения  $\text{N}_2\text{O}$  на суммарных частотах. Высокое содержание СО позволило провести контроль его содержания с использованием топографических целей в качестве отражателей.  $\text{CO}_2$ -лазер работал в импульсно периодическом режиме, с частотой повторения 1 кГц и пиковой мощностью до 3 кВт, его излучение удваивалось по частоте с эффективностью 5%. При использовании топографических объектов, удаленных на расстояние до 500 м, и применении криогенных InSb-фотодиодов реализуемое отношение сигнал/шум при накоплении за 1 мин достигает 100 и позволяет контролировать фоновое и надфоновое содержание СО. В число газов, зондируемых на длине волны ВГ линии  $9P(26)$ , включен карбонилсульфид OCS (по линии поглощения на частоте  $2082,5596 \text{ см}^{-1}$  с интенсивностью  $1,17 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/(\text{мол} \cdot \text{см})$ ), а также NO (по дуплету линий поглощения на  $1871,07$  и  $1871,06 \text{ см}^{-1}$ , совпадающих с точностью 0,01 и  $0,02 \text{ см}^{-1}$  со ВГ линии излучения  $10P(27)$   $\text{CO}_2$ -лазера [17]). Полевые испытания подтвердили результаты оценок и показа-

ли высокие характеристики как преобразователей частоты, так и газоанализаторов в целом.

## Заключение

Комплексный подход к решению задачи создания высокоэффективных преобразователей частоты излучения лазеров ИК-диапазона позволил достичь следующих результатов.

Разработан оригинальный технологический цикл получения кристаллов нелинейно-оптических материалов высокого оптического качества. В частности, для кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  предложена последовательность технологических операций (синтез соединения – выращивание монокристаллов – послеростовые модификации свойств материала), позволяющая получать кристаллы с оптическими потерями менее  $0,1 \text{ см}^{-1}$  в области 1,9–8,3 мкм.

Результаты комплекса работ позволили производить поставки материала и нелинейно-оптических элементов из монокристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  ряду зарубежных фирм Германии, Литвы, Китая и др. на сумму ~100000 евро/год. Однако запрет экспортных поставок нелинейно-оптических элементов из монокристаллов  $\text{ZnGeP}_2$ , вступивший в силу с октября 2013 г., существенно ограничил возможности развития экспериментальных работ по технологии нелинейно-оптических материалов.

Объединенными усилиями сотрудников ИМКЭС и ИОА СО РАН разработаны преобразователи частоты практически всех типов лазеров среднего и ближнего ИК-диапазонов. Эти преобразователи отличаются высокой эффективностью и хорошими эксплуатационными характеристиками, что позволило выпустить опытную партию преобразователей частоты лазерного излучения «Спектр». Продемонстрированы возможности применения преобразователей частоты излучения  $\text{CO}_2$ -лазеров в составе трассовых газоанализаторов для определения фонового и надфоновое содержания оксида углерода и закиси азота.

1. *Ivanova M.M., Ivanov E.K., Zlatkin L.B., Prochukhan V.D.* Growing and some optical properties of  $\text{ZnGeP}_2$  // Phys. Instrum. Semiconduct. 1969. V. 3, N 12. P. 1871–1873.
2. *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.
3. *Dmitriev V.G., Gurzadyan G.G., Nikogosyan D.N.* Handbook of Nonlinear Optical Crystals. New York; Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. 413 p.
4. *Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Semchinova O., Uffmann D.* Synthesis and growth of  $\text{ZnGeP}_2$  crystals for nonlinear optical applications // J. Cryst. Growth. 2000. V. 213. P. 334–339.
5. *Verozubova G.A., Gribenyukov A.I., Korotkova V.V., Vere A.W., Flynn C.J.*  $\text{ZnGeP}_2$  growth: Melt nonstoichiometry and defect substructure // J. Cryst. Growth. 2002. V. 237. P. 2000–2004.
6. *Верозубова Г.А., Грибенюков А.И.* Рост кристаллов  $\text{ZnGeP}_2$  из расплава // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 1. С. 175–180.

7. Verozubova G.A., Okunev A.O., Gribenyukov A.I., Trofitov A.Yu., Trukhanov E.M., Kolesnikov A.V. Growth and defect structure of ZnGeP<sub>2</sub> crystals // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 1122–1126.
8. Гейко П.П., Андреев Ю.М. Сравнительный эксперимент по удвоению частоты ТЕА СО<sub>2</sub>-лазеров в кристаллах ZnGeP<sub>2</sub>, AgGaSe<sub>2</sub> и GaSe // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13, № 12. С. 1146–1149.
9. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Горобец В.А., Ланская О.Г., Петухов В.О., Солдаткин Н.П., Тихомиров А.А. Лидарные системы и их оптико-электронные элементы. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2004. 525 с.
10. Дмитриев В.Г., Тарасов Л.В. Прикладная нелинейная оптика. М.: Физматлит, 2004. 512 с.
11. Гейко П.П. Моделирование генерации второй гармоники импульсного СО<sub>2</sub>-лазера в нелинейных кристаллах тройных полупроводников с учетом теплового самовоздействия // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16, № 8. С. 736–744.
12. Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Воеводин В.Г., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Иващенко М.В., Карпузи́ков А.И., Шерстов И.В. Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине волны 9,55 мкм // Квант. электрон. 2001. Т. 31, № 12. С. 1075–1078.
13. Андреев Ю.М., Баранов В.Ю., Воеводин В.Г., Гейко П.П., Грибенюков А.И., Изюмов С.В., Письменный В.Д., Сатов Ю.А., Стрельцов А.П. Эффективная генерация второй гармоники наносекундного импульса СО<sub>2</sub>-лазера // Квант. электрон. 1987. Т. 14, № 11. С. 2252–2254.
14. Андреев Ю.М., Гейко П.П. Источник излучения в диапазонах 2,1–2,3 и 3,7–4,3 мкм для спектроскопии атмосферы // Журн. прикл. спектроскопии. 2001. Т. 68, № 6. С. 812–814.
15. Гейко П.П., Романовский О.А., Харченко О.В. Возможности преобразования частоты СО<sub>2</sub>- и СО-лазеров в монокристалле Тl<sub>3</sub>AsSe<sub>3</sub> для целей газоанализа атмосферы // Журн. прикл. спектроскоп. 1992. Т. 56, № 5–6. С. 774–780.
16. Андреев Ю.М., Воеводин В.Г., Грибенюков А.И., Давыдов В.Н., Журавлев В.И., Капитанов В.А., Стучебров Г.А., Хмельницкий Г.С. Трассовый газоанализатор на основе перестраиваемого СО<sub>2</sub>-лазера с удвоением частоты // Журн. прикл. спектроскоп. 1987. Т. 47, № 1. С. 15–20.
17. Matvienko G.G., Andreev Yu.M., Badikov V.V., Geiko P.P., Grechin S.G., Karapuzikov A.I. Wide band frequency converters for Lidar systems // Proc. SPIE. 2002. V. 4546. P. 119–126.

***P.P. Geiko, A.I. Gribenyukov. Development of the technology of nonlinear optical ZnGeP<sub>2</sub> crystals and laser radiation frequency converters for atmospheric gas analysis systems.***

The results of long-term research on the optimization of technological processes for obtaining crystals with high optical quality that meets the requirements of mass production of nonlinear optical elements are presented. The physical nature of the defects that determine the optical losses of nonlinear optical ZnGeP<sub>2</sub> crystals is clarified. Methods and modes of effective post-post processing of single crystals that provide an increase in optical quality are proposed. Precision thermal equipment has been developed for the synthesis of multicomponent compounds and the growth of crystals with controlled properties. The conducted research cycle allowed us to obtain crystals with record absorption coefficients and breakdown thresholds. The dispersion properties of single crystals are investigated. The conditions for phase matching and conversion efficiency of laser pulses of various durations and wavelengths are calculated. Based on the calculations performed, nonlinear optical elements were manufactured, which were used in numerous experiments on the conversion of the frequency of laser radiation. The results of some experiments on frequency conversion in ZnGeP<sub>2</sub> crystals, which were also used in atmospheric trace gas analysis systems, are briefly presented.