

ИСТОЧНИКИ И ПРИЕМНИКИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 621.373.826

Дж.-Ж. Хуанг¹, Ю.М. Андреев², В.В. Бадиков³, П.П. Гейко², В.Л. Панютин³,
Д.-М. Рен¹, Ю.-Ч. Чу¹, А.А. Фентисова³, Ю.Н. Фролов⁴, Х.-Е. Ху¹,
Г.В. Ланский², Г.С. Шевырдяева³

Генерация второй гармоники ТЕА–СО₂-лазеров
в Cd_xHg_(1-x)Ga₂S₄

¹ Харбинский технологический институт, г. Харбин, КНР

² Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск, Россия

³ Кубанский государственный университет, г. Краснодар, Россия

⁴ РНЯЦ, ВНИИЭФ, Исследовательский институт лазерной физики, г. Саров, Россия

Поступила в редакцию 15.09.2003 г.

Определен состав новых смешанных нелинейных кристаллов Cd_xHg_(1-x)Ga₂S₄, выращенных при исходном, на стадии подготовки ростового процесса, отношении смещения $x = 0,35$, а также спектр прозрачности, дисперсионные свойства и коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка. Порог разрушения 271 МВт/см² для 30-нс импульсов ТЕА–СО₂-лазера накачки в 1,7–2,0 раза превосходит лучевую стойкость кристаллов ZnGeP₂. Впервые реализовано параметрическое преобразование частоты, а именно генерация второй гармоники СО₂-лазеров. Внешняя эффективность удвоения в три раза превысила эффективность кристаллов ZnGeP₂ и составила 0,12% по энергии и 0,22% по пиковой мощности при интенсивности накачки, составляющей 10% от пороговой интенсивности накачки.

Введение

Создание эффективных генераторов второй гармоники (ГВГ) СО₂-лазеров на основе хорошо известных нелинейных кристаллов CdGeAs₂ (диапазон прозрачности 2,4–18,0 мкм) затруднен из-за наличия существенных оптических потерь на длинах волн второй гармоники (ВГ), характеризующихся коэффициентом ослабления $\alpha = 0,3 \div 0,5 \text{ см}^{-1}$. Эффективность ГВГ на основе кристаллов ZnGeP₂ (0,74–12,0) ограничена большими потерями на длинах волн основного излучения, $\alpha = 0,8 \div 1,2 \text{ см}^{-1}$. Вследствие малой лучевой стойкости, относительно низких нелинейных и низких тепловых свойств кристаллы AgGaSe₂ (0,71–19,0) и Tl₃AsSe₃ (1,28–17,0) также не позволяют решить рассматриваемую проблему. Плохая спайность слоистых кристаллов GaSe обуславливает предельно низкие механические свойства и невысокую теплопроводность в направлении, ортогональном слоям роста, маскирует высокие естественные нелинейные свойства, что препятствует созданию эффективных ГВГ СО₂-лазеров на их основе [1]. Спектральное положение коротковолновых границ спектров прозрачности перечисленных кристаллов и их особенности, указанные выше, не позволяют создать также параметрические генераторы света (ПГС) среднего ИК-диапазона с накачкой широко распространенными и хорошо отработанными в техническом плане Nd:YAG-лазерами. Хотя Nd:YAG-лазеры могут использоваться для накачки ПГС на основе кристаллов AgGaS₂ (0,47–13,0) [1], LiInS₂ (0,4–12,5) [2]

и LiInSe₂ (0,6–12,2) [3], получить эффективную параметрическую генерацию в них не удастся из-за явно невысоких нелинейных и тепловых свойств [4].

Новые нелинейные кристаллы HgGa₂S₄ (0,49–14,3 мкм) имеют экспериментально подтвержденные преимущества по отношению ко всем вышеупомянутым кристаллам как в создании ГВГ СО₂-лазеров, так и по потенциальной эффективности ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой излучением Nd:YAG-лазера [5, 6, 11–14]. Их лучевая стойкость в 2–3 раза превышает стойкость кристаллов CdGeAs₂, ZnGeP₂, Tl₃AsSe₃, AgGaSe₂ и GaSe. Достаточно высокие нелинейные свойства ($d_{36} = 35 \text{ пм/В}$ и $d_{31} = 15 \text{ пм/В}$) при меньших значениях показателей преломления, а также более оптимальные условия согласования фаз по сравнению с вышеперечисленными кристаллами поставили их на второе место по эффективности ГВГ СО₂-лазеров (после кристаллов CdGeAs₂, работающих при криогенных температурах) и на первое место по потенциальной эффективности ПГС среднего ИК-диапазона с накачкой излучением твердотельных лазеров ближнего ИК-диапазона вообще и Nd:YAG-лазера в частности [6]. С другой стороны, кристаллы HgGa₂S₄ не обеспечивают условий не критичного 90°-го фазового синхронизма (УНФС) для ГВГ и ПГС, снимающих ограничения на длину используемых образцов кристаллов (ограничения обусловлены «эффектом сноса» взаимодействующих излучений). Отметим, что эффективность преобразования частоты пропорциональна квадрату длины используемых образцов кристаллов. Для кристаллов HgGa₂S₄

УНФС обеспечивает максимально возможное значение эффективного коэффициента нелинейной восприимчивости.

В работах [7–10] для преодоления проблемы достижения УНФС были разработаны и исследованы твердые растворы двух нелинейных кристаллов группы $A^IVB^III C_2^{VI}$ и кристаллов группы $A^IV B_2^{VI}$. Один из кристаллов группы $A^IV B^III C_2^{VI}$ [11] имел малое или нулевое двулучепреломление. Условия не критичного синхронизма в таких смешанных кристаллах получены подбором отношения смещения χ двух исходных кристаллов. Предполагалось, что смешанные кристаллы должны быть более эффективными в преобразовании частот по отношению к исходным анизотропным кристаллам, если второй кристалл, который может быть изотропным, характеризуется более высоким значением коэффициента качества $M = d^2/n^3$, где d – коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка; n – среднее значение показателя преломления на длинах волн взаимодействующих излучений. Тем не менее исследования преобразователей частоты на основе смешанных кристаллов $CdGe(As_xP_{1-x})_2$ [7], $AgGa_xIn_{1-x}S_2$ [8], $AgGa_xIn_{1-x}Se_2$ [9, 10] и $AgGa(S_xSe_{1-x})_2$ [7] лишь в случае использования кристаллов $AgGa_xIn_{1-x}Se_2$ для ГВГ CO_2 -лазеров подтвердили это предположение.

В данной статье приводятся результаты исследования оптических свойств, состава и лучевой стойкости нового смешанного кристалла, полученного по схеме $HgGa_2S_4:CdGa_2S_4 \rightarrow Cd_xHg_{(1-x)}Ga_2S_4$, а также параметров исследованных удвоителей частоты CO_2 -лазеров на его основе.

1. Линейные оптические свойства

Исходный отрицательный двулучепреломляющий кристалл $HgGa_2S_4$ имеет точечную группу симметрии $\bar{4}$, температуру плавления $880^\circ C$, твердость по Моосу 3–3,5 и плотность $4,95 \text{ г/см}^3$. Ширина его запрещенной зоны $2,84 \text{ эВ}$, а область прозрачности исследуемого образца кристалла желтого цвета длиной $3,1 \text{ мм} - 0,51\text{--}14,3 \text{ мкм}$ по уровню 0,1 [5, 6, 11–14]. Другой исходный кристалл, $CdGa_2S_4$, имеет ту же точечную группу симметрии, диапазон прозрачности $0,4\text{--}13,0 \text{ мкм}$ по уровню 0,1, температуру плавления $984^\circ C$, плотность $3,97 \text{ г/см}^3$ и на 10% меньший коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка по сравнению с кристаллом $HgGa_2S_4$, двулучепреломление $B \leq 0,006$ [15, 16].

Исследуемый образец смешанного монокристалла $Cd_xHg_{(1-x)}Ga_2S_4$ вырезан из хвостовой части були, выращенной вертикальным методом Бриджмена из исходного материала, характеризующегося отношением смещения $\chi = 0,35$ на стадии подготовки ростового процесса. Из химического микроанализа с помощью электронно-эмиссионного микроскопа (M/S Joel, Япония) со спектрофотометрической приставкой Link (Германия) подтверждена стехиометричность его состава. Максимальные вариации содержания компонентов отражены в хими-

ческой формуле $Cd_{0,1\pm 0,06}Hg_{0,9\pm 0,06}Ga_{2\pm 0,12}S_{4\pm 0,09}$. Данные о среднем содержании Cd в этом образце существенно отличаются от результатов предварительного анализа Cd ($0,35 \pm 0,07$) [17]. Это говорит о более существенном изменении отношения смещения кристаллов вследствие взаимодействия со стенками ростового контейнера и, как это ожидалось, по длине выращенной були. Отметим, что различие в ожидаемом содержании Cd и определенном по экспериментально найденным значениям углов синхронизма отмечено также в работе [18].

Коротковолновая часть спектра прозрачности исследуемого образца толщиной $2,1 \text{ мм}$ была измерена с помощью спектрофотометра Shimadzu UV 3101PC ($0,3\text{--}3,2 \text{ мкм}$) (рис. 1, а), а длинноволновая (рис. 1, б) – с помощью спектрофотометра Sperecord 80M IR ($2,5\text{--}25,0 \text{ мкм}$) в сравнении со спектром прозрачности $HgGa_2S_4$.

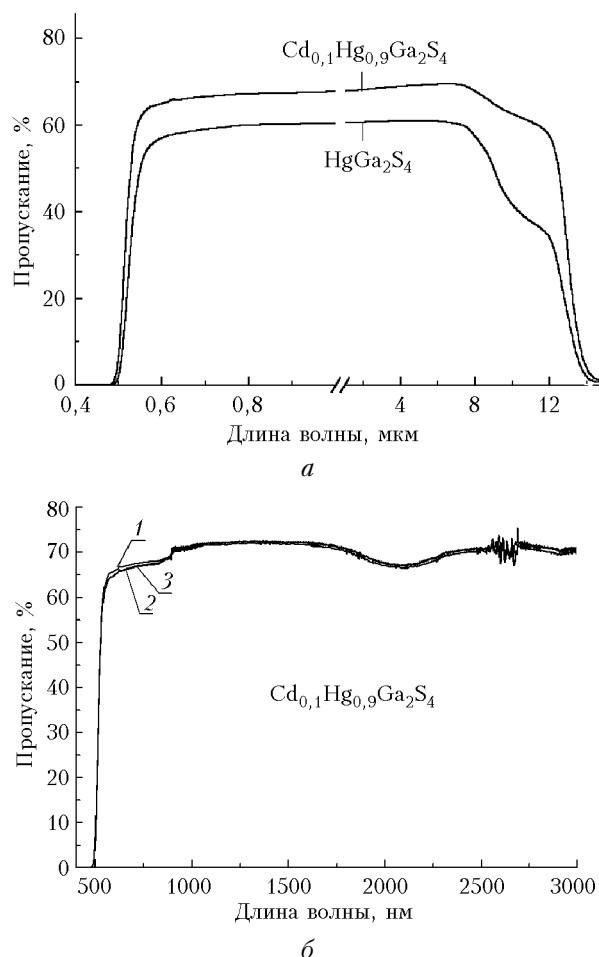


Рис. 1. Полный спектр пропускания 2,1-мм кристалла $Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga_2S_4$, 3,1-мм кристалла $HgGa_2S_4$ (а) и коротковолновая часть спектра пропускания кристалла $Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga_2S_4$ в деталях (б)

Из рис. 1 видно, что коротковолновая часть спектра прозрачности смешанного кристалла смещена по сравнению с кристаллом $HgGa_2S_4$ в коротковолновую область спектра с 510 на 495 нм, а длинноволновая часть практически одинакова для

обоих кристаллов и находится в районе 14,3 мкм по «0» уровню. Эти результаты находятся в хорошем соответствии с результатами предварительных исследований [17] и данными работы [18]. Установлено, что границы спектра прозрачности практически не чувствительны к поляризации излучения. Коэффициент поглощения в области длин волн CO₂-лазера, обусловленный фоновым поглощением, несколько ниже, чем у кристаллов HgGa₂S₄, из-за наличия в кристаллической решетке более легких атомов Cd по сравнению с Hg и определен как $\leq 0,2 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1,б видно наличие слабого пика поглощения на длине волны 2,07 мкм, который, возможно, обусловлен точечными дефектами. Таким образом, смешанный кристалл имеет даже несколько более широкий спектр прозрачности, чем исходный анизотропный кристалл HgGa₂S₄.

Такие свойства новых кристаллов позволяют прогнозировать возможность использования твердотельных Nd:YAG-, гольмиевых и эрбиевых лазеров для накачки этих кристаллов с целью преобразования излучения в среднюю ИК-область спектра. Возможна и реализация ГВГ CO₂-лазера.

2. Порог разрушения

На практике верхний предел эффективности преобразований частоты ограничен лучевой стойкостью кристаллов и определяется значением произведения $M \times I_d$, где I_d – лучевая стойкость кристалла; $M = d_{\text{ef}}^2/n^3$ – коэффициент качества кристалла, пропорциональный эффективности преобразования частоты; d_{ef} – эффективный коэффициент нелинейной восприимчивости второго порядка. Порог разрушения кристаллов Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga₂S₄ определен с помощью TEA–CO₂-лазера, работающего на линии излучения 9P(20) с длиной волны излучения 9,55 мкм, в сравнении с рядом других нелинейных кристаллов при идентичных условиях эксперимента. Процедура измерений описана в работе [4]. Лазер излучал до 560 мДж энергии в (30 ± 2)-нс импульсах (FWHM) в TEM₀₀-моду с содержанием около 90% общей энергии импульсов в их лидирующем пике. Генерация коротких импульсов получена путем использования оригинальной рабочей смеси CO₂:N₂:H₂ = 56:14:30 и тщательно разработанного источника питания.

Порог разрушения составил (271 ± 51) МВт/см², что на 13% ниже порога (310 ± 35) МВт/см² исходного кристалла HgGa₂S₄ светло-желтого цвета, хотя ожидалась бóльшая лучевая стойкость из-за боль-

шей лучевой стойкости второго исходного кристалла CdGa₂S₄ (на 20%) по отношению к HgGa₂S₄. Скорее всего, низкая лучевая стойкость смешанного кристалла обусловлена несовершенством технологии производства. Тем не менее его лучевая стойкость в 1,7–2,0 раза превысила лучевую стойкость таких широко используемых кристаллов, как CdGeAs₂ [(157 ± 13) МВт/см²], ZnGeP₂ (142 ± 9), AgGaSe₂ (139 ± 6) и AgGaS₂ (149 ± 6), на 20% лучевую стойкость нового кристалла AgGaGeS₄ (230 ± 9). Данные по лучевой стойкости HgGa₂S₄ хорошо совпадают с данными [11].

3. Условия фазосогласования

Дисперсионные зависимости показателей преломления n для обыкновенной n_o и необыкновенной n_e волн, определенные с помощью гониометра-спектрофотометра ГС-5 для исходных кристаллов, аппроксимированы уравнениями Сельмейера вида $n_{o,e}^2 = A_1 + A_3/(A_2 - \lambda^2) + A_5/(A_4 - \lambda^2)$, коэффициенты которых приведены в таблице.

Оценка дисперсионных свойств смешанных кристаллов Cd_(x)Hg_(1-x)Ga₂S₄ для текущих значений x производилась методом среднего взвешенного по выражению

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

Рассчитанные по этим значениям x кривые синхронизма для ГВГ по I типу трехчастотных взаимодействий приведены на рис. 2. Видно, что УНФС для ГВГ 9-мкм полосы излучения CO₂-лазеров по I типу трехчастотных взаимодействий может быть реализован в смешанных кристаллах Cd_(x)Hg_(1-x)Ga₂S₄ подбором отношения смешения в пределах значений $x = 0 \div 0,28$. Оценки показали, что при использовании уравнений Сельмейера для HgGa₂S₄, полученных Такаока [11], соответствующие значения величины x лежат в пределах 0–0,2. Отметим, что согласно рис. 2 при больших значениях отношения смешения УНФС могут быть реализованы для излучения химических HF- и DF-лазеров. Кроме того, из оценок следует, что смешанные кристаллы, так же как исходные HgGa₂S₄, пригодны для создания параметрических генераторов среднего ИК-диапазона с накачкой излучением Nd:YAG-лазеров и лазеров видимого диапазона спектра с перекрытием спектрального диапазона по крайней мере вплоть до 12 мкм.

Коэффициенты Сельмейера нелинейных кристаллов HgGa₂S₄ и CdGa₂S₄ светло-желтого цвета

Кристалл	n	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
HgGa ₂ S ₄	n_o	9,8040442	1500	–5797,5001	0,09216865	–0,24624395
	n_e	9,5181294	1500	–5702,0814	0,08526369	–0,22510314
CdGa ₂ S ₄	n_o	5,4973700	200	–46,488100	0,05875540	–0,17048600
	n_e	5,4818700	200	–48,185400	0,06180010	–0,17116300

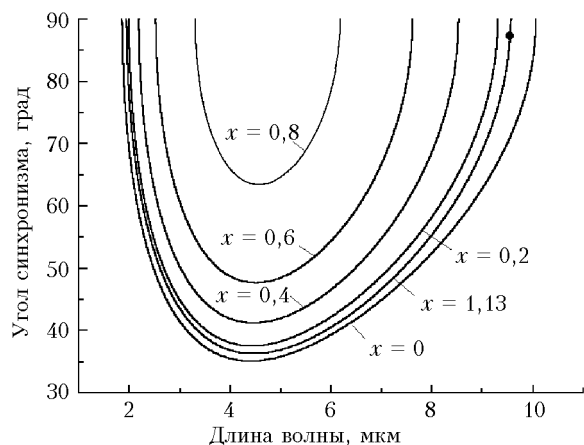


Рис. 2. Кривые синхронизма для ГВГ в кристаллах $Cd_xHg_{(1-x)}Ga_2S_4$ по I типу трехчастотных взаимодействий. Точка — экспериментальное значение угла синхронизма для ГВГ линии 9P(20) CO_2 -лазера с длиной волны излучения 9,55 мкм

4. Экспериментальное исследование генераторов второй гармоники CO_2 -лазеров

Вторая гармоника всех линий 9-мкм полосы излучения описанного выше CO_2 лазера и мини-ТЕА- CO_2 -лазера [4] получена при накачке кристалла $Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga_2S_4$, длиной 2,1 мм, вырезанного для реализации УНФС по I типу трехчастотных взаимодействий (рис. 3,а). Интенсивность накачки не превышала 10% от порога разрушения для исключения влияния тепловых процессов на результаты измерений. Для длины волны накачки 9,55 мкм угол синхронизма составил 87° (рис. 3,б), т.е. был близким к УНФС и варьировался в пределах 1° при переходе накачки от одной точки входной поверхности кристалла к другой. При этом в отдельных точках входа излучения в кристалл наблюдались искажения преобразованного излучения, типичные для неточной угловой настройки на направление синхронизма, а также искажения, обусловленные наличием точечных дефектов кристалла.

Согласно описанной выше методике оценок дисперсионных свойств смешанных кристаллов было установлено, что определенные экспериментально условия не критичного синхронизма для ГВГ линии 9P(20) реализуются при отношении смешения $x = 0,13$, если использовать уравнения Сельмейера–Бадикова [5] для $HgGa_2S_4$, и $x = 0,09$ при использовании уравнений, полученных Такаока [11]. Сравнение результатов оценок и эксперимента показывает, что последние уравнения лучше описывают условия фазового синхронизма для ГВГ CO_2 -лазера в $Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga_2S_4$, а следовательно и в $HgGa_2S_4$. Вариации пиковой мощности ВГ от длины волны можно объяснить интерференционными явлениями в используемом тонком образце кристалла достаточно высокого оптического качества.

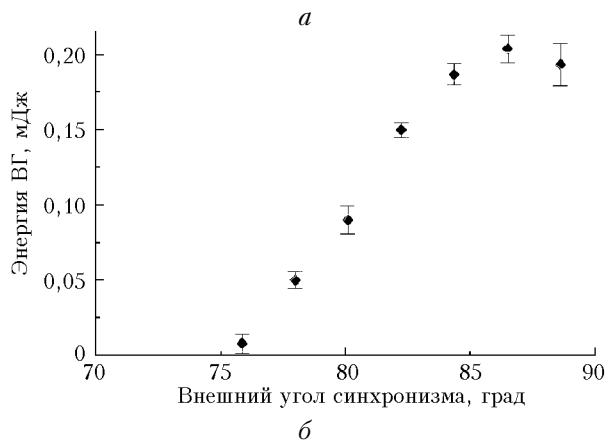
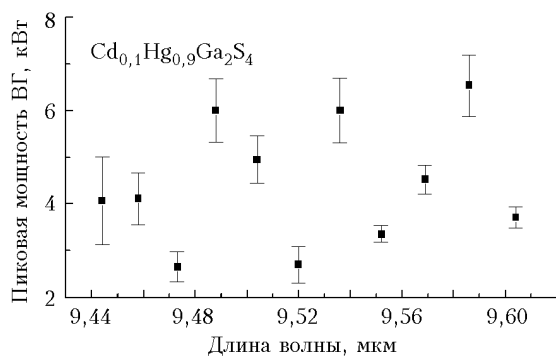


Рис. 3. Зависимость пиковой мощности второй гармоники от длины волны накачки (а) и энергии второй гармоники линии 9P(20) с длиной волны 9,55 мкм от угловой настройки на направление синхронизма (б)

Большая угловая ширина синхронизма (рис. 3,б) находится в хорошем соответствии с результатами оценок. Максимальная внешняя эффективность ГВГ составила 0,12% при плотности энергии накачки $518 \text{ мДж}/\text{см}^2$ и 0,22% по пиковой мощности. Прямое сравнение показало 3-кратное преимущество по сравнению с кристаллами $ZnGeP_2$. Однако, возможно, в силу несовершенства технологии выращивания эффективные исследуемых кристаллов не превысила эффективность кристаллов $HgGa_2S_4$. Максимальная энергия ВГ составила 0,21 мДж, а пиковая мощность 6 кВт.

Заключение

Установлено, что отношение смешения материалов в процессе выращивания смешанных нелинейных кристаллов может существенно измениться по отношению к исходному от $x = 0,35$ до $x = 0,1$ из-за наличия процессов взаимодействия со стенками контейнера и изменения состава загрузки в процессе выращивания. Исследованы линейные и нелинейные свойства, а также условия согласования фаз в смешанных нелинейных кристаллах $Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga_2S_4$. Установлено, что при $x = 0,1$ реализуются условия не критичного фазового синхронизма для генерации второй гармоники 9-мкм полосы CO_2 -лазера, при этом ее эффективность на 25% превосходит эффективность исходного кристалла $HgGa_2S_4$. Лучевая стойкость кристалла $Cd_{0,1}Hg_{0,9}Ga_2S_4$ $271 \text{ МВт}/\text{см}^2$

превосходит лучевую стойкость кристаллов CdGeAs₂, ZnGeP₂, AgGaSe₂ и AgGaS₂ в 1,7–2,0 раза. Внешняя эффективность генерации второй гармоники 0,22% по пиковой мощности и 0,12% по энергии, реализованная в образце смешанного кристалла длиной 2,1 мм, в три раза превысила эффективность кристаллов ZnGeP₂.

Проведенные оценки показали, что подбором отношения смещения кристаллов можно реализовать условия не критичного фазового синхронизма для многих других типов преобразования частоты, в частности для параметрической генерации света в среднем ИК-диапазоне при накачке излучением Nd:YAG-лазеров, а также лазеров видимого диапазона спектра.

1. *Curzadyan G.G., Dmitriev V.G., Nikogosyan D.N.* Handbook on Nonlinear Optical Crystals. New York; Berlin: Springer-Verlag, 1999. 413 p.
2. *Huang J., Ren D., Hu X., Qu Y., Andreev Yu.M., Geiko P.P., Shaiduko A.V., Grechin S.G.* Optical properties and phase-matching in LiInS₂ // Chin. Opt. Lett. 2003. V. 1. N 4. P. 237–240.
3. *Badikov V.V., Chizhikov V.I., Efimenko V.V., Efimenko T.D., Panyutin V.L., Shevyrdyaeva G.S., Sherbakov S.I.* Optical properties of lithium indium selenide // Opt. Mater. 2003. V. 23. P. 575–581.
4. *Андреев Ю.М., Бадиков В.В., Воеводин В.Г., Гейко Л.Г., Гейко П.П., Иващенко М.В., Карпузииков А.И., Шерстов И.В.* Лучевая стойкость нелинейных кристаллов на длине 9,55 мкм // Квант. электрон. Т. 31. № 12. С. 1075–1078.
5. *Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Панютин В.Л., Пшеничников С.М., Репяхова Т.М., Рычик О.В., Розенсон А.Е., Троценко Н.К., Устинов Н.Д.* Выращивание и оптические свойства тиогалата ртуты // Квант. электрон. 1979. Т. 6. № 8. С. 1807–1809.
6. *Ren D., Huang J., Qu Y., Hu X., Zhang L., Andreev Yu.M., Geiko P.P., Badikov V.V., Lanskii G.V., Tikhomirov A.A.* Optical properties and CO₂ laser SHG with HgGa₂S₄ // Chin. Opt. Lett. 2003. V. 1. N 10. P. 613–615.
7. *Mikkelsen J.C., Kildal H.* Phase studies, crystal growth, and optical properties of CdGe(As_{1-x}P_x)₂ and

AgGa(Se_{1-x}S_x)₂ solid solutions // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. N 1. P. 426–431.

8. *Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Панютин В.Л., Пшеничников С.М., Розенсон А.Е., Скребищева С.В., Троценко Н.К., Устинов Н.Д.* Выращивание и оптические свойства системы AgGa_{1-x}In_xS₂ // Квант. электрон. 1980. Т. 7. № 10. С. 2237–2239.
9. *Bhar G.C., Das S., Chatterjee U., Datta P.K., Andreev Yu.M.* Noncritical second harmonic generation of CO₂ laser radiation in mixed chalcopirite crystal // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 10. P. 1316–1318.
10. *Андреев Ю.М., Батулин И.С., Гейко П.П., Гусамов А.И.* Удвоение частоты CO₂-лазеров в новом нелинейном кристалле AgGa_xIn_{1-x}Se₂ // Квант. электрон. 1999. Т. 29. N 1. С. 1–6.
11. *Takaoka E., Kato K.* Tunable IR generation in HgGa₂S₄ // Tech. Digest. CLEO '98. 1998. P. 253–254.
12. *Бадиков В.В., Матвеев И.Н., Пшеничников С.М., Рычик О.В., Троценко Н.К., Устинов Н.Д., Щербатов С.М.* Выращивание и нелинейные свойства HgGa₂S₄ // Квант. электрон. 1980. Т. 7. № 10. С. 2235–2237.
13. *Rotermund F., Petrov V.* Mercury thiogallate mid-infrared femtosecond optical parametric generator pumped at 1.25 μm by a Cr:forsterite regenerative amplifier // Opt. Lett. 2000. V. 25. N 10. P. 746–748.
14. *Rotermund F., Petrov V., Noack F.* Difference frequency generation of intense femtosecond pulses in the mid-infrared (4–12 μm) using HgGa₂S₄ and AgGaS₂ // Opt. Commun. 2000. V. 185. P. 177–181.
15. *Levine B.F., Bethea C.G., Kasper H.M.* Nonlinear optical susceptibility of thiogallate CdGa₂S₄ // IEEE J. Quantum Electron. 1974. V. 12. P. 904–906.
16. *Головей М.И., Переш Е.Ю., Семрад Е.Е.* Получения и свойства полупроводниковых материалов сложного состава, перспективных для квантовой электроники и оптоэлектроники // Квант. электрон. 1981. Т. 20. № 1. С. 93–101.
17. *Andreev Yu.M., Geiko P.P., Badikov V.V., Bhar G.C., Das S., Chaudhury A.K.* Nonlinear optical properties of defect tetrahedral crystals HgGa₂S₄ and AgGaGeS₄ and mixed chalcopirite crystal Cd_(0.4)Hg_(0.6)Ga₂S₄ // Nonlinear Opt. 2002. V. 29. N 1. P. 19–27.
18. *Petrov V., Rotermund F.* Application of the solid solution Cd_xHg_{1-x}Ga₂S₄ as a nonlinear optical crystal // Opt. Lett. 2002. V. 27. N 19. P. 1705–1707.

J. Huang, Yu.M. Andreev, V.V. Badikov, P.P. Geiko, V.L. Panyutin, D. Ren, Y. Qu, A.A. Fentisova, Yu.N. Frolov, X. Hu, G.V. Lanskii, G.S. Shevyrdyaeva. **Second harmonic generation of TEA CO₂ lasers in Cd_xHg_(1-x)Ga₂S₄.**

Composition of new mixed nonlinear crystals Cd_xHg_(1-x)Ga₂S₄ grown at $x = 0.35$ for initial charge is determined, so as transparency spectrum, disperse properties and coefficient of second-order nonlinear susceptibility. Damage threshold of 271 MW/cm² for 30 ns pump TEA CO₂ laser pulses is 1.7–2.0 times over ZnGeP₂ threshold. For the first time, parametric frequency conversion, i.e., second harmonic generation of CO₂ lasers is realized. SHG external efficiency is 3 times of SHG efficiency in ZnGeP₂ and equal to 0.12% in energy and 0.22% in peak power at pump intensity, that is, 10% of damage level intensity.