

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 535.375.54

ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ СИЛИКАТ $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ – НОВЫЙ ВКР-АКТИВНЫЙ КРИСТАЛЛ

© 2019 г. А. А. Каминский^{1,*}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

* E-mail: kaminalex@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2019 г.

После доработки 21.03.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Сообщается о новом ВКР-активном кристалле $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ и его стационарной стоксовой и анти-стоксовой $\chi^{(3)}$ -нелинейной генерации в видимом диапазоне длин волн и о перспективах его использования в само-ВКР лазерных конвертерах.

DOI: 10.1134/S0023476119050096

Кристаллы с разупорядоченной D_{2d}^3 -тетрагональной структурой “мелилита”¹ привлекают внимание исследователей более 50 лет (начиная с $\text{Ba}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7 : \text{Nd}^{3+}$ [1]) как материалы-основы для Ln^{3+} -лазанта-ионов [2, 3]. Среди них Nd^{3+} -содержащие лазерные силикаты $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ [4] и $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ [5], для которых наиболее изучены генерационные возможности и оценен прикладной потенциал. В частности, на основе кристаллов $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7 : \text{Nd}^{3+}$ созданы лазеры, излучающие в одномикронном диапазоне длин волн (межмультиплетный переход ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) в режимах генерации: пикосекундном [6], импульсном с ламповой накачкой с многоджоульной выходной энергией [7], непрерывном с диодно-лазерной накачкой [8] и др. Перечисленные результаты мотивировали постановку настоящего исследования по расширению арсенала лазерных прикладных возможностей титульного кристалла, используя опыт современной физики вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) кристаллов (например, [9]). В работе открыт эффект $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга в D_{2d}^3 -тетрагональном кальций-галлиевом силикате и изучены его спектры стоксовой и антистоксовой генерации, возбужденной в видимом диапазоне длин волн.

Исследования по обнаружению ВКР в кристалле $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ проведены в условиях стационарного возбуждения его $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга

импульсами длительностью $\tau_b \approx 60$ пс второй гармоники ($\lambda_b = 0.53207$ мкм) излучения основного канала генерации ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($\lambda = 1.06415$ мкм) пикосекундного $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера.

Использована безрезонаторная (однопроходная) схема эксперимента с ориентированными образцами в виде брусков сантиметрового размера без просветляющего покрытия их плоскопараллельных торцов. Некоторые кристаллофизические свойства исследуемого кристалла приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кристалл-основа $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ для Nd^{3+} -лазанта-ионов

Пр. гр. [5]	$D_{2d}^3, P\bar{4}2_1m$ (№ 113)
$a = b, c, \text{\AA}$ [5, 10]	7.793(3), 5.132(2)
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ [5, 11]	~1465
Оптическая прозрачность, мкм [12]	~0.25–5.5
Нелинейность	$\chi^{(2)} + \chi^{(3)}$
Показатели преломления [12]*	$n_{o,e}^2 = 1 + (k_{o,e}\lambda^2)/(\lambda^2 - \lambda_{o,e}^2)$
Нелинейный показатель преломления, $\text{м}^2/\text{Вт}$ [13]	$n_2 = (6.5 \pm 1) \times 10^{-24}$
Протяженность фононного спектра, см^{-1} [14]	~880
Обнаруженные ВКР-активные колебательные моды, см^{-1}	$\omega_{\text{ВКР1}} \approx 720, \omega_{\text{ВКР2}} \approx 550$

* Здесь $k_o = 1.89028, k_e = 1.85839$ и $n_o = 0.12268, n_e = 0.11843$ ($\lambda, \lambda_{o,e}$ в мкм).

¹ Минералы непостоянного состава, это прежде всего аналоги минералов геленита $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{C}^{4+}\text{O}_7$ и акерманита (окарманита) $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7 - \text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{C}_2^{4+}\text{O}_7$ (здесь $A - \text{Ca, Sr, Ba, Pb, B} - \text{Al, Ga, Mg, Co, Mn, Fe, Zn, Cu, Be, C} - \text{Si, Ge}$) (например [4, 15]).

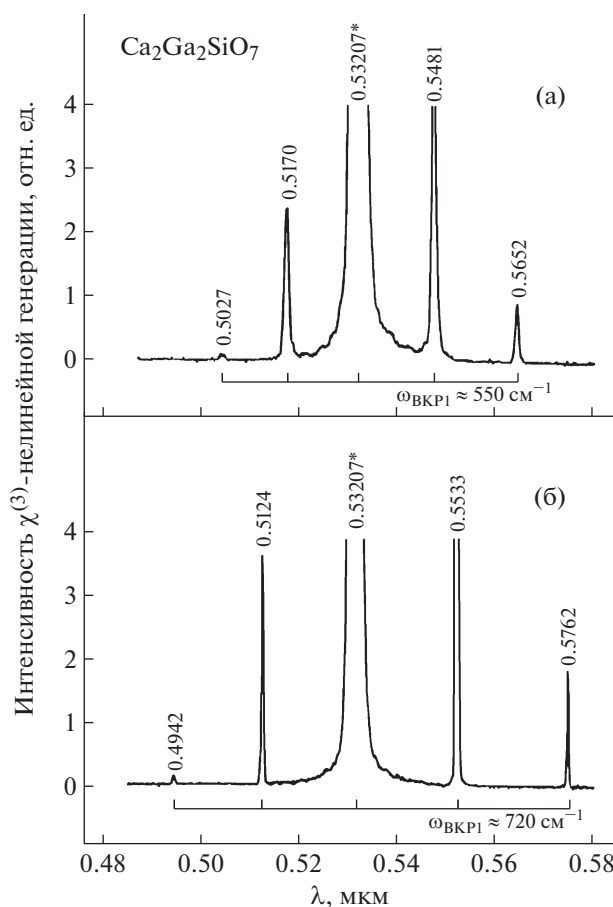


Рис. 1. Спектры стационарной $\chi^{(3)}$ -нелинейной генерации тетрагонального кристалла $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$, зарегистрированные в условиях геометрии их возбуждения $b(a, a)b$ (а) и $a(c, c)a$ (б) излучением ($\lambda_{\text{в}} = 0.53207$ мкм) второй гармоники $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ пикосекундного лазера. Длины волн стоксовых и антистоксовых линий (линии возбуждения отмечены звездочкой) даны в мкм. Спектральные эквидистантные зазоры между линиями указаны связующими скобками и обозначены ВКР-активными фоновными модами $\omega_{\text{ВКР1}} \approx 720 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{ВКР2}} \approx 550 \text{ см}^{-1}$.

Спектральные измерения проводили на дифракционном монохроматоре (Mc-Pherson-218) с линейным Si-CCD-детектором (Hamamatsu-Photonics S3923-1024Q). Два из полученных с их помощью спектров, показанных на рисунке 1, четко иллюстрируют две обнаруженные ВКР-промоутирующие фоновные моды $\omega_{\text{ВКР1}} \approx 720 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{\text{ВКР2}} \approx 550 \text{ см}^{-1}$ исследуемого кристалла. Результаты идентификаций линий генерации этих спектров представлены в табл. 2.

Коротко о вибронной природе обнаруженных ВКР-промоутирующих фоновных мод в титульном кристалле. Фактор-групповой анализ нормальных решеточных колебаний ряда кристаллов-“мелилитов”, в том числе силикатов (например, [16]), изоструктурных D_{2d} -тетрагональному $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$, показал, что среди 69 их оптических мод $\Gamma_{\text{O}(69)} = 10A_1 + 6A_2 + 7B_1 + 10B_2 + 18E$ A_1 -моды

могут принадлежать колебаниям их структурных групп Si_2O_7 . По аналогии с результатами [16, 17] обнаруженные ВКР-моды изученного силиката $\omega_{\text{ВКР1}} \approx 720 \text{ см}^{-1}$ можно идентифицировать с полносимметричным A_1 -колебанием $\nu_s(\text{SiO}_3)$, а моды $\omega_{\text{ВКР2}} \approx 550 \text{ см}^{-1}$ — с его мостиковым A_1 -колебанием $\nu_s(\text{SiOSi})$. Таким образом, обнаружение $\chi^{(3)}$ -нелинейного свойства в кристалле $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$ придало ему статус многофункционального практического материала и открыло путь создания на его основе ($\text{Nd}^{3+} : \text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$) само-ВКР лазерных конвертеров ближнего ИК-диапазона спектров.

Автор выражает благодарность О. Лаксу и Х. Рии за участие в ВКР-эксперименте.

Исследования входят в план фундаментальных исследований Института кристаллографии ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и в программу

Таблица 2. Спектральный состав $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга D_{2d}^3 -тетрагонального кристалла $\text{Ca}_2\text{Ga}_2\text{SiO}_7$

Геометрия возбуждения*	Стоксов (St) и антистоксов (ASt) $\chi^{(3)}$ -лазинг			ВКР-активные фононные моды, см^{-1}	
	Длина волны, мкм**	Линия генерации	Процесс $\chi^{(3)}$ -лазинга***	$\omega_{\text{ВКР1}}$	$\omega_{\text{ВКР2}}$
$b(a, a)b$ (рисунок а)	0.5027	ASt ₂₋₂	$\omega_{\text{в}} + 2\omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{ASt2-2}}$		~550
	0.5170	ASt ₁₋₂	$\omega_{\text{в}} + \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{ASt1-2}}$		~550
	0.53207	$\lambda_{\text{в}}$	$\omega_{\text{в}}$		
	0.5481	St ₁₋₂	$\omega_{\text{в}} - \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{St1-2}}$		~550
	0.5652	St ₂₋₂	$\omega_{\text{в}} - 2\omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{St2-2}}$		~550
$a(c, c)a$ (рисунок б)	0.4942	ASt ₂₋₂	$\omega_{\text{в}} + 2\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{ASt2-1}}$	~720	
	0.5124	ASt ₁₋₁	$\omega_{\text{в}} + \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{ASt1-1}}$	~720	
	0.53207	$\lambda_{\text{в}}$	$\omega_{\text{в}}$		
	0.5533	St ₁₋₁	$\omega_{\text{в}} - \omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St1-1}}$	~720	
	0.5762	St ₂₋₁	$\omega_{\text{в}} - 2\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St2-1}}$	~720	

* В обозначениях в скобках указаны направления поляризации (вдоль оси a или c) излучения возбуждения и $\chi^{(3)}$ -нелинейной генерации, за скобками — направления лазерного возбуждения $\chi^{(3)}$ -генерации.

** Точность измерения ± 0.0003 мкм.

*** Схемы процессов приведены в сокращенной форме. Например, полная запись четырехволнового параметрического процесса антистоксова лазинга ASt₁₋₁ с длиной волны $\lambda_{\text{ASt1-1}} = 0.5124$ мкм будет $\omega_{\text{в}} + \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{в}} + \omega_{\text{в}} - (\omega_{\text{в}} - \omega_{\text{ВКР1}}) = \omega_{\text{в}} + \omega_{\text{в}} - \omega_{\text{St1-1}} = \omega_{\text{St1-1}}$ (здесь в квадратных скобках указаны наиболее вероятные спектральные генерационные компоненты, обеспечивающие параметрический антистоксов $\chi^{(3)}$ -лазинг).

Президиума РАН “Экстремальные лазерные поля и их взаимодействие с веществом”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alam M., Goen K.H., Di Bartolo B. et al. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 8. P. 4728.
2. Kaminskii A.A. Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. 592 p.
3. Weber M.J. Handbook of Laser Wavelengths. Boca Raton, FL: CRC Press, 2000. 784 p.
4. Kaminskii A.A., Nakao H., Bohatý L. et al. // Laser Phys. Lett. 2010. V. 7. № 12. P. 876.
5. Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill' B.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1986. V. 97. № 1. P. 279.
6. Каминский А.А., Буташи́н А.В., Демчук М.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 12. С. 2075.
7. Каминский А.А., Карасев В.А., Дубров В.Д. и др. // Квантовая электроника. 1992. Т. 19. № 2. С. 111.
8. Kaminskii A.A., Verdun H.R., Mill B.V. // Phys. Status Solidi. A. 1992. V. 135. № 2. P. 112.
9. Kaminskii A.A. // Laser Photonics Rev. 2007. V. 1. № 2. P. 93.
10. Каминский А.А., Белоконева Е.Л., Милль Б.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 7. С. 1138.
11. Mayer H., Wittman A. // Monatsh. Chem. 1972. B. 108. № 2. S. 460.
12. Каминский А.А., Карасев В.А., Дубров В.Д. и др. // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 1034.
13. Burshtein Z., Kostoulas Y., van Driel M.M. // J. Opt. Soc. Am. B. 1997. V. 14. № 10. P. 2477.
14. Sarkisov S.E., Kaminskii A.A., Butashin A.V. // Phys. Status Solidi. A. 1989. V. 113. № 2. P. 585.
15. Kaminskii A.A., Bohatý L., Becker P. et al. // Laser Phys. Lett. 2008. V. 5. № 12. P. 845.
16. Hanuza J., Ptak M., Maczka M. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 191. № 2. P. 90.
17. Kaminskii A.A., Rhee H., Lux O. et al. // Laser Phys. 2011. V. 8. № 12. P. 895.