

Первое наблюдение ВКР в тригональном кристалле LiCaAlF_6

А.А.Каминский*, Г.Й.Эйхлер**, К.Уеда***, П.Рейхе****, Г.М.А.Гадд**

При пикосекундной накачке впервые возбуждена комбинационно-параметрическая генерация в тригональном фториде LiCaAlF_6 . Определена энергия $\chi^{(3)}$ -активной колебательной моды и идентифицированы все зарегистрированные стоксовы и антистоксовы компоненты его ВКР в видимом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: нелинейная оптика, ВКР, лазерные кристаллы, фторид LiCaAlF_6 .

В современной оптике и лазерной физике кристаллы семейства $\text{LiMe}^{2+}\text{Me}^{3+}\text{F}_6$ (где $\text{Me}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и $\text{Me}^{3+} - \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), активированные ионами Cr^{3+} и Ce^{3+} , играют особую роль [1, 2]. На их основе созданы УКИ лазеры, излучающие в УФ и ближнем ИК диапазонах, в том числе фемтосекундные лазеры с перестройкой длины волны генерации. Первым лазерным фторидом из этого ряда кристаллов стал $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{3+}$ [3]. Он же с ионами Nd^{3+} рассматривается сейчас как перспективный оптический материал для ВУФ литографии [4]. В настоящей работе мы впервые возбудили в LiCaAlF_6 при 300 К и пикосекундной накачке многоволновую стоксову и антистоксову комбинационно-параметрическую генерацию, идентифицировали все ее компоненты, определили ВКР-активную колебательную моду, а также оценили стационарный рамановский коэффициент усиления. Как нам известно, ВКР во фторидных кристаллах до настоящего времени не наблюдалось.

Монокристаллы LiCaAlF_6 выращивались методом Чохральского с применением платинового тигля и высокотемпературного нагрева из стехиометрического расплава LiF , CaF_2 и AlF_3 (химическая чистота 0.9999) в атмосфере чистого азота (0.99999) со скоростью 0.5 мм/ч [4]. Для эксперимента были изготовлены элементы с размерами $35 \times 10 \times 8$ мм, вырезанные вдоль кристаллографического направления [100], которые имели плоскопараллельные ($\sim 30''$) непросветленные торцы. Комбинационно-параметрическую генерацию LiCaAlF_6 возбуждали в безрезонаторной однопроходной схеме при накачке импульсами пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера с двумя усилительными каскадами и KTiOPO_4 -удвоителем частоты ($\lambda_p = 0.53207$ мкм, $\tau_p \approx 85$ пс и $E_p \leq 3$ мДж). Лазерный пучок накачки с гауссовым пространственным профилем фокусировался в исследуемой образце линзой с фокусным расстоянием $f = 250$ мм, обеспечивая диаметр пучка в области перетяжки около 50 мкм.

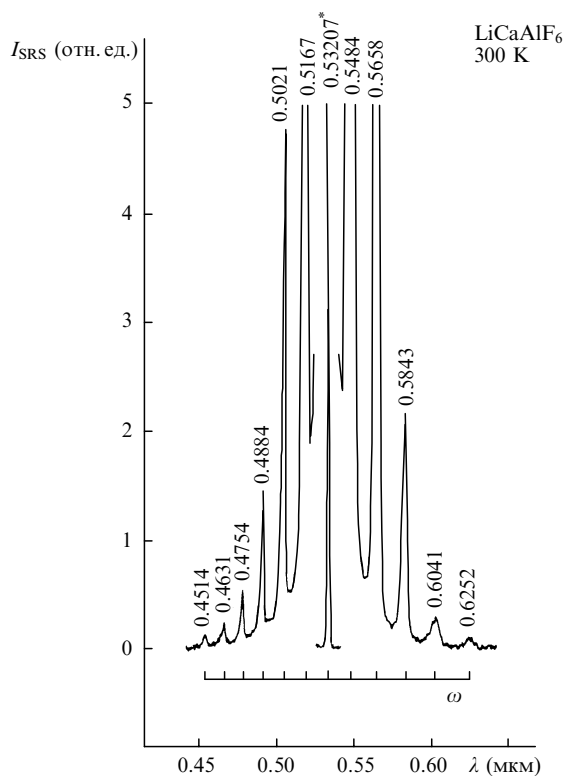


Рис.1. Ориентационный ВКР-спектр тригонального фторида LiCaAlF_6 , полученный при 300 К в геометрии возбуждения $a(cc)a$ с накачкой на $\lambda_p = 0.53207$ мкм (отмечена звездочкой); интенсивности линий приведены без пересчета на спектральную чувствительность кремниевой ПЗС-матрицы; цена делений по оси ω составляет 560 см^{-1} , около линий указаны длины волн в микрометрах.

Спектральный состав стоксовой и антистоксовой генерации изучался при помощи спектрометрического комплекса на базе монохроматора (McPherson-218) и кремниевой ПЗС-детектора (Hamamatsu S3423-1024Q). Один из полученных спектров излучения кристалла LiCaAlF_6 и результаты анализа стоксовых и антистоксовых компонент представлены на рис.1. Из спектра следует, что частота ВКР-активной колебательной моды этого фторида $\omega_{\text{SRS}} = 560 \pm 3 \text{ см}^{-1}$.

Исследуемый фторид LiCaAlF_6 кристаллизуется в тригональной сингонии и является изоструктурным минералу калакуниту [6, 7]. В его элементарной ячейке с дву-

*Институт кристаллографии РАН, Россия, 117333 Москва, Ленинский просп., 59

**Optical Institute, Technical University of Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-10623, Germany

***Institute for Laser Science, University of Electro-Communications, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu-shi, 182-8585 Tokyo, Japan

****Institute for Crystal Growth, Max-Born Strasse 2, D-12489 Berlin, Germany

мая формульными единицами разновалентные катионы L^+ , Ca^{2+} и Al^{3+} расположены в трех типах фторных октаэдров; 18 атомов ячейки образуют $3N = 54$ степени свободы, что в соответствии с фактор-групповыми представлениями [8] и вырождением симметрии приводит к 36 колебательным модам (для $k = 0$) этого кристалла,

$$\Gamma_N = 3A_{1g} + 8E_g + 5A_{2g} + 6A_{2u} + 10E_u + 4A_{1u},$$

из которых 11 ($3A_{1g} + 8E_g$) мод являются ВКР-активными и должны проявляться в спонтанном комбинационном рассеянии (СКР). Результаты анализа спектров СКР $LiCaAlF_6$, а также данные работы [9] позволили нам заключить, что определенная в наших опытах $\chi^{(3)}$ -активная мода с $\omega_{SRS} \approx 560 \text{ см}^{-1}$ соответствует полностью симметричному колебанию A_{1g} «октаэдрических» AlF_6^{3-} -групп этого фторида.

В сравнительных измерениях с известными $\chi^{(3)}$ -активными кристаллами $KY(WO_4)_2$ и $PbWO_4$ мы оценили рамановский коэффициент усиления стационарного ВКР (g_{ss}) $LiCaAlF_6$ на длине волны его первой стоксовой компоненты $\lambda_{st1} = 0.5484 \text{ мкм}$. Наши экспериментальные условия хорошо обеспечивали этот режим генерации, поскольку $\tau_p \gg T_2 = 1/\pi\Delta\nu_R = 1.5 \text{ пс}$ (здесь τ_p и $\Delta\nu_R \approx 7 \text{ см}^{-1}$ – время фоновой релаксации и ширина линии в спектре СКР соответственно). Применяя приближенное выражение для инкремента усиления $g_{ss}P_{th/R} \approx 30$ [10] (здесь P_{th} – мощность, при которой начинала уверенно регистрироваться генерация на первой стоксовой компоненте с $\lambda_{st1} = 0.5484 \text{ мкм}$ и l_R – активная длина кристалла), мы определили искомый коэффициент g_{ss} , который оказался равным $0.22 \pm 0.07 \text{ см}^2/\text{ГВт}$. Была оценена и эффективность $\chi^{(3)}$ -процесса в $LiCaAlF_6$. Так, в наших кристаллах $LiCaAlF_6$, имеющих слабо заметное рассеяние на дефектах (потери не более 0.2%/см), при плотности мощности накачки $\sim 2 \text{ ГВт}/\text{см}^2$ полная эффективность преобразования (во все компоненты ВКР) составляла около 5%. Далее приведены известные и измеренные нами характеристики этого уникального оптического материала при 300 К.

Таким образом, в настоящей работе впервые возбуждено и исследовано стационарное ВКР в лазерном фториде. Мы полагаем, что обнаруженные нами $\chi^{(3)}$ -нелинейные процессы в кристалле $LiCaAlF_6$ должны учитываться (в том числе и как возможные паразитные эффекты) при создании на его основе мощных УКИ лазеров. В этой связи представляется важным проведение экспериментов по изучению ВКР в других кристаллах этого семейства фторидов. На необходимость этого также указывает обнаруженное ранее (см., напр., [12, 13]) «красное смещение» полосы фемтосекундной генерации ионов Cr^{3+} в $LiSrAlF_6$ и $LiSrGaF_6$.

Отметим, что выполнению исследований способствовала кооперация авторов в Объединенной открытой лаборатории «Лазерные кристаллы и прецизионные лазерные системы»; мы благодарим Т.Мураи за участие в измерениях спектров СКР. Один из авторов (А.А.К.) благодарит за финансовую поддержку РФФИ и Государ-

Пространственная группа (№ 163)	$D_{3d}^2 - P\bar{3}1c$
Параметры элементарной ячейки (Å)	$a = 5.007, c = 9.642, Z = 2$
Локальная симметрия катионов и их фторная координация	$C_3(6)$ – для Ca^{2+} , $D_2(6)$ – для Li^+ и Al^{3+}
Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	~ 2.99
Температура плавления ($^\circ\text{C}$)	~ 810
УФ граница прозрачности для слоя толщиной 1 мм (мкм)	~ 0.12
Энергия ВКР-активной колебательной моды (см^{-1})	~ 560
Протяженность фононного спектра по данным СКР (см^{-1})	~ 585
Показатели преломления для $\lambda = 0.6328 \text{ мкм}$ (см. также дисперсионные зависимости в [11])	$n_o = 1.3826$ $n_e = 1.3828$
Линейная дисперсия dn/dT (10^{-6} К^{-1})	-4.6 (\parallel оси c) -4.2 (\perp оси c)
Теплопроводность ($\text{Вт}/\text{К}\cdot\text{см}$)	0.051 (\parallel оси c) 0.046 (\perp оси c)
Тепловое расширение (10^{-6} К^{-1})	3.6 (\parallel оси c) 22 (\perp оси c)
Упругие постоянные (ГПа)	$c_{11} = 118, c_{33} = 107$ $c_{44} = 50, c_{66} = 38$ $c_{14} = \pm 19, c_{13} \approx 54$
Активные ионы	Cr^{3+} и Ce^{3+}

ственные программы «Фундаментальная метрология», «Фундаментальная спектроскопия» и «Оптика. Лазерная физика».

1. Kaminskii A.A. *Crystalline lasers: physical processes and operating schemes* (Boca Raton, CRC Press, 1996).
2. Weber M. J. *Handbook of laser wavelengths* (Boca Raton, CRC Press, 1999).
3. Payne S.A., Chase L.L., Newkirk H.W. et al. *IEEE J. Quantum Electron.*, **24**, 2243 (1988).
4. Sarantopoulou E., Kollia Z., Cefalas A.C. *Optics Comms*, **177**, 377 (2000).
5. Klimm D., Lacayo G., Reiche P. *J. Crystal Growth*, **210**, 683 (2000).
6. Viebahn V.W. *Z. Annorg. Allg. Chem.*, **386**, 335 (1971).
7. Болотина Н.Б., Максимов Б.А., Симонов В.И. и др. *Кристаллография*, **38**, 43 (1993).
8. Fateley W.G., McDevitt N.T., Beutley F. *Appl. Spectroscopy*, **25**, 155 (1971).
9. Daniel P., Gesland J.Y., Rouseau M. *J. Raman Spectroscopy*, **23**, 197 (1992).
10. Flytzanis C.: *Encyclopedia of applied physics* (Berlin, VCH Publishers, 1995, v. 12).
11. Woods B.W., Payne S.A., Marion J.E. et al. *J. Opt. Soc. Amer.*, **8**, 970 (1991).
12. Dymott M.J.P., Ferguson A.P. *Optics Letts*, **20**, 1157 (1995).
13. Sorokina I.T., Sorokin E., Wintner E. et al. *Appl. Phys. B*, **65**, 245 (1997).

A.A.Kaminskii, G.J.Eichler, K.Ueda, P.Reiche, G.M.A.Gadd. First observation of SRS in trigonal $LiCaAlF_6$ crystal.

The Raman parametric generation is excited for the first time in trigonal fluoride $LiCaAlF_6$ upon picosecond pumping. The energy of the $\chi^{(3)}$ -active vibrational mode is measured and all Stokes and anti-Stokes components of SRS are detected for this crystal in the visible region.