

# Спонтанное и вынужденное комбинационное рассеяние света в кристаллах $ZnWO_4$

Т.Т.Басиев, А.Я.Карасик, А.А.Соболь, Д.С.Чунаев, В.Е.Шукшин

*Представлены результаты исследования спонтанного и вынужденного комбинационного рассеяния в кристалле  $ZnWO_4$  со структурой вольфрамита. Измерены поляризованные спектры спонтанного комбинационного рассеяния (КР), соответствующие всем шести независимым компонентам тензора КР. Идентифицированы частоты полного набора колебательных мод. При пикосекундном возбуждении импульсами  $Nd:YLF$ -лазера с длиной волны излучения 1047 нм измерены энергетические пороги накачки ВКР в кристаллах  $ZnWO_4$  и  $KGd(WO_4)_2$ . На основе измеренных порогов и спектроскопических параметров кристаллов определены коэффициенты ВКР-усиления для  $ZnWO_4$ .*

**Ключевые слова:** спектроскопия КР,  $ZnWO_4$ , вынужденное комбинационное рассеяние.

## 1. Введение

Кристаллы  $MeWO_4$  ( $Me = Ca, Sr, Ba, Pb, Zn$ ) со структурой шеелита и вольфрамита широко используются при создании преобразователей частоты лазерного излучения на основе процесса ВКР и в качестве детекторов ионизирующего излучения [1–3]. Каждый из этих кристаллов имеет широкий набор колебательных резонансов и связанных с ними узких линий в спектрах спонтанного комбинационного рассеяния (КР) света со стоксовыми сдвигами частоты от 10 до  $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$ . По сравнению с кристаллами, формируемыми оксианионными комплексами типа  $[CO_3]$ ,  $[NO_3]$ ,  $[PO_4]$ , кристаллы вольфрамитов обладают относительно высокими интенсивностями линий КР, что обуславливает большие коэффициенты ВКР-усиления в этих кристаллах. К достоинствам кристаллов вольфрамитов можно отнести широкое окно прозрачности в видимой и ближней ИК областях спектра, а также большую твердость, теплопроводность и влагостойкость. В ряду указанных кристаллов менее исследованы нелинейные свойства кристалла вольфрамата цинка. Цель настоящей работы – исследование спонтанного КР и ВКР в кристалле  $ZnWO_4$ , а также сравнение параметров ВКР-усиления в этом кристалле и в известном кристалле  $KGd(WO_4)_2$  (KGW).

## 2. Спектроскопия КР

Кристаллы  $ZnWO_4$  имеют структуру вольфрамита с моноклинной пространственной группой  $P2_1/c$  ( $C_{2h}^4$ ) и с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [4].

Теоретико-групповой анализ подразумевает наличие 18 колебательных мод ( $8A_g + 10B_g$ ) в спектре КР в таком

кристалле [5]. Если выбрать такую декартову систему координат, чтобы ось  $y$  была параллельна оси второго порядка  $C_2$ , тензоры КР для данной структуры будут иметь следующий вид:

$$\begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \cdot & \alpha_{xz} \\ \cdot & \alpha_{yy} & \cdot \\ \alpha_{zx} & \cdot & \alpha_{zz} \end{vmatrix} \text{ для } A_g, \quad \begin{vmatrix} \cdot & \alpha_{xx} & \cdot \\ \alpha_{yx} & \cdot & \alpha_{yz} \\ \cdot & \alpha_{zy} & \cdot \end{vmatrix} \text{ для } B_g.$$

Монокристалл был ориентирован с направлением кристаллографических осей  $a||x$ ,  $b||y$ ,  $c||z$ . Поляризованные спектры КР при возбуждении излучением аргонового лазера с  $\lambda = 488.0 \text{ нм}$  регистрировались со спектральным разрешением  $0.6 \text{ см}^{-1}$  спектрометром Spex-Ramalog 1403 в направлении обратного рассеяния. Поскольку в моноклинной структуре  $ZnWO_4$  угол  $\beta$  практически равен  $90^\circ$  [4], при установке кристалла не было проблем, связанных с проявлением эффекта двулучепреломления. На рис. 1, а приведены поляризованные спектры КР света в геометриях рассеяния, соответствующих всем шести компонентам тензоров КР для кристалла  $ZnWO_4$ . Это позволило надёжно идентифицировать частоты полного набора колебательных мод  $8A_g + 10B_g$ . Частоты колебательных мод, зарегистрированных нами в спектрах КР  $ZnWO_4$ , приведены в табл. 1. В частности нам удалось разделить близкорасположенные линии с симметриями  $A_g$  и  $B_g$  в областях частот 180–200 и 260–280  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1, б).

Ранее в [5] также была проведена идентификация колебаний в структуре  $ZnWO_4$ . Однако авторы этой работы использовали поликристаллические образцы, непригодные для поляризационных исследований, а симметрия колебательных мод определялась на основе модельных расчётов. Это объясняет, почему в работе [5] не были зарегистрированы частоты всех колебательных мод, активных при КР для  $ZnWO_4$ ; кроме того, идентификация симметрии для ряда колебаний проведена ошибочно.

Из рис. 1, а видно, что для ВКР-преобразования представляет интерес наиболее интенсивная линия с симметрией  $A_g$  и частотой  $906 \text{ см}^{-1}$ . Из спектров спонтанного КР мы по методике работ [6–8] определили интегральное ( $\sigma_{int}$ ) и пиковое ( $\sigma_{peak}$ ) сечения этой линии, а также ширину

Т.Т.Басиев, А.Я.Карасик, А.А.Соболь, Д.С.Чунаев, В.Е.Шукшин.  
Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991  
Москва, ул. Вавилова, 38;  
e-mail: chunaev\_d@lst.gpi.ru, shukshinve@lst.gpi.ru

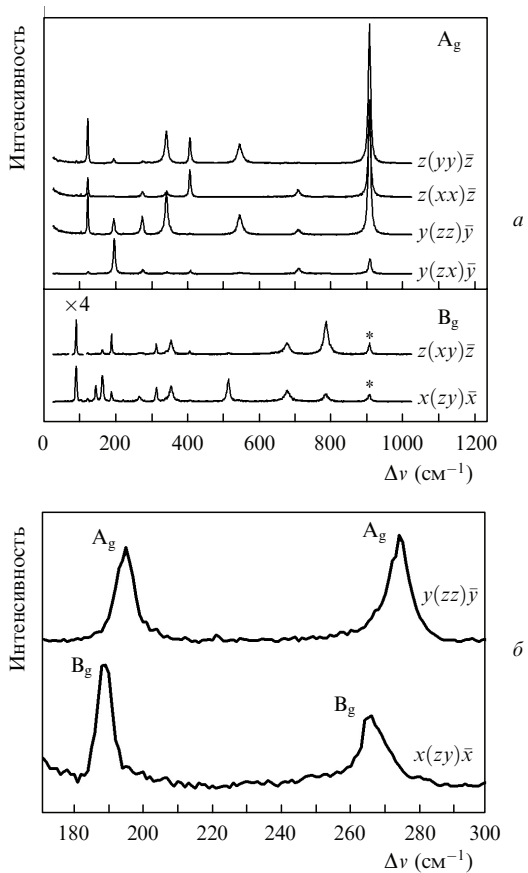


Рис.1. Поляризованные спектры КР монокристалла вольфрамата цинка в области частот до 1000 см<sup>-1</sup> (а) и в области 170–300 см<sup>-1</sup> (б) при температуре 300 К. Звёздочкой отмечены колебания, запрещенные в данной геометрии рассеяния.

Табл.1. Частоты колебаний в спектрах КР ZnWO<sub>4</sub> при 300 К.

Частоты колебаний (см <sup>-1</sup> )	
A <sub>g</sub>	B <sub>g</sub>
	91
123	145
	166
	190
195	267
	314
275	355
	515
342	680
408	785
544	
708	
906	

Табл.2. Спектроскопические параметры ВКР-активных мод в кристаллах ZnWO<sub>4</sub> и KGW, нормированные пороговые значения энергии накачки E<sub>th</sub>L и коэффициенты ВКР-усиления g.

Кристалл	$\nu_R$ (см <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu_R$ (см <sup>-1</sup> )	Направление и поляризация возбуждения	$\sigma_{int}$ (отн. ед.)	$\sigma_p$ (отн. ед.)	E <sub>th</sub> L (отн. ед.)	g (см/ГВт)
ZnWO <sub>4</sub>	906	7.5	$k  c, E  b$	146	23	1.3	3.9
			$k  c, E  a$	88	14	1.6	3.2
KGW	901	5.4	$k  b, E  a$	150	31	1	5.1

линии  $\Delta\nu_R$  КР, обратно пропорциональную времени фазовой релаксации  $T_2$  КР-активного колебания.

Значения этих спектроскопических параметров для кристаллов ZnWO<sub>4</sub> и KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> приведены в табл.2. В зависимости от соотношения между длительностью импульса лазерной накачки  $T_p$  и временем дефазировки  $T_2$  может преобладать стационарный или нестационарный процесс ВКР. При переходе от стационарного к нестационарному процессу эффективность ВКР-усиления падает.

Кристалл KGW известен как наиболее эффективный материал для ВКР пикосекундных импульсов, что обусловлено малым временем дефазировки. Для этого кристалла  $T_2$  составляет около 2 пс, так что даже при пикосекундной накачке с  $T_p = 10 - 20$  пс ВКР сохраняет стационарный характер. Максимальные значения  $\sigma_{int}$  и  $\sigma_{peak}$  ВКР-активной моды для кристалла ZnWO<sub>4</sub> соответствуют поляризации возбуждения  $E||b$ . Значения  $\sigma_{int}$  для кристаллов ZnWO<sub>4</sub> и KGW близки, тогда как величины  $\sigma_{peak}$  различаются, что обусловлено различием ширины линий КР света: для кристалла ZnWO<sub>4</sub> ширина линии  $\Delta\nu_R = 7.5$  см<sup>-1</sup>, т.е. в 1.4 раза больше ширины линии  $\Delta\nu_R = 5.4$  см<sup>-1</sup> для кристалла KGW. Соответственно значение  $\sigma_{peak}$  для ZnWO<sub>4</sub> в 1.4 раза ниже, чем для кристалла KGW. Стационарный коэффициент ВКР-усиления g определяется пиковым сечением, и поэтому для ZnWO<sub>4</sub> следует ожидать его более низкого значения, чем для KGW. Однако для коротких импульсов, сравнимых по длительности с  $T_2$ , процесс ВКР в ZnWO<sub>4</sub> ближе к стационарному и, следовательно, более эффективен.

### 3. ВКР в кристалле ZnWO<sub>4</sub>

Процесс ВКР в кристалле ZnWO<sub>4</sub> легко наблюдается при пикосекундном лазерном возбуждении в ближней ИК области спектра [9]. Как показано нами в [10], при пикосекундном мощном возбуждении в зеленой области спектра ВКР в ZnWO<sub>4</sub> затруднено, и порог генерации практически не достигается вследствие конкуренции этого процесса с нелинейным процессом двухфотонного поглощения. Последний препятствует достижению порога ВКР из-за существенного ограничения мощности лазерного излучения в кристалле и большого наведенного поглощения на длине волны накачки.

В работе [11] мы предложили и продемонстрировали метод измерения коэффициента ВКР-усиления, основанный на использовании в качестве источника накачки кристалла последовательности пикосекундных лазерных импульсов переменной интенсивности и на измерении пороговой энергии накачки ВКР. Сопоставление результатов измерений с результатами теории [12] позволяет определять коэффициенты ВКР усиления как для стационарного, так и для нестационарного процесса. В настоящей работе мы измерили пороговую энергию накачки ВКР в кристаллах ZnWO<sub>4</sub> и KGW с использованием техники, описанной в [11].

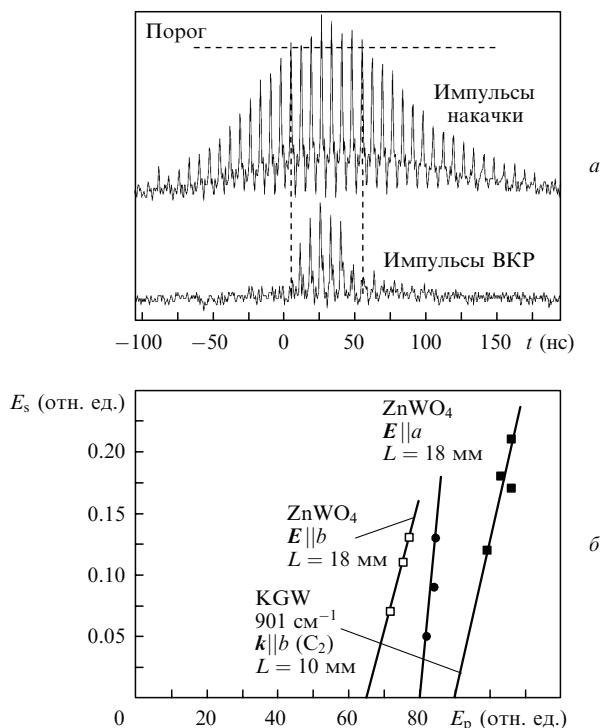


Рис.2. Осциллограммы излучения лазера накачки и ВКР в кристалле  $\text{ZnWO}_4$  (а) и зависимости энергии выходных импульсов ВКР от энергии импульсов накачки для кристаллов  $\text{ZnWO}_4$  и  $\text{KGW}$  (б).

Мы возбуждали ВКР в кристаллах пикосекундными импульсами лазера с пассивной синхронизацией мод на кристалле  $\text{Nd}:\text{YLF}$ . Лазер генерировал пары импульсов длительностью  $T_p = 22$  пс на длине волны излучения  $\lambda = 1047$  нм (рис.2,а). Цуг импульсов состоял из  $\sim 20$  импульсов с плавно изменяющейся амплитудой. Одномодовое излучение лазера фокусировалось сферическим длиннофокусным ( $f = 70$  см) зеркалом в нелинейный кристалл, и измерялись временные, энергетические и спектральные параметры излучения. Возбуждение ВКР в монокристалле  $\text{ZnWO}_4$  осуществлялось нами вдоль оси  $c$  кристалла моноклинной структуры длиной 18 мм. Вектор  $E$  линейной поляризации накачки в одном случае совпадал с осью  $b$  ( $C_2$ ), в другом – с осью  $a$ . Для сравнения проводилось измерение параметров ВКР в кристалле  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  длиной 10 мм при возбуждении резонанса на  $901 \text{ см}^{-1}$ . В этом случае возбуждение ВКР было направлено вдоль оси  $b$ , а вектор поляризации возбуждающего света совпадал с осью  $a$ .

Излучение ВКР в кристалле  $\text{ZnWO}_4$  возникает на частоте  $906 \text{ см}^{-1}$  стоксовой компоненты. На рис.2,а представлены осциллограммы импульсов накачки и ВКР, полученные от одной вспышки лазера. Цуг импульсов ВКР значительно короче цуга импульсов накачки. Отчетливо наблюдается порог возникновения и срыва ВКР. Откладывая энергию импульсов ВКР  $E_s$  по оси ординат, а энергию импульсов накачки  $E_p$  по оси абсцисс, мы получаем зависимости (рис.2,б), которые позволяют определить пороговую энергию импульсов накачки  $E_{th}$ . Эти зависимости получены при относительно слабой накачке в отсутствие каскадной генерации высших стоксовых компонент. Для сравнения на рис.2,б показана измеренная в тех же условиях зависимость эффективности ВКР (со стоксовым частотным сдвигом  $901 \text{ см}^{-1}$ ) для кристалла  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ .

При стационарном режиме усиления, когда длительность импульса накачки значительно больше времени дефазировки ( $T_p/T_2 \gg 1$ ), инкремент усиления в условиях неистощенной накачки пропорционален интенсивности накачки  $I_p$  и длине нелинейного взаимодействия  $L$ :  $G_0 = gI_pL$ , где  $g$  – стационарный коэффициент усиления. Пороговое значение инкремента  $G_0$  достигается при интенсивности  $I_{th} = E_{th}/(\tau S)$ , соответствующей  $E_{th}$  ( $S$  – площадь сечения пучка,  $\tau$  – длительность импульса накачки). Параметр  $E_{th}L$  характеризует ВКР-усиление. Благодаря большей длине кристалла  $\text{ZnWO}_4$  (18 мм)  $E_{th}$  в нем оказался ниже, чем в кристалле  $\text{KGW}$  (10 мм). В то же время нормированный энергетический порог  $E_{th}L$  для кристалла  $\text{ZnWO}_4$  при поляризации накачки  $E||b$  больше нормированного порога для кристалла  $\text{KGW}$  в 1.3 раза, а коэффициент ВКР-усиления для  $\text{ZnWO}_4$  соответственно меньше, чем для  $\text{KGW}$ . Отношение пороговых параметров  $E_{th}L$  для исследуемых кристаллов оказалось близким к 1.4 – отношению пиковых сечений КР, т.е. коэффициенты усиления в обоих кристаллах определяются пиковыми сечениями КР. Это указывает на стационарный характер процесса ВКР в обоих кристаллах при возбуждении импульсами длительностью 22 пс.

Используя измеренные значения нормированных пороговых энергий  $E_{th}L$  и ранее измеренную величину  $g = 5.1 \text{ см/ГВт}$  для кристалла  $\text{KGW}$  [11], мы определили коэффициенты стационарного ВКР-усиления для  $\text{ZnWO}_4$  для двух поляризаций возбуждения (см. табл.2). Полученные нами для кристалла  $\text{ZnWO}_4$  коэффициенты ВКР-усиления варьируются в зависимости от поляризационных условий возбуждения от 3.9 до 3.2 см/ГВт. Для кристалла  $\text{ZnWO}_4$  коэффициенты ВКР-усиления несколько меньше, чем для других оксидных кристаллов [11]. Тем не менее кристалл  $\text{ZnWO}_4$ , имеющий малое время оптической дефазировки ( $T_2 = 1.4$  пс), представляется нам перспективным для получения пикосекундных ВКР-импульсов в ближней ИК спектральной области [13].

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-816.2010.2) и РФФИ (грант № 10-02-00254-а).

1. Басиев Т.Т. *УФН*, **169**, 1149 (1999).
2. Basiev T.T., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Dianov E.M. *Topics Appl. Phys.*, **89**, 351 (2003).
3. Basiev T.T., Powell R.C., in *Handbook of Laser Technology and Applications* (Bristol, Philadelphia: IOP Publ., 2004, Ch. B 1.7, p. 469).
4. Филиппенко О.С., Победимская У.А., Белов Н.В. *Кристаллография*, **18**, 163 (1968).
5. Fomichev V.V., Kondratov O.I. *Spectrochim. Acta*, **50A**, 1113 (1994).
6. Basiev T.T., Sobol A.A., Zverev P.G., Osiko V.V., Powell R.C. *Appl. Opt.*, **38**, 594 (1999).
7. Basiev T.T., Sobol A.A., Zverev P.G., Ivleva L.I., Osiko V.V., Powell R.C. *Opt. Mater.*, **11**, 307 (1999).
8. Basiev T.T., Sobol A.A., Voron'ko Yu.K., Zverev P.G. *Opt. Mater.*, **15**, 205 (2000).
9. Kaminskii A.A., Eichler H.J., Ken-ichi Ueda, et al. *Appl. Opt.*, **38**, 4533 (1999).
10. Луканин В.И., Чунаев Д.С., Карасик А.Я. *Письма в ЖЭТФ*, **91**, 615 (2010).
11. Басиев Т.Т., Зверев П.Г., Карасик А.Я., Осико В.В., Соболь А.А., Чунаев Д.С. *ЖЭТФ*, **126**, 5 (2004).
12. Carman R.L., Shimizu F., Bloembergen N., et al. *Phys. Rev. A*, **2**, 60 (1970).
13. Chunaev D.S., Karasik A.Ya. *Laser Phys.*, **16**, 1668 (2006).