

Моноклинный LaBWO_6 – новый комбинационно-активный кристалл

А.А.Каминский

Синтезирован новый комбинационно-активный кристалл-вольфрамат LaBWO_6 с большим коэффициентом стационарного рамановского усиления (менее 2.8 см/ГВт) и способностью генерировать многокомпонентную стоксово-антистоксову гребенку в видимом диапазоне и в ближнем ИК диапазоне спектра протяженностью ~ 13010 см⁻¹. В табличной форме дан краткий обзор обнаруженных фотон-фононных нелинейных $\chi^{(3)}$ -процессов в известных комбинационно-активных и лазерно-активных кристаллах-вольфраматах.

Ключевые слова: кристалл-вольфрамат LaBWO_6 , $\chi^{(3)}$ -нелинейность, вынужденное комбинационное рассеяние, частотная гребенка.

1. Введение

Лазерные кристаллы-вольфраматы в истории развития квантовой электроники занимают одно из важнейших мест. В частности, $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ [1] стал третьим лазерным кристаллом после $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [2] и $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$ [3], $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ [4] и первым кристаллом-основой для трехвалентных лантаноидных лазант-ионов Ln^{3+} (Pr^{3+} [5], Ho^{3+} [6], Er^{3+} [7], Tm^{3+} [8]). Достижения последующих лет по возбуждению в кристаллах-вольфраматах генерации стимулированного излучения (СИ) лазант-ионами Ln^{3+} в различных экспериментальных условиях отражены в ряде обзоров (см., напр., [9–12]).

Новый этап в изучении фундаментальных физических свойств лазерных кристаллов-вольфраматов связан с возбуждением в них эффективного вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), обусловленного их $\chi^{(3)}$ -нелинейностью. Сочетание лазерной активности (Ln^{3+}) и ВКР-активности расширило прикладной потенциал лазерных вольфраматов. Внутривибрационная генерация СИ Ln^{3+} -ионами в ВКР-лазерах за счет $\chi^{(3)}$ -нелинейности когерентно преобразуется в стоксову генерацию на новых частотах с участием комбинационно-активных колебательных мод вольфраматов. Краткий обзор характеристик известных ВКР-лазеров дан в табл.1, там же приведены и другие нелинейные $\chi^{(3)}$ -процессы, обнаруженные в комбинационно-активных вольфраматах. Фундаментальный интерес представляет возможность ряда перечисленных кристаллов генерировать многооктавные стоксово-антистоксовы частотные $\chi^{(3)}$ -гребенки ($\chi^{(3)}$ -combs), которые перспективны для фурье-синтеза УКИ.

А.А.Каминский. Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, 119333 Москва, Ленинский просп., 59; e-mail: kaminalex@mail.ru

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.

Представленные данные, свидетельствуя об актуальности продолжения поисковых исследований новых комбинационно-активных вольфраматов, стимулировали постановку настоящей работы, результатом которой явился новый комбинационно-активный кристалл LaBWO_6 . Некоторые его физические свойства указаны в табл.2.

2. Кристалл-вольфрамат LaBWO_6 и ВКР-генерация в нем

Исследования по возбуждению стационарной нелинейной $\chi^{(3)}$ -генерации в кристалле LaBWO_6 были проведены при комнатной температуре в экспериментальных условиях (близких для ряда известных ВКР-вольфраматов [18, 21]) с использованием в качестве накачки излучения пикосекундного $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера ближнего ИК ($\lambda_{\text{ex}} = 1.06415$ мкм) и видимого (вторая гармоника с $\lambda_{\text{ex}} = 0.53207$ мкм) диапазонов.

Один из зарегистрированных спектров нелинейной $\chi^{(3)}$ -генерации в кристалле LaBWO_6 показан на рис.1, а результаты идентификации его стоксовых и антистоксовых линий представлены в табл.3.

3. Заключение

Синтез ромбического кристалла LaBWO_6 и исследование нелинейной $\chi^{(3)}$ -генерации в нем расширили арсенал широко используемых в экспериментальной квантовой электронике ВКР-вольфраматов, многие из которых при легировании ионами Ln^{3+} являются лазерно-активными. Изученный кристалл имеет сравнительно большой стационарный рамановский коэффициент усиления (менее 2.8 см/ГВт) в видимом диапазоне длин волн и обладает способностью генерировать полтораоктавную (с шириной ~ 13010 см⁻¹) пятнадцатикомпонентную стоксово-антистоксову $\chi^{(3)}$ -гребенку.

Работа выполнена по Программе фундаментальных исследований Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их взаимодействие с веществом».

Табл.1. Известные ВКР-кристаллы-вольфраматы и их свойства.

Кристалл	Год получения ВКР ^a	Пространственная группа	Нелинейность	Лазант-ионы ^b	Частоты ВКР-фононов (см ⁻¹)	Обнаруженные нелинейные $\chi^{(3)}$ -процессы
α -KY(WO ₄) ₂	1985 [13]	C _{2h} ⁶ -C2/c	$\chi^{(3)}$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺	~905, ~765, ~87	ВКР, ВКР + СИ (Nd ³⁺ [13], Tm ³⁺ [24], Yb ³⁺ [25]) ^c , комбинированная мода ^d , $\chi^{(3)}$ -кросс-каскад ^e , $\chi^{(3)}$ -гребенка ^f
α -Kcd(WO ₄) ₂	1985 [13, 14]	C _{2h} ⁶ -C2/c	$\chi^{(3)}$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Dy ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺	~901, ~768, ~84	ВКР, ВКР + СИ (Nd ³⁺ [13, 14], Yb ³⁺ [26]), $\chi^{(3)}$ -кросс-каскад, $\chi^{(3)}$ -гребенка
NaBi(WO ₄) ₂	1995 [15]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	Nd ³⁺	~910	ВКР
NaY(WO ₄) ₂	1998 [16]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	Nd ³⁺	~914, ~328	ВКР, $\chi^{(3)}$ -гребенка
α -KDY(WO ₄) ₂	1998 [17]	C _{2h} ⁶ -C2/c	$\chi^{(3)}$	–	~899, ~760	ВКР
α -KLu(WO ₄) ₂	1998 [17]	C _{2h} ⁶ -C2/c	$\chi^{(3)}$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺ , Yb ³⁺	~907, ~757	ВКР, ВКР + СИ (Nd ³⁺ [27], Yb ³⁺ [28])
CaWO ₄	1999 [18]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	Pr ³⁺ , Nd ³⁺ , Ho ³⁺ , Er ³⁺ , Tm ³⁺	~908	ВКР
ZnWO ₄	1999 [18]	C _{2h} ⁴	$\chi^{(3)}$	Cr ³⁺	~907	ВКР
CdWO ₄	1999 [18]	C _{2h} ⁴	$\chi^{(3)}$	–	~890	ВКР
La ₂ (WO ₄) ₃	1999 [19]	C _{2h} ⁶	$\chi^{(3)}$	–	~940	ВКР
PbWO ₄	1999 [18]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	Nd ³⁺	~901, ~328	ВКР, ВКР + СИ (Nd ³⁺ [18])
BaWO ₄	2000 [20]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	–	~925, ~332	ВКР
SrWO ₄	2002 [21]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	Nd ³⁺	~927	ВКР
NaLa(WO ₄) ₂	2007 [22]	C _{4h} ⁶ -I4 ₁ /a	$\chi^{(3)}$	Nd ³⁺	~923, ~912, ~326	ВКР
CsLa(WO ₄) ₂	2017 [23]	D _{2d} ⁴	$\chi^{(3)}$	Nd ³⁺	~956	ВКР, $\chi^{(3)}$ -гребенка
LaBWO ₄	2019 настоящая работа	D ₂ ¹ -P222	$\chi^{(2)} + \chi^{(3)}$	–	~930	ВКР, $\chi^{(3)}$ -гребенка

^a Цитируются только пионерские журнальные статьи. ^b Данные из [3, 4]. ^c Лазерный конвертер: одновременная генерация излучения ионами Ln³⁺ и ВКР-генерация в кристаллах-вольфраматах, возбуждаемая в оптическом резонаторе. ^d Результат взаимодействия когерентно-возбужденных комбинационно-активных мод. ^e Каскадная стоковая (антистоковая) генерация с участием разноименных комбинационно-активных мод. ^f Генерация многооктавной стоково-антистоковой частотной гребенки (высокого порядка).

Табл.2. Свойства ромбического ВКР-вольфрамата LaBWO₆.

Пространственная группа	Параметры элементарной ячейки (Å)	Нелинейность	Температура плавления (°C)	Диапазон прозрачности (мкм)	Частота комбинационно-промоутирующей фононной моды (см ⁻¹)	Стационарный рамановский коэффициент усиления для первой стоковой компоненты (см/ГВт) ^a	Спектральная протяженность стоково-антистоковой $\chi^{(3)}$ -гребенки (см ⁻¹) ^b
D ₂ ¹ -P222 [29]	a = 4.10, b = 10.31, c = 21.71[30]	$\chi^{(2)} + \chi^{(3)}$	1078 [30]	0.293 [30]-6.1	~930	< 2.8 (для линии с $\lambda_{St1} = 0.5598$ мкм)	~13010

^a Оценен при сравнительных измерениях коэффициента усиления в кристалле PbWO₄ [31]. ^b Измерена с помощью дифракционного монохроматора McPherson Model 370 с линейными Si-CCD- и InGaAs-детекторами (Hamamatsu S3924-1924Q и G9204-512D соответственно) в видимом и среднем ИК участках спектра при возбуждении кристалла LaBWO₆ основным излучением пикосекундного Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂-лазера ($\lambda_{ex} = 1.06415$ мкм, $\tau_{ex} \approx 80$ пс). Параметры зарегистрированной пятнадцатикомпонентной $\chi^{(3)}$ -гребенки: $\omega_{AS11} \approx 19617$ см⁻¹ ($\lambda_{AS11} \approx 0.5095$ мкм) – $\omega_{S13} \approx 6607$ см⁻¹ ($\lambda_{S13} \approx 1.5135$ мкм) = $\omega_{comb} \approx 13010$ см⁻¹.

- Johnson L.F., Nassau K. *Proc. IRE*, **49**, 1704 (1961).
- Maiman T.H. *Nature*, **187**, 493 (1960).
- Sorokin P.P., Stevenson M.J. *Phys. Rev. Lett.*, **5**, 557 (1960).
- Sorokin P.P., Stevenson M.J. *IBM J. Res. Dev.*, **5**, 56 (1961).
- Yariv A., Porto S.P.S., Nassau K. *J. Appl. Phys.*, **33**, 2519 (1962).
- Johnson L.F., Boyd G.D., Nassau K. *Proc. IRE*, **50**, 87 (1962).
- Kiss Z.J., Duncan R.C. *Proc. IRE*, **50**, 1531 (1962).
- Johnson L.F., Boyd G.D., Nassau K. *Proc. IRE*, **50**, 86 (1962).
- Kaminskii A.A. *Laser Crystals: Their Physics and Properties* (Berlin: Springer, 1981; 1990).
- Kaminskii A.A. *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1996).
- Weber M.J. *Handbook of Laser Wavelengths* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2000).
- Kaminskii A.A. *Laser Photonics Rev.*, **1**, 93 (2007).
- Андрюнас К., Вишакас Ю., Кабелка В., Мочалов И.В., Павлюк А.А., Петровский Г.Т., Сырус В. *Письма в ЖЭТФ*, **42**, 333 (1985) [*JETP Lett.*, **42**, 410, 1985].
- Иванюк А.И., Шахвердов П.А., Беляев В.Д., Тер-Погасян М.А., Ермолаев В.И. *Оптика и спектроскопия*, **58**, 967 (1985).
- Kaminskii A.A., Bagaev S.N., Ueda K., Nishioka H., Kubota Y., Chen X., Kholov A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L1461 (1995).
- Каминский А.А., Классен Н.В., Реджин Б.С., Эйхлер Г., Финдейзен Ю. *Докл. РАН*, **363**, 34 (1998).

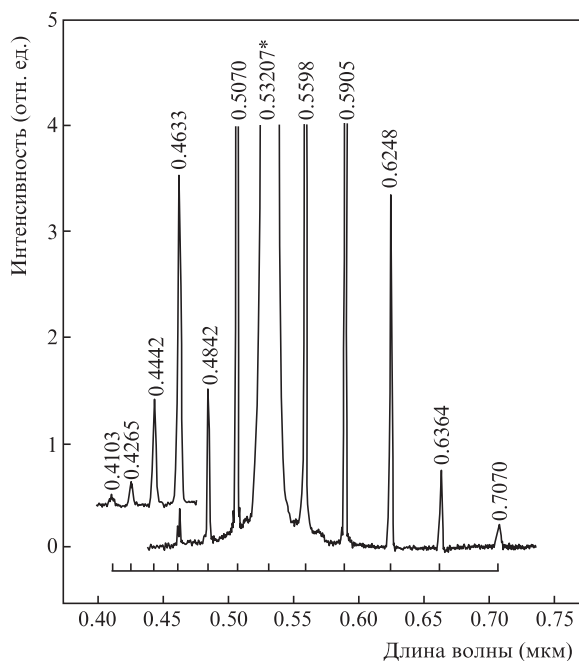


Рис.1. Спектр нелинейной стационарной $\chi^{(3)}$ -генерации в образце (размером 24 (вдоль оси a) \times 6 \times 5 мм) ромбического кристалла LaBWO₆ в геометрии возбуждения $a(c,c)$ при накачке излучением пикосекундного Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂-лазера ($\lambda_{ex} = 0.53207$ мкм, $\tau_{ex} \approx 60$ пс), зарегистрированный с помощью дифракционного монохроматора McPherson Model 370 с линейным Si-CCD-детектором Hamamatsu S3924-1924Q. Длины волн линий (линия накачки отмечена звездочкой) даны в мкм, а эквидистантные частотные расстояния между ними указаны связующими скобками и равны частоте комбинационно-промутирующей фоновой моды $\omega_{SRS} \approx 930$ см⁻¹.

17. Kaminskii A.A., Ueda K., Eichler H.J., Findeisen J., Bagayev S.N., Kuznetsov F.A., Pavlyuk A.A., Boulon G., Bourgeois F. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L923 (1998).
18. Kaminskii A.A., Eichler H.J., Ueda K., Klassen N.V., Redkin B.S., Li L.E., Findeisen J., Jaque D., Garcia-Sole J., Fernandez J., Balda R. *Appl. Opt.*, **38**, 4533 (1999).
19. Urata Y., Wada S., Tashiro H., Fukuda T. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 636 (1999).
20. Cerny P., Zverev P., Jelinkova H., Basiev T.T. *Opt. Commun.*, **177**, 397 (2000).
21. Каминский А.А., Багаев С.Н., Уеда К., Такаичи К., Эйхлер Г.И. *Кристаллография*, **47**, 711 (2002).

Табл.3. Состав спектра нелинейной $\chi^{(3)}$ -генерации в ромбическом кристалле LaBWO₆ (стоксовы (St) и антистоксовы (ASt) линии).

Длина волны (мкм) ^a	Линия	Процесс $\chi^{(3)}$ -генерации ^c
0.4103	ASt6	$*\omega_{ex} + 6\omega_{SRS} = \omega_{ASt6}$
0.4265	ASt5	$*\omega_{ex} + 5\omega_{SRS} = \omega_{ASt5}$
0.4442	ASt4	$*\omega_{ex} + 4\omega_{SRS} = \omega_{ASt4}$
0.4633	ASt3	$*\omega_{ex} + 3\omega_{SRS} = \omega_{ASt3}$
0.4842	ASt2	$*\omega_{ex} + 2\omega_{SRS} = \omega_{ASt2}$
0.5070	ASt1	$*\omega_{ex} + \omega_{SRS} = \omega_{ASt1}$ ^c
0.53207	λ_{ex}	ω_{ex}
0.5598	St1	$\omega_{ex} - \omega_{SRS} = \omega_{St1}$
0.5905	St2	$*\omega_{ex} - 2\omega_{SRS} = \omega_{St2}$
0.6248	St3	$*\omega_{ex} - 3\omega_{SRS} = \omega_{St3}$
0.6634	St4	$*\omega_{ex} - 4\omega_{SRS} = \omega_{St4}$
0.7070	St5	$*\omega_{ex} - 5\omega_{SRS} = \omega_{St5}$

^aТочность измерения ± 0.0003 мкм. ^bЗвездочкой отмечены каскадные процессы. ^c В качестве примера для линии ASt1 ($\lambda = 0.5070$ мкм) полный процесс $\chi^{(3)}$ -генерации записывается как $\omega_{ex} + \omega_{SRS} = [\omega_{ex} + \omega_{ex} - (\omega_{ex} - \omega_{SRS})] = [\omega_{ex} + \omega_{ex} - \omega_{St1}] = \omega_{ASt1}$. В квадратных скобках указаны три наиболее вероятные компоненты, обеспечивающие параметрическую четырехволновую генерацию.

22. Garcia-Cortes A., Cascales C., de Andres A., Zaldo C., Zharikov E.V., Subotin F.A., Bjurshagen S., Pasiskvicius V., Rico M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **43**, 157 (2007).
23. Kaminskii A.A., Hanuza J., Ptak M., Eichler H.J., Lux O., Rhee H., Dong J., Yoneda H. *Laser Phys.*, **28**, 085804 (2017).
24. Demidovich A.A., Grabtchikov A.S., Kuzmin A.N., Lisinetskii V.A., Orlovich V.A. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **19**, 113 (2002).
25. Batay L.E., Kuzmin A.N., Grabtchikov A.S., Kück S. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2926 (2002).
26. Lagatsky A.A., Abdolvand A., Kuleshov N.V. *Opt. Lett.*, **25**, 616 (2000).
27. Liu J., Griebner U., Petrov V., Zhang H., Zhang J., Wang J. *Opt. Lett.*, **30**, 2427 (2005).
28. Cong Z., Liu Z., Uin Z., Zhang X., Zhang H., Li J., Yu H., Wang W. *Opt. Laser Technol.*, **73**, 50 (2015).
29. Palkina K., Saifunddinov V., Kuznetsov V., Dzhurinski B., Lysanova G., Reznik E. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **24**, 1193 (1979).
30. Sun C.X., Lin Z.B., Zhang L.Z., Huang Y.S., Wang G.F. *Chin. J. Struct. Chem.*, **32**, 1088 (2013).
31. Kaminskii A.A., McCray C.L., Lee H.R., Lee S.W., Temple D.A., Chyba T.H., Marsh W.D., Barnes J.C., Annanenko A.N., Legun V.D., Eichler H.J., Gad G.M.A., Ueda K. *Opt. Commun.*, **183**, 277 (2000).