

УДК 535.375.54

## КАСКАДНЫЕ $\chi^{(3)}$ -НЕЛИНЕЙНО-ЛАЗЕРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НОВОМ ВКР-АКТИВНОМ КРИСТАЛЛЕ $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$

Член-корреспондент РАН А. А. Каминский

Поступило 18.03.2019 г.

Сообщается об обнаружении вынужденного комбинационного рассеяния в магниевом силикате  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , входящем в семейство  $D_{2d}^3$ -тетрагональных ацентричных кристаллов со структурой меллита. Зарегистрированные компоненты стоксового и антистоксового  $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга кристалла идентифицированы с двумя его ВКР-активными модами  $\omega_{\text{ВКР1}} \sim 908 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{ВКР2}} \sim 668 \text{ см}^{-1}$ , которые также проявились в генерации комбинированных фононных частот  $\omega_{\text{ВКР3С}} \sim 170 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{\text{ВКР4С}} \sim 1270 \text{ см}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** вынужденное комбинационное рассеяние, стоксов и антистоксов нелинейный лазинг,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  ВКР-активный кристалл.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524875499-501>

1. Обнаружение  $\chi^{(3)}$ -нелинейных свойств в кристаллах-матрицах для  $\text{Ln}^{3+}$ -лазанта-ионов расширяет знания об их фундаментальных физических свойствах и обогащает их прикладной потенциал, создавая, в частности, условия для реализации на их основе схем лазеров с само-ВКР (ВКР — вынужденное комбинационное рассеяние) преобразованием частоты генерации (см., например, [1–3]). Возбуждение ВКР в кристаллах также выявляет их  $\chi^{(3)}$ -активные колебательные моды, обеспечивая изучение связанных с ними разнообразных  $\chi^{(3)}$ -нелинейных фотон-фононных процессов (см., например, [4, 5]), открывает возможности генерировать октавной протяжённостью спектральные гребёнки ( $\chi^{(3)}$ -combs) для фурье-синтеза ультракоротких импульсных форм [6]. Отмеченные возможности стимулировали постановку настоящей работы. Для исследования был выбран  $D_{2d}^3$ -тетрагональный ацентричный кристалл  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , ранее известный как лазерная матрица-основа для генерирующих  $\text{Nd}^{3+}$ -ионов [7]. Его некоторые физические свойства приведены в табл. 1.

2. Исследования  $\chi^{(3)}$ -нелинейного стационарного (steady-state) лазинга были проведены при комнатной температуре в условиях однопроходной (безрезонаторной) схемы накачки с образцом  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  в виде бруска ( $30 \times 5 \times 4 \text{ мм}$ ) с кристаллографической осью  $c$  вдоль большего его размера с полированными торцами без просветляющего покрытия. Возбуждение ВКР-генерации осуществлялось пикосекундным ( $\tau_b \sim 60 \text{ пс}$ ) излучением ( $\lambda_b = 0,53207 \text{ мкм}$ ) вто-

рой гармоники  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера с внешнем  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ -удвоителем частоты. Спектральный состав нелинейной генерации титульного кристалла изучался с помощью дифракционного монохроматора McPherson-270 с Hamamatsu Si-CCD-сенсором S3923-1024Q. Из зарегистрированных спектров был выбран один (рис. 1), который показывает проявление всех фононных мод кристалла  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , промутирующих его  $\chi^{(3)}$ -нелинейный лазинг в применённых условиях возбуждения. Результаты анализа зарегистрированных линий спектра в систематизированном виде представлены в табл. 2.

Фактор-групповой анализ нормальных колебаний ряда кристаллов-меллитов, в том числе силикатов (см., например, [12]), изоструктурных  $D_{2d}^3$ -тетрагональному  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , показал, что среди 69 их оптических фононных мод  $\Gamma_{\text{O}(69)} = 10A_1 + 6A_2 + 7B_1 + 10B_2 + 18E$   $A_1$ -моды могут принадлежать колебаниям их структурных групп  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . По аналогии с результатами работы [4, 12] обнаруженные фононные моды изученного кристалла  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$   $\omega_{\text{ВКР1}} \sim 908 \text{ см}^{-1}$  можно идентифицировать полностью симметричным  $\nu_s(\text{SiO}_3)$   $A_1$ -колебаниям, а моды  $\omega_{\text{ВКР2}} \sim 668 \text{ см}^{-1}$  его мостиковым  $A_1$ -колебаниям  $\nu_s(\text{SiOSi})$ .

3. В работе открыт и исследован новый ВКР-активный кристалл  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ . Получены фундаментальные знания о его  $\chi^{(3)}$ -промутирующих фононных колебаниях и свойствах многофононной стоксовой и антистоксовой генерации высокого порядка. Обнаруженные фундаментальные нелинейные свойства кристалла придали ему статус многофункциональной матрицы-основы потенциально одновременно лазер- (с  $\text{Ln}^{3+}$ -ионами) и ВКР-активного кристалла.

Институт кристаллографии  
Федерального научно-исследовательского центра  
“Кристаллография и фотоника”  
Российской Академии наук, Москва  
E-mail: kaminalex@mail.ru

**Таблица 1.** Избранные кристаллофизические свойства кристалла  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ 

Пространственная группа [8]	$D_{2d}^3-P4-2_1m$ (№ 113)
Параметры элементарной ячейки, Å [8]*	$a = b = 7,8348(3);$ $c = 5,0087(2)$
Число формульных единиц в элементарной ячейке [8]	$Z = 2$
Температура плавления, °С**	~1454 [9]
Линейный оптический характер и показатели преломления***	Одноосный позитивный ( $n_o < n_e$ )
Нелинейность	$\chi^{(2)} + \chi^{(3)}$
Плотность, г/см	2,945 [8]
Микротвёрдость по шкале Мооса	5,5
Обнаруженные ВКР-активные фононные моды, см <sup>-1</sup> ****	$\omega_{\text{ВКР1}} \sim 908$ $\omega_{\text{ВКР2}} \sim 668$ $\omega_{\text{ВКР3С}} \sim 170$ $\omega_{\text{ВКР4С}} \sim 1270$

Примечание. \* Близкими кристаллографическими свойствами обладает природный кристалл-минерал окерманит (акерманит, Akermanit).

\*\* В области температур 345–360 К наблюдается IC ↔ N (incommensurate-normal) фазовый переход [7].

\*\*\* Данные из [10]:

Длина волны, мкм	$n_o$	$n_e$
0,4158	1,6478	1,6555
0,4680	1,6433	1,6512
0,4800	1,6418	1,6496
0,5086	1,6388	1,6498
0,5460	1,6356	1,6437
0,5760	1,6333	1,6414
0,6438	1,6297	1,6379

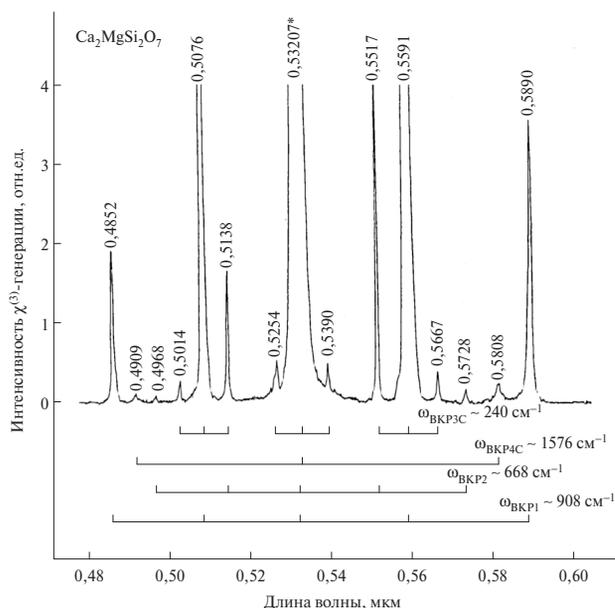
\*\*\*\* Частоты оригинальных фононных мод  $\omega_{\text{ВКР1}} \sim 908$  см<sup>-1</sup> и  $\omega_{\text{ВКР2}} \sim 668$  см<sup>-1</sup> проявляются в спектрах спонтанного комбинационного (рамановского) рассеяния. Комбинированные моды (combined modes)  $\omega_{\text{ВКР3С}} \sim 170$  см<sup>-1</sup> и  $\omega_{\text{ВКР4С}} \sim 1270$  см<sup>-1</sup> являются результатом  $\chi^{(3)}$ -нелинейного когерентного взаимодействия двух возбуждённых оригинальных мод.

**Благодарности.** Автор с благодарностью отмечает участие О. Лакса и Х. Рии в ВКР-эксперименте.

**Источники финансирования.** Исследования входят в план фундаментальных исследований Института кристаллографии ФНЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и в программу Президиума РАН “Экстремальные лазерные поля и их взаимодействие с веществом”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basiev T. T., Vassiliev S. V., Doroshenko M. E., Osiko V. V., Puzikov V. M., Kosmuna M. B. // Opt. Lett. 2006. V. 31. № 1. P. 65–67.



**Рис. 1.** Фрагмент спектра  $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга  $D_{2d}^3$ -тетрагонального кристалла  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , зарегистрированного для геометрии возбуждения  $c(a, a)c$  при пикосекундной лазерной накачке. Длины волн Stokesовых и антиStokesовых линий (линия возбуждения отмечена звёздочкой) даны в мкм. Спектральные эквидистантные зазоры между линиями указаны связующими скобками и обозначены ВКР-активными фононными модами  $\omega_{\text{ВКР1}} \approx 908$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{ВКР2}} \approx 668$  см<sup>-1</sup>,  $\omega_{\text{ВКР3С}} \approx 240$  см<sup>-1</sup> и  $\omega_{\text{ВКР4С}} \approx 1576$  см<sup>-1</sup> (см. также табл. 2).

2. Kaminskii A. A., Bagayev S. N., Ueda K., Dong J., Eichler H. J. // Laser Phys. Lett. 2010. V. 7. № 4. P. 270–279.
3. Cong Z., Liu Z., Qin Z., Zhang X., Zhang H., Li J., Yu H., Wang W. // Opt. Laser Technology. 2015. V. 73. № 1. P. 50–53.
4. Kaminskii A. A., Rhee H., Lux O., Eichler H. J., Bohatý L., Becker P., Liebertz J., Ueda K., Shirakawa A., Koltashev V. V., Hanuza J., Dong J., Stavrovskii D. V. // Laser Phys. 2011. V. 8. № 12. P. 895–910.
5. Kaminskii A. A., Haussühl E., Haussühl S., Lux O., Hanuza J., Rhee H., Kaltenbach A., Eichler H. J., Yoneda H., Shirakawa A., Ueda K. // Laser Phys. 2013. V. 23. № 9. P. 095806(19).
6. Nazarkin A., Korn G. // Phys. Rev. A. 1998. V. 58. № 1. P. 61–64.
7. Kaminskii A. A., Nakao H., Shirakawa A., Ueda K., Liebertz J., Becker P., Bohatý L. // Appl. Phys. B. 2011. V. 103. № 3. P. 629–635.
8. Kusaka K., Hagiya K., Ohmasa M., Mukai M., Iishi K., Haga N. // Phys. Chem. Miner. 2001. V. 28. № 3. P. 150–166.
9. Kaminskii A. A., Rhee H., Lux O., Kaltenbach A., Eichler H. J., Hanuza J., Bagayev S. N., Yoneda H., Shirakawa A., Ueda K. // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. № 7. P. 075803(5).

**Таблица 2.** Спектральный состав стационарного  $\chi^{(3)}$ -нелинейного лазинга  $D_{2d}^3$ -тетрагонального кристалла  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  в условиях пикосекундного возбуждения ( $\lambda_B = 0,53207$  мкм) при комнатной температуре

Стоксовый (St) и антистоксовый (ASt) $\chi^{(3)}$ -нелинейный лазинг в геометрии возбуждения $c(a, a)c^*$			ВКР-активные фононные моды, $\text{см}^{-1}$			
Длина волны, мкм**	Линия	Процесс $\chi^{(3)}$ -лазинга***	$\omega_{\text{ВКР1}}$	$\omega_{\text{ВКР2}}$	$\omega_{\text{ВКР3C}}$	$\omega_{\text{ВКР4C}}$
0,4852	ASt <sub>2-1</sub>	$\omega_B + 2\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{ASt2-1}}$	-908			
0,4909	ASt <sub>1-4</sub>					~1576
0,4968	ASt <sub>2-2</sub>	$\omega_B + 2\omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{ASt2-2}}$		-668		
0,5014	St <sub>1-3C</sub> {St <sub>1-1</sub> }		-908		~240	
0,5076	ASt <sub>1-1</sub>	$\omega_B + \omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{ASt1-1}}$	-908			
0,5138	ASt <sub>1-2</sub>	$\omega_B + \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{ASt1-2}}$		-668		
0,5254	ASt <sub>1-3</sub>	$\omega_B + \omega_{\text{ВКР3C}} = \omega_{\text{ASt1-3C}}$			~240	
0,53207	$\lambda_B$	$\omega_B$				
0,5390	St <sub>1-3C</sub>	$\omega_B - \omega_{\text{ВКР3C}} = \omega_{\text{St1-3C}}$			~240	
0,5517	St <sub>1-2</sub>	$\omega_B - \omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{St1-2}}$		-668		
0,5591	St <sub>1-1</sub>	$\omega_B - \omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St1-1}}$	-908			
0,5667	St <sub>1-3C</sub> {St <sub>1-1</sub> }	$\omega_B - (\omega_{\text{ВКР1}} + \omega_{\text{ВКР3C}}) = \omega_{\text{St1-3C}\{\text{St1-1}\}}$	-908		~240	
0,5728	St <sub>2-2</sub>	$\omega_B - 2\omega_{\text{ВКР2}} = \omega_{\text{St2-2}}$		-668		
0,5808	St <sub>1-4C</sub>	$\omega_B - \omega_{\text{ВКР4C}} = \omega_{\text{St1-4C}}$				~1576
0,5890	St <sub>2-1</sub>	$\omega_B - 2\omega_{\text{ВКР1}} = \omega_{\text{St2-1}}$	-908			

Примечание. \* В обозначении  $c(a, a)c$  в скобках указано направление поляризации (вдоль  $a$ -оси) излучения накачки и ВКР-генерации, за скобками направление (вдоль  $c$ -оси) накачки и ВКР-генерации (по предложению [11] для рамановских измерений).

\*\* Точность измерения  $\pm 0,0003$  мкм.

\*\*\* Схемы процессов приведены в сокращённой форме. Так, например, полная запись четырёхволнового параметрического процесса антистоксового лазинга ASt<sub>1-1</sub> с длиной волны  $\lambda_{\text{ASt1-1}} = 0,5076$  мкм будет  $\omega_B + \omega_{\text{ВКР1}} = [\omega_B + \omega_B - (\omega_B - \omega_{\text{ВКР1}})] = [\omega_B + \omega_B - \omega_{\text{St1-1}}] = \omega_{\text{ASt1-1}}$  (здесь в квадратных скобках указаны три наиболее вероятные спектральные генерационные компоненты, обеспечивающие параметрический антистоксовый  $\chi^{(3)}$ -лазинг).

10. Bohatý L., Liebertz J. // Z. Kristallogr. 1982. V. 159. № 1–4. P. 277.      12. Hanuza J., Ptak M., Mączka M., Hermanowicz R., Lorenc J., Kaminskii A.A. // J. Solid State Chem. 2012. V. 191. № 1. P. 90–101.
11. Damen T.C., Porto S.P.S., Tell B. // Phys. Rev. 1966. V. 143. № 2. P. 570–574.

## CASCADE $\chi^{(3)}$ -NONLINEAR PROCESSES IN NEW SRS-ACTIVE $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ CRYSTAL

Corresponding Member of the RAS A. A. Kaminskii

Shubnikov Crystallography Institute of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation

Received March 18, 2019

The observation of stimulated Raman scattering (SRS) in magnesium silicate  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , entering the family of  $D_{2d}^3$ -tetragonal acentric crystals with the structure of melilite, is reported. The registered components of the Stokes and anti-Stokes  $\chi^{(3)}$ -nonlinear crystal lasing are identified with two active SRS-modes  $\omega_{\text{SRS1}} \approx 908 \text{ cm}^{-1}$  and  $\omega_{\text{SRS2}} \approx 668 \text{ cm}^{-1}$ , which also manifest in the generation of combined phonon modes  $\omega_{\text{SRS3C}} \approx 170 \text{ cm}^{-1}$  and  $\omega_{\text{SRS4C}} \approx 1270 \text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords:** stimulated Raman scattering (SRS), Stokes and anti-Stokes nonlinear lasing,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  SRS-active crystal.