

Новые материалы для ВКР-лазеров

Т.Т.Басиев, В.В.Осико

Научный центр лазерных материалов и технологий

Института общей физики им. А.М.Прохорова Российской академии наук

119991 Москва, ул. Вавилова, 38, факс (495) 135–7744

Обсуждена одна из важнейших проблем фотоники — получение материалов для спектрально-позиционированных лазерных источников. Одним из наиболее эффективных путей создания таких источников является использование эффекта вынужденного комбинационного рассеяния света в кристаллах. Приведены результаты исследований этого эффекта для большого числа кристаллических материалов разных типов. Рассмотрены наиболее перспективные с точки зрения реализации различных лазерных режимов соединения, среди которых молибдаты и вольфраматы кальция, стронция, бария, свинца. Приведены примеры эффективно работающих лазеров на новых материалах, проявляющих эффект вынужденного комбинационного рассеяния света.

Библиография — 50 ссылок.

Оглавление

I. Введение. Современные твердотельные лазеры	939
II. Преобразование длины волны излучения лазеров с помощью вынужденного комбинационного рассеяния света	941
III. Получение и исследование кристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция, бария и свинца для ВКР-лазеров	944
IV. Спектры КР молибдатов и вольфраматов кальция, стронция, бария и свинца	946
V. ВКР-Преобразователи и ВКР-лазеры на новых кристаллах	952

I. Введение.

Современные твердотельные лазеры

Одной из наиболее динамично развивающихся областей современных высоких технологий является фотоника. Напомним, что под фотоникой понимают технологии генерирования и преобразования света и других видов излучений, квантами которых являются фотоны. В последние годы развитие фотоники приобрело взрывной характер. Отчасти это можно объяснить тем, что она в значительной степени определяет развитие медицинского, экологического и научного приборостроения, новых технологий обработки материалов, военной техники. Однако главное состоит в том, что фотоника все глубже проникает в технологии получения, хранения, обработки, передачи и воспроизведения информации. Более того, по мнению многих экспертов, именно фотоника будет определять лицо информатики в будущем. Физи-

ческими основаниями для подобного прогноза являются предельно высокие быстродействие, информационная емкость и защищенность от помех фотонных устройств. В середине XX в. решающий вклад в развитие фотоники был сделан в работах академиков А.М.Прохорова, Н.Г.Басова и американского ученого Ч.Таунса, заложивших основы квантовой электроники и лазерной физики (Нобелевская премия по физике за 1964 г.). Эти работы привели к созданию большого числа разнообразных лазеров, в которых в качестве рабочих тел используются вещества во всех агрегатных состояниях — в виде плазмы, газов и паров, кристаллов, стекол и жидкостей. Позже академиком Ж.И.Алферовым были созданы полупроводниковые гетероструктуры (Нобелевская премия по физике за 2000 г. совместно с Г.Кремером и Д.С.Килби), применение которых — путь к миниатюризации и интеграции устройств фотоники.

Материальной базой фотоники являются в основном диэлектрические и полупроводниковые кристаллы и структуры на их основе.¹ Можно отметить следующие достоинства кристаллов (их преимущества перед другими типами материалов):

— высокая плотность рабочих частиц (атомов, ионов, молекул, атомных кластеров), которая достигает 10^{23} см^{-3} ; за счет этого обеспечивается компактность фотонных устройств и открывается возможность их дальнейшей миниатюризации и функциональной интеграции;

— правильная периодическая упаковка атомов (ионов, молекул), что приводит к структурному и энергетическому вырождению и, как следствие, к узким резонансным линиям и большим пиковым значениям сечений поглощения и излучения фотонов, а также к высоким значениям нелинейно-оптических коэффициентов;

Т.Т.Басиев. Доктор физико-математических наук, профессор, заместитель директора НЦЛМТ ИОФ РАН.

Телефон: (495) 135–0267, e-mail: basiev@lst.gpi.ru

Область научных интересов: поиск и создание новых лазерных и нелинейных оптических материалов, лазерная спектроскопия, нелинейная оптика, ВКР-лазеры, лазеры на центрах окраски, лазеры на редкоземельных ионах, оптические релаксационные процессы.

В.В.Осико. Академик, директор НЦЛМТ ИОФ РАН.

Телефон: (495) 135–7744, e-mail: osiko@lst.gpi.ru

Область научных интересов: физика твердого тела, лазерная физика, получение и свойства лазерных кристаллов и стекол, особотоуплавающие материалы, фианиты.

Дата поступления 28 января 2006 г.

— разнообразие составов (в частности, огромное число сочетаний различных кристаллических основ и активных примесей) и структур кристаллов.

Современная фотоника представляет собой обширную, сильно разветвленную область научных исследований. В пределах одной статьи невозможно кратко охарактеризовать многообразие направлений развития фотоники. В данном обзоре рассмотрено одно из актуальных направлений — создание спектрально-позиционированных источников излучения, причем в основном отражен его материаловедческий аспект. Суть проблем, связанных с данным направлением, станет понятной из приведенных ниже примеров.

На рис. 1 приведены спектр пропускания земной атмосферы в ИК-области и спектры поглощения некоторых молекулярных газов. Видно, что в спектре атмосферы имеются так называемые «окна» пропускания — спектральные области, в которых атмосфера прозрачна для электромагнитного излучения. Одно из таких окон расположено в видимой части спектра, благодаря чему возможна жизнь на Земле. Есть такие окна и в ИК-области спектра, например в интервале 2–2.5 мкм ($5000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) и в диапазоне 4–5 мкм ($2500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$). Последняя область интересна тем, что как раз в ней расположены колебательные спектры многих молекул, в том числе тех, содержание которых в атмосфере необходимо определять и контролировать. Среди них молекулы галогенидгидридов, оксидов углерода, азота и других элементов. Дистанционный контроль концентрации таких молекул в атмосфере может быть осуществлен путем их возбуждения под действием лазера. Для этого нужны лазеры, излучающие на строго заданных длинах волн, соответствующих длинам волн поглощения каждой из молекул, т.е. необходимы спектрально-позиционированные лазерные источники.

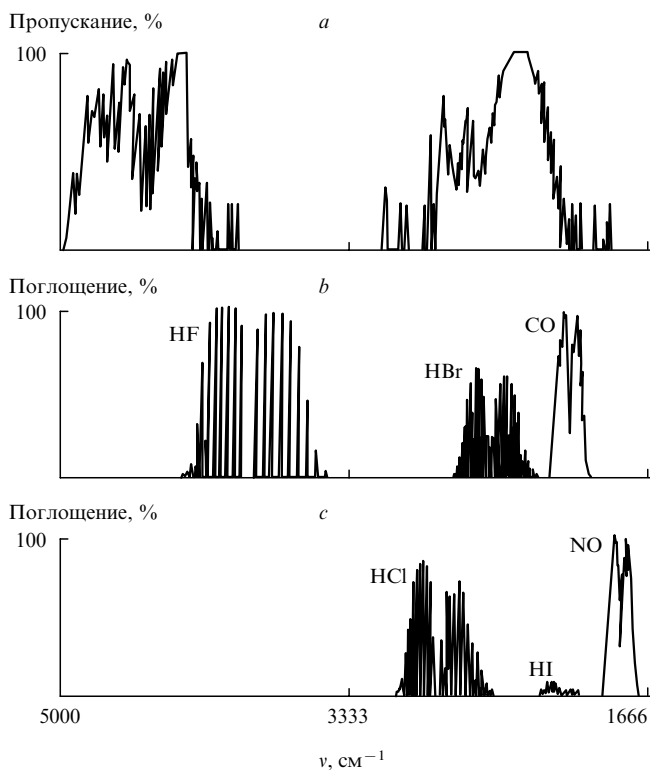


Рис. 1. Спектр пропускания земной атмосферы в ИК-диапазоне длин волн (a) и спектры поглощения некоторых молекулярных газов (b, c).¹

Таблица 1. Химические элементы, имеющие «аналитические» линии электронных переходов в области длин волн 200–400 нм.¹

Элемент	λ_{ex} , нм	$\lambda_{\text{флуор}}$, нм	Элемент	λ_{ex} , нм	$\lambda_{\text{флуор}}$, нм
Ag	328.1	338.3	Ni	301.9	310.1
Al	308.2	308.2	Pb	283.3	405.8
Au	242.8	312.3	Pt	293.0	299.8
B	249.6	249.7	Re	289.6	439.1
Be	234.8	234.8	Sb	231.1	231.1
Cd	326.1	326.1	Se	297.4	534.9
Co	304.4	340.5	Si	251.4	298.8
Cr	335.2	464.6	Sn	286.3	300.9
Cu	324.7	510.5	Sr	293.1	716.7
Fe	296.7	373.5	Ta	287.3	304.9
Ga	287.4	294.4	Te	225.9	253.0
Ge	265.2	275.4	Th	306.0	347.1
Hg	253.6	253.6	Ti	293.3	296.7
In	303.9	329.5	Tl	276.8	352.9
Ir	295.1	322.1	U	311.5	311.5
Li	323.3	323.3	V	283.8	286.4
Lu	298.9	298.9	W	291.1	402.8
Mg	285.2	285.2	Y	297.4	302.2
Mn	279.5	279.5	Zn	307.6	307.6
Mo	294.4	444.3	Zr	296.1	301.1
Nb	374.2	376.4			

Другой пример. Значения длин волн наиболее интенсивных линий поглощения (λ_{ex}) и флуоресценции ($\lambda_{\text{флуор}}$) атомов некоторых металлов приведены в табл. 1. Это так называемые «аналитические» спектральные линии, по которым с помощью спектральных методов анализа определяют очень малые концентрации этих металлов. Для дистанционного определения малых концентраций металлов в атмосфере, в воде или в почвах, например с целью экологического контроля, также необходимы спектрально-позиционированные источники, но излучающие уже в ближней УФ-области спектра.

Список проблем, для решения которых необходимы спектрально-позиционированные источники излучения, весьма обширен: помимо экологии, наземной связи с летающими (в том числе космическими) объектами такие источники нужны для оптоволоконных систем связи, для нужд медицины и некоторых других целей.

Формально проблема создания таких источников напоминает задачу генерации и приема электромагнитных волн радиодиапазона, когда приемник радиоволн точно настроен на длину волны радиопередатчика. Однако в нашем случае заданной является частота приемника, на которую надо настроить частоту передатчика. Кроме того, радиотехника позволяет легко перестраивать частоту радиосигнала в широкой спектральной области и таким образом осуществлять настройку резонанса. В большинстве лазерных источников мы имеем дело с излучением, фиксированным по частоте и близким к монохроматическому. Данные о наиболее эффективных современных лазерных кристаллах представлены в табл. 2. К сожалению, генерируемое ими излучение по спектральным свойствам непригодно для создания спектрально-позиционированных источников излучения (частоты излучения таких кристаллов нерезонансны с частотами наиболее актуальных «приемников»). Следует подчеркнуть, что ширина линий в спектрах поглощения атомов, ионов и молекул составляет $10^{-1}\text{--}10^{-2}\text{ см}^{-1}$, т.е. линии очень узки. Также узки и спектры излучения большинства лазеров ($0.1\text{--}1\text{ см}^{-1}$). Поэтому случайное точное попадание частоты лазерного излучения в интервал поглощения атома или молекулы маловероятно.

Таблица 2. Кристаллы, используемые в монохроматических лазерах.

Кристалл	Активатор: сенситизатор	Длина волны генерации, мкм
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Nd ³⁺	1.064 (0.94; 1.32; 1.444)
	Yb ³⁺	1.030
	Er ³⁺	2.940
	Ho ³⁺ : Tm ³⁺	2.098
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	Nd ³⁺ : Cr ³⁺	1.062
	Er ³⁺ : Cr ³⁺	2.790
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	Nd ³⁺ : Cr ³⁺	1.058
	Er ³⁺ : Cr ³⁺	2.791
Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂	Nd ³⁺ : Cr ³⁺	1.061
	YAlO ₃	1.079
KGd(WO ₄) ₂	Nd ³⁺	1.067
YVO ₄	Nd ³⁺	1.064
LiYF ₄	Nd ³⁺	1.047 (1.053)

При решении проблемы создания лазерных источников со строго спектрально-позиционированным излучением для дистанционного резонансного воздействия на атомные и молекулярные системы с узкими спектральными резонансами возможны два пути:

1) применение лазеров с перестраиваемой частотой генерации, т.е. использование принципа настройки излучателя на частоты резонанса атомов или молекул;

2) преобразование излучения существующих лазеров в более коротковолновую или в более длинноволновую части спектра таким образом, чтобы спектр преобразованного излучения соответствовал требуемой длине волны. Преобразовывать можно излучение и монохроматических, и перестраиваемых лазеров. Изменение длины волны излучения осуществляют с помощью кристаллов с сильно выраженными нелинейно-оптическими свойствами. При этом используют такие физические явления, как преобразование гармоник, параметрическую генерацию света и вынужденное комбинационное рассеяние света.

Наиболее перспективные кристаллы для перестраиваемых лазеров с указанием области перестройки приведены в табл. 3. Видно, что с помощью перестройки частоты можно заполнить пробелы в спектре лазерных частот, однако лишь в ограниченных пределах.

Значительное обогащение «палитры частот» достигнуто за последние годы благодаря созданию материалов, способных изменять длину волны лазерного излучения за счет вынужденного комбинационного рассеяния света.

Таблица 3. Кристаллы, используемые в перестраиваемых лазерах.

Кристалл	Активатор	Интервал длин волн генерации, мкм
Al ₂ O ₃	Ti ³⁺	0.650–1.110
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Cr ⁴⁺	1.340–1.570
Mg ₂ SiO ₄	Cr ⁴⁺	1.130–1.367
LiSrAlF ₆	Cr ³⁺	0.780–0.990
	Ce ³⁺	0.285–0.315
MgF ₂	Co ²⁺	1.550–2.300
ZnSe	Cr ²⁺	2.200–2.812
LiF	F ₂ ⁻ (см. ⁻¹)	1.060–1.300
	F ₂ ⁺ (см. ⁻¹)	0.800–1.100

^a Буквой F обозначен центр окраски.

II. Преобразование длины волны излучения лазеров с помощью вынужденного комбинационного рассеяния света

1. Теоретические основы поиска эффективных материалов

В 1928 г. было открыто явление, получившее название рамановского рассеяния света. Эффект был обнаружен независимо Раманом и Кришнаном в жидкостях,² а также Ландсбергом и Мандельштамом в кристаллах.³ Его суть заключается в том, что при прохождении интенсивного монохроматического пучка света через прозрачную среду на выходе из нее наряду с излучением исходной длины волны появляется излучение, сдвинутое в длинноволновую часть спектра, при этом разность энергий квантов этих излучений соответствует энергии колебаний атомов или молекул в среде. Эффект рамановского рассеяния (в отечественной литературе он назван комбинационным рассеянием (КР)) удобно рассматривать как двухфотонный резонанс, при котором разность частот падающего (ν_1) и рассеянного (ν_S) света равна частоте атомных или молекулярных колебаний в веществе (ν_R)

$$\nu_1 - \nu_S = \nu_R.$$

Благодаря двухфотонной природе сечение этого процесса (σ) чрезвычайно мало — порядка 10^{-30} см². Именно поэтому для наблюдения эффекта КР необходимо использовать источники света с высокой спектральной плотностью излучения.

В 1962 г. Вудбери и Нг⁴ в экспериментах по модуляции излучения рубинового лазера с помощью ячейки Керра с нитробензолом обнаружили в спектре генерируемого излучения интенсивную ИК-компоненту, сдвинутую на 1345 см⁻¹ по сравнению с частотой лазерного перехода в рубине. Позже этот эффект был интерпретирован как вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР).⁵

В соответствии с квантовой теорией^{5,6} интенсивность ВКР (со сдвигом в ИК-область спектра, так называемого Stokes-рассеяния) пропорциональна плотности заполнения состояний трех взаимодействующих полей: фотонов лазерной накачки (N_1), фотонов рождаемой рассеянной волны (N_S) и фононов (молекулярных колебаний) кристалла в основном состоянии (N)

$$\frac{dN_S}{dz} \sim N_1 N_S N$$

(z — текущая координата).

Для стационарного режима, когда длительность импульса падающего лазерного излучения больше времени колебательной фазовой релаксации ($\tau_p \gg T_R$), интенсивность ВКР излучения (I_S), возникающего в слое рассеивающей среды толщиной l , равна

$$I_S(l) = I_S(0) \exp(g_{st} I_1 l), \quad (1)$$

где I_1 — интенсивность падающего света, g_{st} — коэффициент усиления в стационарном режиме

$$g_{st} = \frac{(d\sigma/d\Omega) \lambda_1 \lambda_S^2 N}{\pi c \hbar n_S^2 \Delta \nu_R}.$$

Здесь величина $d\sigma/d\Omega$ характеризует интегральное сечение рассеяния, c — скорость света, n_S — показатель преломления среды на длине волны рассеянного света, $\Delta \nu_R$ — ширина линии спектра КР.

Таким образом, в случае стационарного режима коэффициент усиления g_{st} прямо пропорционален интегральному сечению КР и обратно пропорционален ширине линии, соответствующей комбинационному переходу. Ширина линии, в свою очередь, определяется механизмом колебательной фазовой релаксации в среде.⁷ Произведение $\Delta\nu_R^{-1} d\sigma/d\Omega$ характеризует амплитуду рассеяния в максимуме спектра, ниже мы обозначили эту величину как Σ_{peak} — пиковое сечение комбинационного рассеяния.

В работе⁸ рассмотрено так называемое нестационарное вынужденное комбинационное рассеяние света, когда $\tau_p \leq T_R$, а ширина спектра накачки больше $\Delta\nu_R$ — ширины линии КР. В этом случае нестационарный коэффициент усиления ВКР g_{nst} (при прямоугольной форме импульса накачки) связан с упомянутыми выше параметрами зависимостью

$$g_{nst} l \approx 2(g_{st} l c \Delta\nu_R \tau_p)^{1/2}.$$

Из этого выражения видно, что g_{nst} зависит от длительности импульса накачки τ_p и произведения $g_{st} \Delta\nu_R$, т.е. от интегрального сечения КР. В этой же работе установлена более «прозрачная» связь коэффициента усиления с фундаментальными свойствами вещества. Предложено аналитическое выражение для интенсивности полосы усиления

$$I_S(l) \sim I_S(0) \exp \left[2 \left(\frac{I_1 \tau_p l 8\pi^2 c^2 N}{\hbar \omega_S^3 n^2} \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{1/2} \right].$$

Из этого выражения следует, что ВКР-усиление пропорционально корню квадратному из интегрального сечения КР $d\sigma/d\Omega$. В этом случае ВКР-усиление может быть оценено по интегральной интенсивности линии в спектре спонтанного комбинационного рассеяния

$$\Sigma_{int} \sim \frac{d\sigma}{d\Omega}.$$

Таким образом, оценить возможность использования того или иного материала для ВКР-преобразования лазерного излучения можно, анализируя результаты исследования спонтанного комбинационного рассеяния света. При этом важно, что исследования данного явления могут быть выполнены не только на массивных оптически однородных образцах, но и на мелкокристаллических порошках, что существенно облегчает эксперимент.

2. Перспективы применения различных неорганических кристаллов в ВКР-лазерах по данным спонтанного комбинационного рассеяния света

Расчеты показали, что для достижения порога по ВКР, когда $I_S \approx I_1$, необходимо обеспечить значение показателя экспоненты в формуле (1), составляющее ~ 30 . Для газообразных и жидких сред значения g_{st} составляют $1-3 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$ (для водорода $g_{st} = 1.5 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$, для нитробензола — $3 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$). Это значит, что для получения ВКР необходимо использовать либо очень протяженные среды ($30-100 \text{ см}$), либо очень мощное ($\sim 1 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$) излучение накачки.

Среди тел, используемых в качестве сред для ВКР-преобразования лазерного излучения, твердые тела (особенно кристаллы) обладают следующими неоспоримыми достоинствами:

- высокие концентрации КР-активных центров, $N = 10^{22}-10^{23} \text{ см}^{-3}$;
- высокие значения коэффициента усиления, $g = 1-50 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$;
- малые длины (толщины) рассеивающего слоя, $1-10 \text{ см}$;

- большое разнообразие частот КР-сдвига, от 10 до 2000 см^{-1} ;
- широкая область оптической прозрачности, от 0.2 до 100 мкм ;
- высокая теплопроводность, $1-20 \text{ Вт} \cdot (\text{см} \cdot \text{К})^{-1}$;
- низкие значения температурной зависимости показателя преломления n от температуры, $dn/dT = 10^{-6}-10^{-5} \text{ град}^{-1}$;
- стойкость к неблагоприятным условиям окружающей среды;
- высокая температурная стабильность.

Первые результаты по ВКР в твердых телах были получены в 1963 г.⁹ Авторы исследовали этот эффект в кристаллах алмаза, кальцита и α -серы. Кристаллический природный кальцит (CaCO_3) — популярный ВКР-материал, кристаллы CaCO_3 значительны по размерам, характеризуются достаточно высокой оптической однородностью. Кальцит обладает интенсивной квазимолекулярной ВКР-активной колебательной модой с энергией 1086 см^{-1} и шириной линии $\sim 1.2 \text{ см}^{-1}$. Коэффициент ВКР-усиления при длине волны падающего света 532 нм составляет $5.5 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$. Кристаллы алмаза, хотя и имеют рекордно высокий коэффициент усиления и большой сдвиг частоты КР (1332 см^{-1}), но из-за малых размеров и чрезвычайно высокой цены недоступны для практически значимых применений. В 1980 г. для наблюдения эффекта ВКР были предложены кристаллы нитратов:¹⁰ NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Эти вещества обладают интенсивными колебательными модами с энергией $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$, за которые ответственны внутренние полностью симметричные колебания квазимолекулярных групп NO_3 . Коэффициент усиления у $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ равен $47 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$ при длине волны возбуждения 532 нм .¹¹ В экспериментах с данными кристаллами была достигнута эффективность преобразования падающего лазерного излучения, равная 80% при длительности лазерных импульсов несколько наносекунд.^{7, 12, 13} Столь высокая эффективность позволила создать на основе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ коммерческие твердотельные ВКР-лазеры, например лазеры, излучающие в безопасной для глаз человека спектральной области $\sim 1.5 \text{ мкм}$. Однако следует отметить, что нитрат бария хорошо подходит для преобразования импульсного лазерного излучения наносекундной длительности. При переходе к более коротким пикосекундным импульсам $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ теряет свои преимущества: из-за низкой скорости релаксации колебательных возбуждений ($\sim 30 \text{ нс}$) резко (на порядок) возрастает порог ВКР.¹⁴ Кроме того, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ характеризуется низкими влажностойкостью, теплопроводностью и весьма посредственными механическими свойствами.

Авторами работ^{15, 16} обнаружены ВКР-свойства у кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (КГВ). Коэффициент усиления ВКР у этого вольфрамата на длине волны 1064 нм в два раза ниже, чем у $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($6 \text{ см} \cdot \text{ГВт}^{-1}$). Тем не менее благодаря более высокому интегральному коэффициенту усиления кристалл КГВ весьма эффективен в ВКР-лазерах с пикосекундными импульсами.¹⁷ Кроме того, в отличие от нитратов, КГВ значительно тверже и обладает высокой химической стойкостью, доступен в виде крупных кристаллов и относительно недорог.

За последнее десятилетие в Научном центре лазерных материалов и технологий Института общей физики РАН проведены сравнительные исследования многих десятков кристаллических веществ различных классов. Изучены кристаллы карбонатов, нитратов, фосфатов, боратов, силикатов, ниобатов, хлоратов, броматов, иодатов, сульфатов, молибдатов, вольфраматов металлов и солей аммония. Основным методом предварительной оценки кристаллов был метод спонтанного комбинационного рассеяния света.^{16, 17}

В качестве источника излучения для исследования КР использовали ионный аргоновый лазер, работающий на длине волны 488 нм. Мощность пучка лазерного излучения, падающего на образец, составляла 1 Вт. Спектр КР регистрировали с помощью двойного спектрометра «Спекс-Рамалог-1403», работающего в схеме обратного рассеяния. Спектральное разрешение системы составляло 0.2–1.0 см⁻¹. Исследовали как монокристаллы, так и порошки. Чтобы корректно сравнить интегральные и пиковые значения сечений рассеяния, из кристаллов изготавливали плоско-параллельные пластинки толщиной 0.7 или 2 мм. Пластика из кристалла алмаза имела толщину 0.7 мм. Интенсивность лазерного излучения и ширины щелей спектрометра поддерживали постоянными во всех сериях экспериментов. Для выявления ориентационных эффектов использовали различные кристаллографические ориентации образцов по отношению к направлению вектора электрической составляющей

(*E*) лазерного излучения. Зарегистрированные спектры рассеяния обрабатывали с помощью специальной программы, которая позволяла получать значения ширины линии, а также пиковое и интегральное сечения рассеяния. Точность оценки ширины линии определялась спектральным разрешением системы. Для не слишком узких линий ($\Delta\nu_R > 1$ см⁻¹) точность составила ~10%. Пиковые сечения Σ_{peak} измеряли с точностью ~10% для широких линий и ~20% — для узких. Точность определения Σ_{int} составляла 10% для узких линий и 20–40% — для широких.

Результаты исследований приведены в табл. 4. Поскольку алмаз обладает одной из наиболее интенсивных линий КР, величины Σ_{int} и Σ_{peak} для других материалов нормировали к таковым для алмаза. Как указано выше, интегральное сечение КР определяет коэффициент усиления для нестационарного процесса. Видно, что помимо алмаза значение Σ_{int} велико также у колебательной моды 632 см⁻¹

Таблица 4. Основные параметры КР в кристаллах неорганических соединений.

Кристалл	Пространственная группа	Молекулярная группа	Частота КР, см ⁻¹	Ширина линии КР, см ⁻¹	Σ_{int} , %	Σ_{peak} , %
Алмаз	O_h^7	—	1332.9	2.7	100	100
<i>Простые оксиды</i>						
SiO ₂	D_3^6	SiO ₄	464	7	2.2	1.2
TeO ₂			648	9	150	32
<i>Нитраты и карбонаты</i>						
Ba(NO ₃) ₂	T_h^6	NO ₃	1048.6	0.4	21	63
NaNO ₃	D_{3d}^6	NO ₃	1069.2	1.0	23	44
CaCO ₃	D_{3d}^6	CO ₃	1086.4	1.2	6.0	10.6
<i>Вольфраматы</i>						
CaWO ₄	C_{4h}^6	WO ₄	910.7	6.95	50	18.6
SrWO ₄	C_{4h}^6	WO ₄	921.5	3	50	41
BaWO ₄	C_{4h}^6	WO ₄	926.5	1.63	52	64
NaGd(WO ₄) ₂	C_{4h}^6	WO ₄	919	14	—	—
NaY(WO ₄) ₂	C_{4h}^6	WO ₄	918	15	—	—
Sc ₂ (WO ₄) ₃	—	WO ₄	1024	15	—	—
In ₂ (WO ₄) ₃	—	WO ₄	1023	13	—	—
LiIn(WO ₄) ₂	—	WO ₄	920	8	—	—
Na ₂ WO ₄	O_h^7	—	929.2	1.8	—	—
KGd(WO ₄) ₂	C_{2h}^6	WO ₆	901	5.4	50	35
KY(WO ₄) ₂	C_{2h}^6	WO ₆	905.6	7	46	35
KYb(WO ₄) ₂	C_{2h}^6	WO ₆	908	7.4	48	34
<i>Молибдаты</i>						
CaMoO ₄	C_{4h}^6	MoO ₄	879.3	5.0	65	34
SrMoO ₄	C_{4h}^6	MoO ₄	887.7	2.8	63	51
BaMoO ₄	C_{4h}^6	MoO ₄	892.4	2.1	55	64
<i>Иодаты и ниобаты</i>						
LiIO ₃	C_6^6	IO ₃	821.6	5.0	54	25
LiNbO ₃	C_{3v}^6	NbO ₆	872	21.4	44	5
	C_{3v}^6	NbO ₆	632	27	166	18
LaNbO ₄	C_{2h}^3	NbO ₄	805	9	22	7.1
<i>Фосфаты</i>						
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	C_{6h}^2	PO ₄	964.7	2.8	3.4	3.8
Sr ₅ (PO ₄) ₃ F	C_{6h}^2	PO ₄	950.3	2.8	3.4	3.8
Li ₃ PO ₄	—	PO ₄	951	7.7	—	—
<i>Прочие соли</i>						
NaClO ₃	—	ClO ₃	937	4.9	—	—
NaBrO ₃	—	BrO ₃	799.5	2.5	—	—
NH ₄ Cl	O_h^1	NH ₄	1712	6	—	—

ниобата лития (166%), у кристаллов различных молибдатов и вольфрамов (от 46 до 65%), у иодата лития (54%). Более низкие значения Σ_{int} у нитратов натрия и бария (23 и 21% соответственно), у кальцита (6%), у кальциевого и стронциевого фторapatитов (3.4%), у кварца (2.2%). Все исследованные молибдаты и вольфраматы можно разделить на две группы: кристаллы со структурой шеелита (CaWO_4) с пространственной группой C_{4h}^6 и кристаллы моноклинной структуры с пространственной группой C_{2h}^6 . В кристаллах первой группы интенсивные КР-линии обусловлены полносимметричными колебаниями тетраэдров WO_4 . Во втором случае две интенсивные линии принадлежат колебаниям связи $\text{W}-\text{O}$ в октаэдрах WO_6 .¹⁸

Усиление в стационарном режиме определяется величиной пикового сечения рассеяния Σ_{peak} . Из данных, представленных в табл. 4, следует, что высокого усиления в этом режиме можно ожидать для алмаза и нитратов натрия и бария. Несмотря на то что интегральное сечение ВКР активных колебательных мод для нитратов в 2–3 раза меньше, чем для вольфрамов, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и NaNO_3 обладают более высокими Σ_{peak} потому, что ширины линий КР для них очень малы. Корректно измеренная^{19,20} ширина линии составила рекордно малую величину $\sim 0.4 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, что в несколько раз меньше, чем у алмаза. Пиковое сечение Σ_{peak} КР-моды для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ составляет 63% от Σ_{peak} алмаза и, в свою очередь, более чем в два раза выше, чем в КГВ. Для NaNO_3 из-за большей ширины линии ($\sim 1 \text{ см}^{-1}$) Σ_{peak} составляет лишь 44%. Кристаллы иодата лития и вольфрамов моноклинной структуры имеют умеренно уширенные КР-линии ($5-8 \text{ см}^{-1}$) и достаточно большие пиковые сечения, лежащие в пределах от 10 до 35%. КР-Мода 632 см^{-1} для ниобата лития много шире (27 см^{-1}), но имеет относительно высокое пиковое сечение Σ_{peak} (18%) благодаря очень большому интегральному сечению — 166%. Сравнимую величину Σ_{peak} демонстрирует и природный кальцит (10.6%). Кристаллы CaWO_4 обладают большим интегральным сечением — 50%, но из-за значительного уширения контура линии — 6.95 см^{-1} — пиковое сечение равно 18.6%. Что касается кристаллов SrWO_4 и BaWO_4 , то благодаря малым ширинам линий 3 и 1.63 см^{-1} Σ_{peak} для них достигает величин 41 и 64%, т.е. более высоких, чем у других вольфрамов, и сравнимых с Σ_{peak} для нитратов. Наиболее высокочастотные КР-линии в ниобате лантана и ниобате лития (805 и 872 см^{-1}) характеризуются довольно низкими значениями Σ_{peak} — 7.1 и 5% соответственно. Кальциевый и стронциевый фторapatиты имеют более высокочастотные линии, но более низкие значения Σ_{peak} , равные 3.8%. Все эти значения хотя и низки, но, тем не менее, близки к значению Σ_{peak} для кальцита, который успешно используют для генерации ВКР как в пико-, так и в наносекундном режимах.

Благодаря большому частотному КР-сдвигу ($800-960 \text{ см}^{-1}$) и большой ширине линий ($\Delta\nu_R = 3-20 \text{ см}^{-1}$) кристаллы упомянутых выше ниобатов и апатитов могут оказаться полезными для получения ВКР в пикосекундных импульсах.

Прочие материалы, перечисленные в таблице, имеют низкие пиковые сечения КР. Тем не менее в некоторых случаях они могут оказаться полезными, так как имеют различные величины частот КР-сдвига.

Таким образом, результаты анализа и сравнения спектров спонтанного комбинационного рассеяния для ВКР-активных мод в разных кристаллических материалах показали, что кальцит и нитраты бария и натрия должны обеспечивать высокие коэффициенты усиления в стационарном наносекундном режиме ВКР. Уменьшение длительности импульсов накачки до 20–30 нс приводит к нестационарному режиму в рассмотренных кристаллах и к существенному повышению порога ВКР. Использование кристаллов воль-

фрамов, имеющих сравнительно большие ширины линий, может быть эффективным для ВКР-генерации при более коротких длительностях накачки. Эти кристаллы вследствие больших значений интегральных сечений должны хорошо работать в нестационарных режимах ВКР. Выдающиеся спектроскопические свойства, обнаруженные у кристаллов SrWO_4 и BaWO_4 , дают основание прогнозировать высокие значения ВКР-усиления как для наносекундных, так и для пикосекундных лазерных импульсов, и возможность их использования в качестве универсальных нелинейных сред для создания эффективных ВКР-преобразователей частоты. Следует отметить, что наряду с вольфраматами привлекательными ВКР-свойствами обладают и молибдаты.

III. Получение и исследование кристаллов молибдатов и вольфрамов кальция, стронция, бария и свинца для ВКР-лазеров

Молибдаты и вольфраматы кальция, стронция, бария и свинца — конгруэнтно плавящиеся соединения, не имеющие (за исключением BaMoO_4) фазовых переходов в интервале температур от точки плавления до комнатной. Они могут быть получены в виде монокристаллов путем кристаллизации расплавов. Температуры плавления этих соединений не превышают 1535°C , поэтому для выращивания кристаллов можно использовать тигли из платины. Температура плавления платины 1770°C , и изготовленные из нее тигли можно применять на воздухе. Обычно кристаллы молибдатов и вольфрамов выращивают методом вытягивания на затравке — так называемый метод Чохральского.²¹ Авторы работы²² некоторые из вольфрамов выращивали модифицированным методом Степанова — с использованием объемного формообразования.

В качестве примера рассмотрим процессы выращивания кристаллов вольфрамата бария методами Чохральского и Степанова. Вольфрамат BaWO_4 имеет тетрагональную структуру шеелита и температуру плавления 1475°C . Кристаллы этого соединения выращивали с помощью автомати-

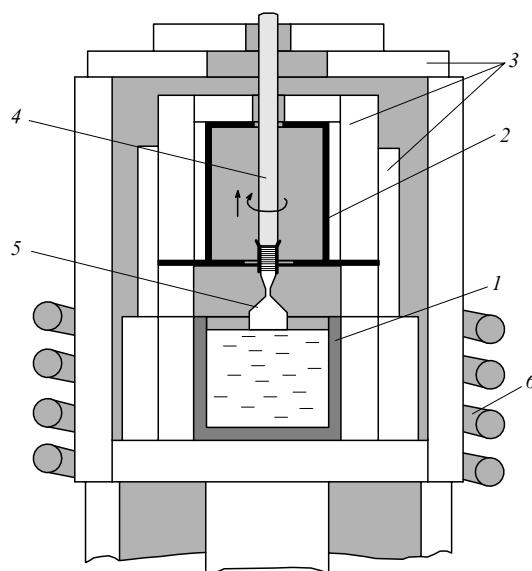


Рис. 2. Схема теплового узла установки для выращивания кристаллов молибдатов и вольфрамов кальция, стронция, бария и свинца методом Чохральского.

1 — тигель из платины, 2 — платиновый тепловой экран, 3 — теплоизоляционные элементы из корундовой керамики, 4 — шток-затравкодержатель, 5 — растущий кристалл, 6 — индуктор.

зированной установки «Кристалл-3М» с индукционным нагревом платинового тигля с расплавом. Исходный BaWO_4 получали путем спекания смеси BaCO_3 и WO_3 чистой 5N, взятых в стехиометрическом соотношении. Ориентация заправки была [100]. Схема теплового узла ростовой установки приведена на рис. 2. Чтобы предотвратить перегрев стенок тигля и уменьшить температурные градиенты в растущем кристалле, использовали цилиндрический платиновый экран над тиглем. Осевого градиент температуры поддерживали в пределах от 50 до 100°C на 1 см, радиальный градиент $\sim 5^\circ\text{C}$ на 1 см. Кристаллы высокого оптического качества выращивали при скорости вытягивания $2\text{--}6\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$ и скорости вращения $30\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$. Для предотвращения появления в кристаллах включений, рассеивающих свет, в расплав добавляли избыток WO_3 в количестве 0.5–1.2 мас. %.

Схема выращивания кристаллов по модифицированному методу Степанова приведена на рис. 3. В соответствии с этим методом в расплав помещают специальный платиновый формообразователь. Расплав из тигля поступает через питающие капилляры формообразователя к тонкому слою расплава, находящемуся в контакте с фронтом роста кристалла. Толщина слоя расплава зависит от температуры в тигле и положения формообразователя относительно тигля, а форма поля кристаллизации и сечение растущего кристалла определяются формой поверхности формообразователя. Кристалл выращивают на заправке, как правило, без использования вращения. Варьируя конструкцию формообразователя и поле температур, можно изменять условия кристаллизации и оптимизировать процесс роста. Выращивание объемно-профилированных кристаллов имеет ряд особенностей, связанных с их структурой. В частности, следует учитывать анизотропию скоростей роста различных граней кристалла. В соответствии с принципом Кюри в случае BaWO_4 , имеющего пространственную группу C_{4h}^6 , предпочтительным направлением роста является направление вдоль

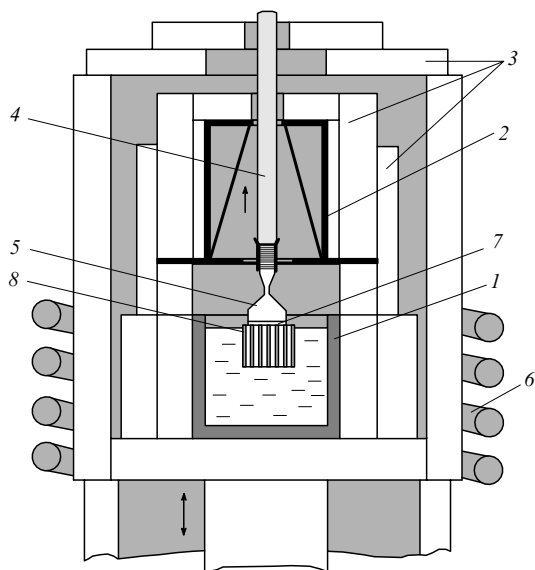


Рис. 3. Схема теплового узла установки для выращивания кристаллов молибдатов и вольфраматов кальция, стронция и бария модифицированным методом Степанова.

1 — платиновый тигель, 2 — платиновый экран, 3 — керамические теплоизолирующие элементы, 4 — стержень из лейкосапфира, 5 — растущий кристалл, 6 — индуктор, 7 — мениск расплава, 8 — формообразователь.

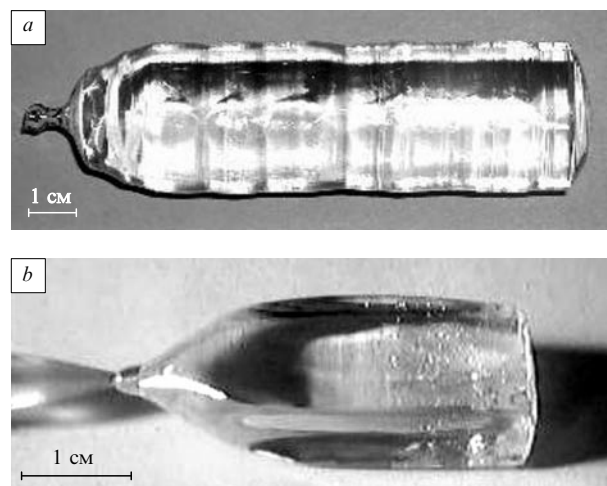


Рис. 4. Фотографии кристаллов BaWO_4 , выращенных из расплава по методу Чохральского при скорости вытягивания $2\text{--}6\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$, скорости вращения $30\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, объемной скорости кристаллизации $<1\text{ см}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ и избытке WO_3 в расплаве 1–1.5 мас. % (a) и модифицированным методом Степанова при скорости вытягивания $5\text{ мм}\cdot\text{ч}^{-1}$ (без вращения) при объемной скорости кристаллизации $0.5\text{ см}^3\cdot\text{ч}^{-1}$ и избытке WO_3 в расплаве 1 мас. % (b).^{22, 23}

оси a кристалла, а предпочтительной формой контактной поверхности формообразователя — прямоугольник.

Фотографии кристаллов вольфраматов, выращенных обоими методами, приведены на рис. 4.

Требования к качеству (оптическому совершенству) материалов, используемых в лазерной технике, исключительно высоки.²³ Кристаллы и стекла, применяемые в лазерных устройствах, не должны содержать включений твердых или газообразных частиц, границ блоков. Градиенты показателя преломления среды не должны превышать $10^{-4}\text{--}10^{-6}\text{ см}^{-1}$, материал должен быть без трещин. Присутствие в оптической среде перечисленных дефектов приводит к потерям света (часть его рассеивается) и к лазерному разрушению материала. Такой материал не пригоден к использованию. Сказанное выше в еще большей мере относится к ВКР-кристаллам, которые зачастую работают при предельно высоких интенсивностях лазерного излучения, $10^8\text{--}10^9\text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$.

В процессе выращивания кристаллов методом Чохральского в них могут появляться следующие свойственные именно этому методу дефекты:

— «сердцевина» — центральная часть кристалла в виде дефектного шнура, пронизывающего весь кристалл снизу доверху; появление данного дефекта связано с гранным ростом на вершине конуса поверхности раздела твердой и жидкой фаз (рис. 5);

— ростовая полосчатость;

— микроскопические включения посторонних фаз (рис. 6);

— трещины вдоль плоскостей спайности кристалла.

Чтобы устранить или уменьшить «сердцевину», необходимо добиться плоского (или хотя бы менее выпуклого) фронта кристаллизации. Достигается это за счет уменьшения градиентов температуры: вертикального в кристалле и радиального на фронте кристаллизации.

Ростовая полосчатость возникает в результате периодического неоднородного распределения основных компонентов кристалла или примесей из-за колебаний скорости роста. Устранение причин, способствующих этим колебаниям, таких как механические нестабильности вытягивания и вра-

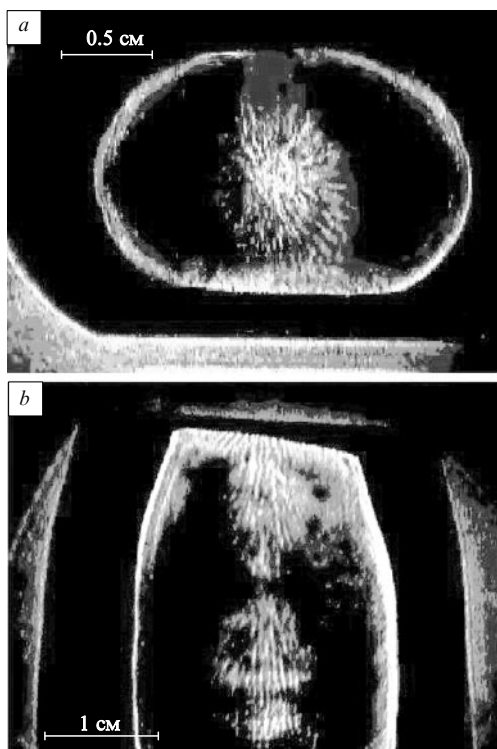


Рис. 5. Центральный дефект («сердцевина») в монокристалле BaWO_4 , выращенном по методу Чохральского.^{22, 23}
a — перпендикулярно к оси роста; *b* — вдоль оси роста.

жения или изменения температуры расплава, как правило, приводит к минимизации этого дефекта.

В кристаллах вольфраматов, выращенных из строго стехиометрических расплавов, встречаются микровключения посторонней твердой фазы, вызывающие опалесценцию. Причиной таких дефектов является нарушение стехиометрии расплава в процессе роста из-за значительного испарения оксида вольфрама. При небольшом избытке WO_3 (до 1.5 мас.%) в исходной шихте образования рассеивающих центров не происходит. Оптически однородные вольфраматы получают также при добавлении в расплав ~ 0.5 мас.% оксидов редкоземельных элементов (La_2O_3 , Nd_2O_3 и др.).

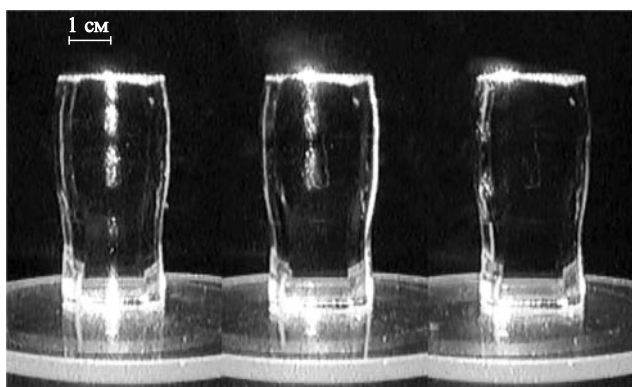


Рис. 6. Микроскопические включения посторонней фазы в кристалле BaWO_4 , выращенном по методу Чохральского (наблюдение в луче лазера).^{22, 23}



Рис. 7. Поверхность кристаллизации кристалла BaWO_4 , выращенного методом Степанова с формообразователем, имеющим ширину щелей 1 мм.^{22, 23}
 Видно, как кристалл прорастает в капиллярные щели.

К типичным дефектам в кристаллах BaWO_4 , выращенных методом объемного формообразования, относятся: трещины вдоль выделенных кристаллографических направлений, особенно вдоль $[001]$; микро- и макровключения, рассеивающие свет. Вероятность появления включений возрастает при использовании стехиометрического расплава или при чрезмерно высокой скорости вытягивания. Форма фронта кристаллизации при выращивании кристаллов этим методом сильно зависит от конструкции формообразователя. Если щели слишком широкие, плоскостность фронта нарушается (рис. 7). Появляется блочная структура и, как результат, трещины. Авторы работы²² использовали формообразователи с капиллярными щелями шириной 1 и 0.1 мм. В последнем случае фронт кристаллизации был плоским, а кристаллы росли практически однородными.

Снижение температурных градиентов также приводит к повышению оптической однородности. В экспериментах использовали платиновые тигли диаметром от 40 до 80 мм. Известно, что увеличение размеров тиглей и, соответственно, объема расплава приводит к уменьшению температурных градиентов и к увеличению размеров и повышению качества кристаллов.

Оптимальными условиями выращивания кристаллов вольфраматов являются: скорость вытягивания $1-5 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$ при объемной скорости роста не выше $0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$; ширина капилляров (в случае использования формообразователя) 0.1–0.2 мм, избыток WO_3 в расплаве 1 мас.%, осевой градиент температуры 50°C на 1 см. В близких условиях получены оптически однородные кристаллы молибдатов и вольфраматов кальция, стронция, бария^{22, 24–26} и свинца²⁷ размерами до $30 \times 100 \text{ мм}$.

IV. Спектры КР молибдатов и вольфраматов кальция, стронция, бария и свинца

Выше отмечено, что кристаллы молибдатов и вольфраматов характеризуются примерно одинаковыми величинами интегрального сечения рассеяния, в то время как ширины спектральных линий различны. Между тем при равных интегральных сечениях именно ширина линии определяет пиковое значение сечения. Кроме того, в рядах молибдатов и вольфраматов сильно варьирует величина сдвига частоты КР. Найти связь этих параметров с химическим составом и структурой кристаллов необходимо для прогнозирования эффектов КР и ВКР в кристаллических веществах и поиска новых активных ВКР-преобразователей. Эти вопросы под-

робно обсуждены в исследовании²⁶. Спонтанное комбинационное рассеяние света исследовали в рядах молибдатов и вольфраматов MMoO_4 и MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Zn}$). Большинство образцов были выращены в виде объемных монокристаллов. Лишь ZnMoO_4 и ZnWO_4 были приготовлены в виде поликристаллических образцов путем спекания при 1100–1200 °С тщательно перемешанных MoO_3 и WO_3 соответственно с карбонатом цинка. Монокристаллы ориентировали рентгеновским методом, и из них вырезали образцы вдоль или поперек оси c .

Спектры КР исследовали с помощью спектрометра «Спекс-Рамалог-1403» при 77 и 300 К (возбуждение аргоновым лазером, $\lambda = 488$ нм). Кроме того, спектры КР при высоких (до 1920 К) температурах регистрировали оригинальным методом, описанным в работе²⁸. Возбуждение КР осуществляли излучением импульсно-периодического лазера на парах меди с длиной волны 501.5 нм и частотой следования импульсов 10 кГц. Спонтанный спектр КР регистрировали с помощью стробоскопической техники, позволяющей достигать высоких значений отношения полезного сигнала к температурному фону. С помощью высокотемпературных спектров можно исследовать зависимость положения и ширины линии от температуры вплоть до точки плавления и выше, а также изучать фазовые переходы в твердом состоянии.

Спектры спонтанного КР при комнатной температуре молибдатов и вольфраматов кальция, стронция, свинца интенсивно изучали еще в середине 1960-х годов.²⁹ Спектры молибдата и вольфрамата бария оставались неисследованными. Все перечисленные выше молибдаты и вольфраматы, кроме соединений цинка, кристаллизуются в структуре шеелита и имеют при комнатной температуре тетрагональную симметрию C_{4h} . Прimitивная кристаллическая ячейка включает две формульные единицы. Квазимолекулярные тетраэдрические анионы $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$ характеризуются относительно большой долей ковалентности связей $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}$ и слабой связью этих групп с катионами M^{2+} . Поэтому в спектрах КР этих кристаллов можно выделить две группы колебательных мод — внутренние и внешние. К внутренним относятся полносимметричные колебания атомов кислорода относительно центрального атома (Мо или W), так называемые «дыхательные» моды. Внешние (или решеточные) фононы соответствуют колебаниям ионов M^{2+} относительно жестких квазимолекулярных групп $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$. По данным работы²⁹, тетраэдры MoO_4 и WO_4 в свободном пространстве имеют симметрию T_d . В соответствии с теоретико-групповым анализом эти группы обладают 15 степенями свободы, которые могут быть подразделены на четыре внутренние колебательные моды ($\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$, $\nu_4(F_2)$), одну вращательную ($\nu_{\text{fr}}(F_1)$) и одну трансляционную моду (F_2). Если группы $[\text{MoO}_4]$ или $[\text{WO}_4]$ размещаются в кристаллической решетке шеелита, симметрия поля понижается до S_4 . Это приводит к расщеплению всех вырожденных колебаний благодаря эффекту кристаллического поля.²⁹ Кроме того, при наличии двух формульных единиц в ячейке наблюдается дополнительное так называемое давидовское расщепление (DS) колебательных мод. Например, расщепление мод $\nu_1(A_1)$ и $\nu_3(F_2)$ свободной группы в кристаллическом поле шеелита выглядит так:

$$\nu_1(A_1) \longrightarrow \nu_1(A) \longrightarrow \nu_1(A_g) + \nu_1(B_u),$$

$$\nu_3(F_2) \longrightarrow \nu_3(E) + \nu_3(B) \longrightarrow \nu_3(E_g) + \nu_3(E_u) + \nu_3(B_g) + \nu_3(A_u).$$

Расчет по теории групп дает 26 различных колебаний

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (2)$$

с волновым вектором $\mathbf{K} = 0$. Все четные колебания ($3A_g$, $5B_g$ и $5E_g$) активны в процессе КР, а нечетные моды ($4A_u$ и $4E_u$)

проявляются только в ИК-спектрах поглощения. Три B_u -колебания относятся к так называемым молчащим модам. Выражение (2) содержит также акустические колебания — одно A_u и одно E_u .

Спектры спонтанного КР, полученные в работе²⁶, хорошо коррелируют с результатами, опубликованными ранее в исследованиях^{29,30}. Спектры новых кристаллов BaMoO_4 и BaWO_4 приведены на рис. 8. Результаты обработки спектров представлены в табл. 5. Кристаллы BaWO_4 сохраняют структуру шеелита в интервале от комнатной температуры до точки плавления. Однако для BaMoO_4 был обнаружен фазовый переход при 1600 К из тетрагональной (β) в кубическую (α) структуру. На спектре кристалла, пред-

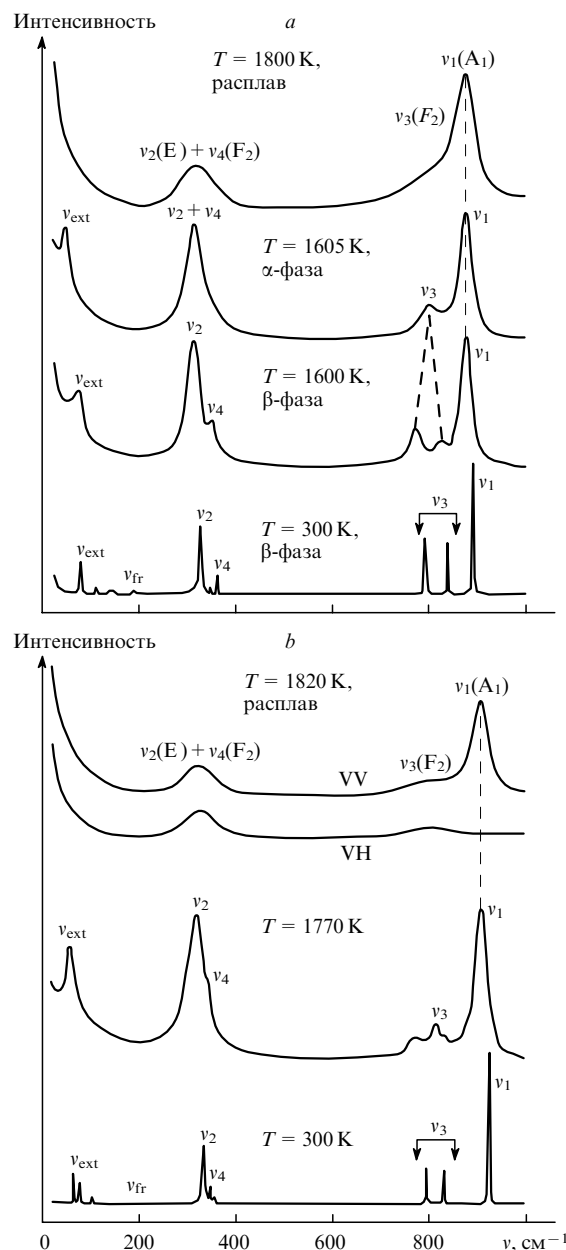


Рис. 8. Неполаризованные спектры КР BaMoO_4 (a) и BaWO_4 (b) при различных температурах в кристаллическом и расплавленном состояниях.²⁶

Здесь и на других рисунках буквы VV и VH означают, что векторы поляризации возбуждающего излучения и излучения рассеяния параллельны и ортогональны соответственно.

Таблица 5. Частоты мод в спектрах КР кристаллов BaWO_4 и BaMoO_4 в твердом и расплавленном состояниях.²⁶

Симметрия КР-моды	BaWO_4			BaMoO_4					Интерпретация
	300 К (см. ^a)	1800 К (см. ^a)	1820 К (см. ^b)	300 К (см. ^a)	1600 К (см. ^c)	1605 К (см. ^d)	1770 К (см. ^d)	1800 К (см. ^b)	
A_g	925	910	909	892	878	877	873	822	$\nu_1(A_1)$
B_g	831	816	804	837	825	802	794	777	$\nu_3(F_3)$
E_g	795	775	—	791	771	—	—	—	
E_g	353	338	370	358	347	359	356	356	$\nu_4(F_2)$
B_g	345	—	0	345	—	—	—	—	
B_g	332	318	326	324	313	313	313	314	$\nu_2(E)$
A_g	332	—	—	324	—	—	—	—	
E_g	191	109	—	188	143	134	—	—	$\nu_{\text{fr}}(F_1)$ (враща- тельная мода)
A_g	150	—	—	—	140	—	—	—	
B_g	132	—	—	137	—	—	—	—	ν_{ext} (внешние моды)
E_g	101	73	—	110	—	—	—	—	Колебания $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{WO}_4]^{2-}$ и Ba^{2+}
E_g	75	—	—	74	57	45	—	—	
B_g	63	58	—	76	73	—	—	—	

^a Симметрия кристалла C_{4h}^6 . ^b Расплав. ^c β -Модификация, кристалл с симметрией C_{4h}^6 . ^d α -Модификация, кристалл с кубической симметрией.

ставленном на рис. 8,а, видно, как происходят слияние двух линий (ν_3) и сдвиг моды (ν_{ext}) BaMoO_4 при температуре выше 1600 К. Сравнение спектров BaMoO_4 в кристаллическом (при 1605 К) и в расплавленном (при 1800 К) состояниях показало, что симметрия поля, в котором находится группа $[\text{MoO}_4]$, в обоих случаях одинакова.

Зависимости сдвигов КР-активных частот в рядах молибдатов и вольфрамовых кальция, стронция, бария и свинца от массы катиона и от параметра кристаллической решетки c

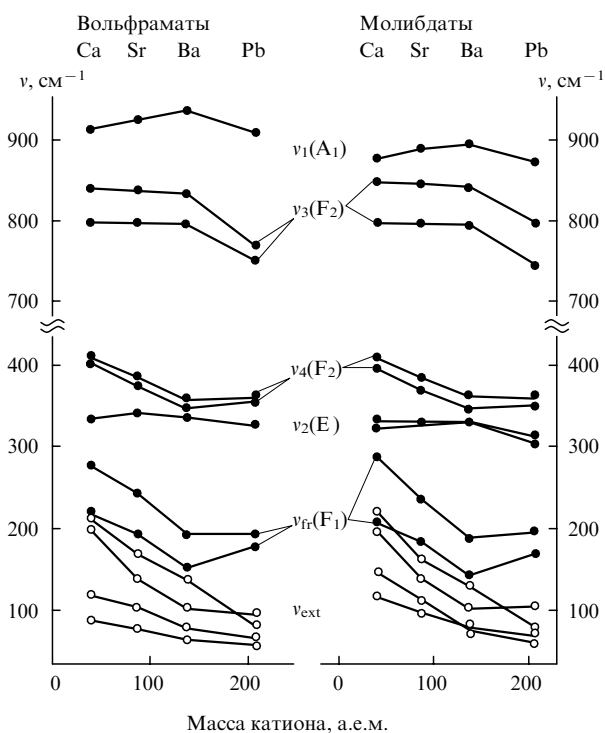


Рис. 9. Зависимости частоты спектров КР в гомологических рядах MMoO_4 и MWO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) от массы катиона M^{2+} (см.²⁶).

приведены на рис. 9 и 10. Видно, что характер изменений аналогичен для обоих рядов. Сдвиги частот КР обусловлены несколькими причинами. В работе³¹ высказано предположение, что именно масса катиона определяет частоту низкоэнергетических внешних колебаний ($2B_g + 2E_g$). Это предположение хорошо согласуется с монотонным понижением частот внешних колебаний ν_{ext} с увеличением массы катиона M (см. рис. 9). Однако эксперименты показали,²⁶ что и частоты внутренних мод $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$ (за исключением дублета $\nu_2(E)$) зависят от природы катиона.

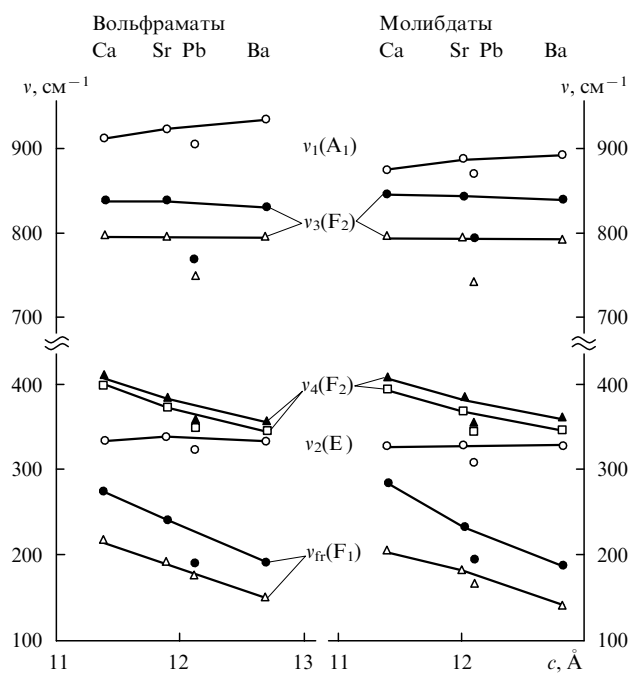


Рис. 10. Зависимости частоты спектров КР в гомологических рядах молибдатов и вольфрамовых кальция, стронция, бария и свинца от параметра кристаллической решетки.²⁶

Таблица 6. Основные параметры КР для кристаллов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, MMoO_4 и MWO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Zn}$) и некоторые кристаллохимические характеристики этих соединений.²⁶

Кристалл	ν (при 300 К), см^{-1}	$\Sigma_{\text{int}}, \%$	$\Sigma_{\text{peak}}, \%$	$\Delta\nu_R, \text{см}^{-1}$		Параметры катиона M^{2+}			Параметр решетки, Å		$\Delta E, \text{см}^{-1}$	Расстояние Мо–Мо или W–W, Å
				300 К	77 К	m_{cat}	$r_{\text{cat}}, \text{Å}$	η_{cat}	c	a		
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1048	21	63	0.4	0.3	137.34	1.42	0.78	8.11	8.11	< 0.69	—
BaWO_4	925	52	64	1.6	0.97	137.34	1.42	0.78	12.720	5.640	0–1	6.95
SrWO_4	921	50	41	3.0	1.45	87.62	1.25	1.06	11.921	5.417	28	6.5
CaWO_4	911	50	18.6	5.6	3.1	40.08	1.12	1.22	11.376	5.242	58	6.26
PbWO_4	905	171	97	4.7	1.87	207.19	1.29	3.08	12.12	5.50	32	6.65
ZnWO_4	908	—	—	8.0	5.0	65.38	0.9	2.98	—	—	—	—
BaMoO_4	892	55	64	1.85	1.1	137.34	1.42	0.78	12.82	5.62	0–1	7.0
SrMoO_4	887	63	51	2.5	1.2	87.62	1.25	1.06	12.02	5.394	22	6.58
CaMoO_4	879	65	34	5.5	2.3	40.08	1.12	1.22	11.43	5.266	52	6.28
PbMoO_4	871	397	146	8.0	3.2	207.19	1.29	3.08	12.108	5.436	36	6.63
ZnMoO_4	971	—	—	—	—	65.38	0.9	2.98	—	—	—	—

Примечание. Приняты следующие обозначения: m_{cat} — атомная масса, а.е.м.; r_{cat} — ионный радиус; η_{cat} — электроотрицательность; ΔE — давидовское расщепление. Приведенные здесь и ниже значения η_{cat} взяты из монографии R.T.Sanderson. *Chemical Bonds and Bond Energy*. Academic Press, New York, 1976.

Одна из причин этого эффекта состоит в том, что возрастание ионного радиуса в ряду $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ ведет к увеличению параметров элементарной ячейки, что приводит к небольшим изменениям длин связей $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}$ в тетраэдрах. При этом должны меняться и силовые константы некоторых из мод внутренних колебаний. Вероятно, преимущественное влияние параметра ячейки на силовые константы наблюдается только для мод $\nu_4(\text{F}_2)$ и $\nu_{\text{ir}}(\text{F}_1)$ (см. рис. 10). Вместе с тем параметры решеток PbMoO_4 и PbWO_4 близки к параметрам решеток SrMoO_4 и SrWO_4 (табл. 6) и, казалось бы, можно ожидать близких по величине частот внутренних колебаний. Однако вопреки этим ожиданиям частоты всех внутренних мод PbMoO_4 и PbWO_4 выпадают из монотонных зависимостей (см. рис. 10). Наибольшие сдвиги наблюдаются для высокоэнергетических мод $\nu_1(\text{A}_g)$ и $\nu_3(\text{B}_g)$, $\nu_3(\text{E}_g)$. Одной лишь величиной параметра ячейки кристалла этот феномен объяснить нельзя. Было предположено, что здесь вступает в силу другой кристаллохимический фактор, а именно частично ковалентный характер связи катионов M^{2+} с атомами кислорода, входящими в состав групп MoO_4 и WO_4 . По мнению авторов работы³², этот фактор влияет на силовые константы внутренних колебаний. Высокие значения электроотрицательности катиона M^{2+} коррелируют с более высокими силовыми константами центрально-симметричных колебаний и с более высокими частотами колебательных мод (см. табл. 6). Однако образование частично ковалентных связей $M-\text{O}$ может также повлиять на эффективную массу колеблющихся атомных групп, и тогда вместо атомной массы кислорода следует учитывать приведенную массу пары металл–кислород. Таким опосредованным образом масса катиона M^{2+} может влиять на внутренние частоты колебаний в группах $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$. Влияние M^{2+} на частоты внутренних колебаний приписано в основном силовым константам. Однако в работе³² не рассмотрен случай очень большой массы катиона, такого как Pb^{2+} , в сочетании с его большой электроотрицательностью.

Противоречивость в объяснении зависимости частот внутренних колебаний от природы катиона связана с тем, что в кристаллах этот эффект маскируется влиянием статического кристаллического поля и динамическими взаимодействиями различных колебаний. Эффекты, вносимые кристаллической решеткой, можно исключить при исследовании КР в расплавах соответствующих соединений. Высокотемпературные спектры КР расплавов получены с использованием

спектральной методики, описанной выше. Наблюдаемые спектры расплавов шеелитов типичны для тетраэдрических групп с симметрией T_d (рис. 11). В них присутствуют четыре колебательные моды: $\nu_1(\text{A}_1)$, $\nu_2(\text{E})$, $\nu_3(\text{F}_2)$ и $\nu_4(\text{F}_2)$. Мода $\nu_1(\text{A}_1)$ относится к полностью симметричным колебаниям атомов кислорода относительно центрального атома (Мо или W). Чтобы проследить влияние массы катионов на частоты внутренних колебаний, изучали также спектры расплавов ZnMoO_4 и ZnWO_4 . Электроотрицательность цинка приблизительно равна электроотрицательности свинца, тогда как масса

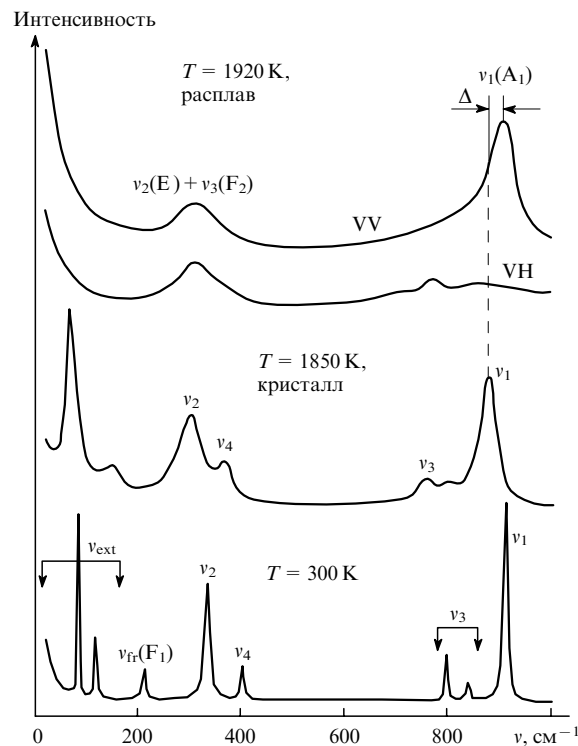


Рис. 11. Неполаризованные спектры КР кристаллов CaWO_4 и поляризованные спектры КР расплава CaWO_4 при различных температурах.

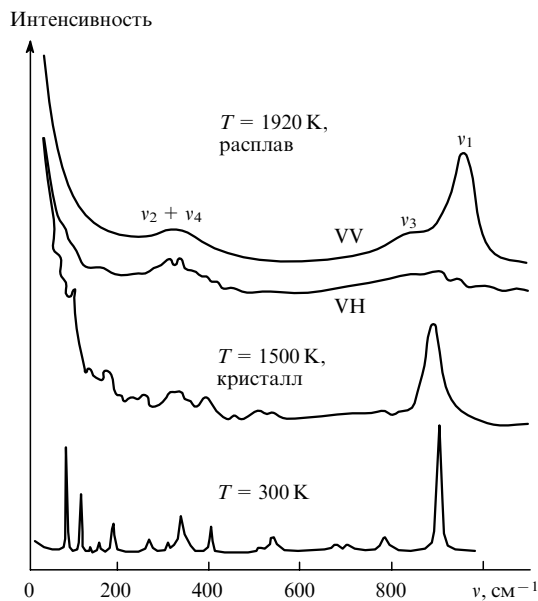


Рис. 12. Неполаризованные спектры КР кристаллов ZnWO_4 и поляризованные спектры КР расплава ZnWO_4 при различных температурах.

последнего существенно больше массы цинка и других катионобразующих атомов. В кристаллическом состоянии структуры молибдата и вольфрамата цинка отличны от структуры шеелита. Атомы молибдена и вольфрама имеют в ней октаэдрическую кислородную координацию.³³ Однако установлено, что в расплавах этих соединений молибден и вольфрам меняют координацию на тетраэдрическую (рис. 12).

Таким образом, исследования расплавов позволяют выделить влияние массы и электроотрицательности катиона на частоты КР. Зависимости частот колебательных мод $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$, $\nu_4(F_2)$ от электроотрицательности

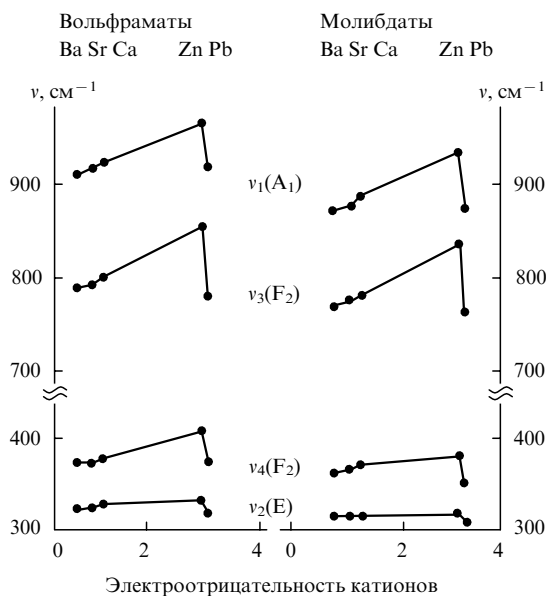


Рис. 13. Зависимости частоты КР от электроотрицательности катиона в расплавах молибдатов и вольфраматов ряда $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}-\text{Pb}$ при температуре 1920 К.²⁶

катиона в рядах расплавов молибдатов и вольфраматов представлена на рис. 13. Видно, что с ростом электроотрицательности в ряду $\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Zn}$ частота всех перечисленных мод увеличивается, это свидетельствует о решающем влиянии электроотрицательности катиона на силовые константы колебаний в группах $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$. Влияние же приведенной массы $\text{M}-\text{O}$ на частоту колебаний в этих группах слабо для всех M^{2+} , кроме Pb^{2+} . Для расплавов PbMoO_4 и PbWO_4 наблюдали сильные падения частот колебаний $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$ по сравнению с частотами для других катионов. С учетом этого возможно, что действие высокой электроотрицательности Pb^{2+} на частоты КР групп $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$ компенсируется большой приведенной массой пары $\text{Pb}-\text{O}$.

Рассмотренные выше результаты показали, что радиус, масса и электроотрицательность катиона влияют на частоты внутренних колебаний тетраэдрических групп не только в кристаллах, но и в расплавах, где эти квазимолекулярные группы находятся в поле сферической симметрии. Данный эффект ранее (в работе³⁰) не рассматривался. Из общих закономерностей выбиваются спектры PbMoO_4 и PbWO_4 , причем как для кристаллов, так и для расплавов (см. рис. 9, 10, 13). Особенность этих спектров обусловлена тем, что на частоты колебаний групп $[\text{MoO}_4]$ и $[\text{WO}_4]$ преобладающее влияние оказывает масса катиона свинца. В ряду соединений $\text{Ba}-\text{Sr}-\text{Ca}$ такой зависимости от массы не наблюдается. Монотонный рост частот внутренних колебаний Ba -, Sr - и Ca -шеелитов в расплавленном состоянии соответствует росту электроотрицательности (см. рис. 13). В то же время зависимость для высшей полностью симметричной моды $\nu_1(A_g)$ в кристаллическом состоянии имеет противоположный характер (см. рис. 9 и 10). В работе³⁴ этот эффект был назван «отрицательной массовой зависимостью». Такую зависимость нельзя объяснить ни возрастанием длин связи $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}$ из-за расширения решетки, ни уменьшением электроотрицательности катиона. Оба эти фактора должны понижать частоту моды $\nu_1(A_g)$ в ряду шеелитов $\text{Ca}-\text{Sr}-\text{Ba}$, что явно противоречит экспериментальным данным. Такое поведение частот КР можно объяснить, если предположить, что основное влияние на частоту моды $\nu_1(A_g)$ оказывает эффект давидовского расщепления. В структуре шеелита этот эффект приводит к расщеплению моды $\nu_1(A_g)$ на две компоненты: A_g и B_u (см. выражение (2)). Если «молчащая» компонента $\nu_1(B_u)$ имеет более высокую энергию, чем $\nu_1(A_g)$, то с уменьшением расщепления $\Delta E = \nu_1(B_u) - \nu_1(A_g)$ должны увеличиваться частоты нижней моды $\nu_1(A_g)$. В работе³⁴ отмечено, что ΔE зависит от расстояний $\text{Mo}-\text{O}$ и $\text{W}-\text{O}$ в решетке. Увеличение этих расстояний вслед за расширением решетки ведет к уменьшению ΔE и, соответственно, к повышению частоты $\nu_1(A_g)$. Однако определить ΔE экспериментально проблематично, так как мода $\nu_1(B_u)$ не активна ни в спектрах КР, ни в ИК-спектрах поглощения. Величина ΔE была оценена²⁶ с помощью техники высокотемпературного КР. Дело в том, что в спектрах спонтанного КР расплавов моды групп MoO_4 и WO_4 не расщепляются. Из температурных зависимостей спектров КР можно определить сдвиг моды $\nu_1(A_g)$ при переходе из кристаллического в жидкое состояние

$$\Delta = \nu_1(A_g)_{\text{крист}} - \nu_1(A_g)_{\text{распл.}}$$

Если считать расщепление ν_1 вследствие динамического эффекта симметричным, то величину ΔE можно принять равной 2Δ . Экспериментальные температурные зависимости $\nu_1(A_g)$ в интервале от 77 К до точек плавления приведены на рис. 14. Видно, что частота моды $\nu_1(A_g)$ у BaMoO_4 и BaWO_4 при плавлении не испытывает резкого скачка. У всех других шеелитов при плавлении наблюдается резкое увеличение $\nu_1(A_g)$. Это означает, что в кристаллах шеелитов частоты у

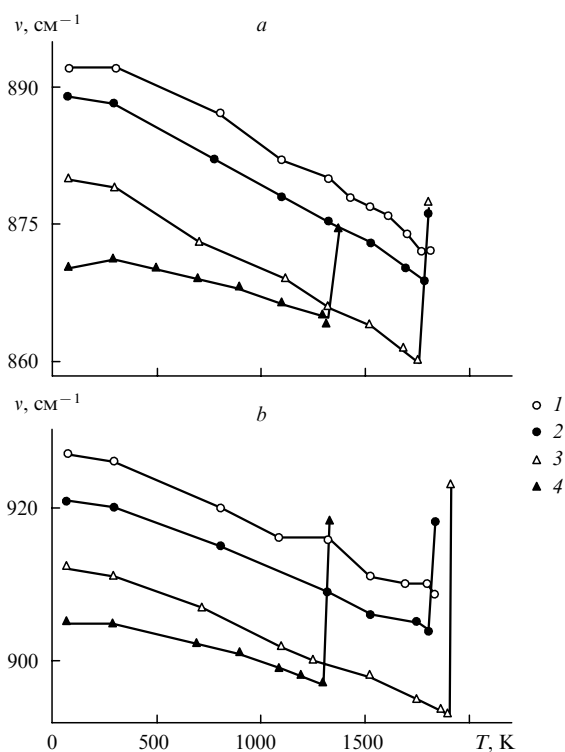


Рис. 14. Температурные зависимости частоты КР (мода $\nu_1(A_g)$) для гомологических рядов молибдатов (а) и вольфраматов (b) бария (1), стронция (2), кальция (3) и свинца (4) в кристаллическом и расплавленном состояниях.²⁶

мод $\nu_1(A_g)$ меньше, чем у мод $\nu_1(B_u)$. Значения давидовского расщепления в предположении $\Delta E = 2\Delta$ представлены в табл. 6 (расчет по данным рис. 14). Хорошо видно, как изменяется ΔE при движении по ряду шеелитов (молибдатов и вольфраматов). Расщепление растет с уменьшением расстояний Mo—Mo и W—W в элементарной ячейке. Оно равно нулю в случае крупных ячеек в $BaMoO_4$ и $BaWO_4$ и достигает максимума ($52-58 \text{ см}^{-1}$) в $CaMoO_4$ и $CaWO_4$, у которых размеры ячеек наименьшие (см. табл. 6). Таким образом, уменьшение частоты моды $\nu_1(A_g)$ в ряду шеелитов Ba—Sr—Ca обусловлено давидовским расщеплением. Влияние этого расщепления на частоту моды $\nu_1(A_g)$ перекрывает влияние других факторов.

Так же подробно исследовано²⁶ влияние кристаллохимических факторов на спектральную ширину ($\Delta\nu_R$) линий КР. Температурные зависимости $\Delta\nu_R$ колебательных мод $\nu_1(A_g)$ для рядов молибдатов и вольфраматов в кристаллическом и расплавленном состояниях представлены на рис. 15. Видно, что в кристаллах шеелитов $\Delta\nu_R$ практически линейно зависит от температуры. В расплавленном состоянии ширины линий всех шеелитов скачкообразно возрастают. Такое поведение $\Delta\nu_R$ в шеелитах авторы работы²⁶ связали с однородным уширением линий КР вследствие процессов дефазировки и депопуляции мод $\nu_1(A_g)$. Существенное различие в ширинах линий молибдатов и вольфраматов, с одной стороны, и нитратов — с другой, можно объяснить различием в схемах энергетических уровней внутренних вибронов тетраэдров MoO_4 и WO_4 , а также треугольных групп NO_3 , что приводит к разной кратности процессов фоновой релаксации. Так, для $Ba(NO_3)_2$ энергетический зазор между модой $\nu_1(A_g)$ и прилегающими к ней модами составляет $\sim 300 \text{ см}^{-1}$. В этом случае отсутствуют трехфононные и преобладают четырехфононные релаксационные процессы, характеризующиеся низкими вероятностями. В результате в спектре мы наблюдаем малое

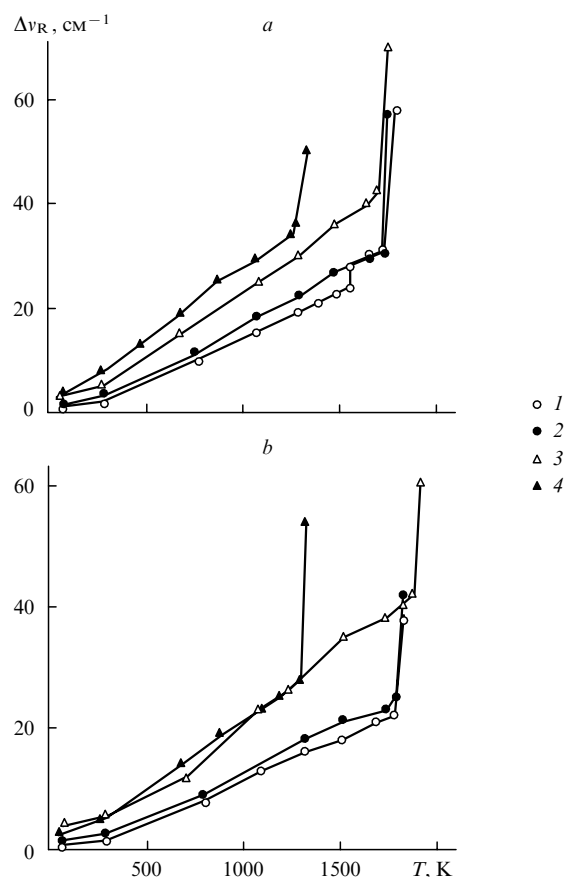


Рис. 15. Температурные зависимости ширины линии КР (мода $\nu_1(A_g)$) для гомологических рядов молибдатов (а) и вольфраматов (b) бария (1), стронция (2), кальция (3) и свинца (4).²⁶

однородное уширение и чрезвычайно узкую линию при высоком значении Σ_{peak} . В случае шеелитов соответствующий энергетический зазор составляет $30-130 \text{ см}^{-1}$ для молибдатов и $70-150 \text{ см}^{-1}$ для вольфраматов. При таких значениях энергетического зазора доминирующую роль уже играют более вероятные трехфононные процессы, приводящие к значительным однородным уширениям линий, соответствующим внутренним колебаниям.

Сравнение контуров линий спектров, снятых в строго одинаковых условиях, принадлежащих модам $\nu_1(A_g)$, в гомологических рядах молибдатов и вольфраматов показало монотонное уменьшение ширины линии в ряду Ca—Sr—Ba (рис. 16), что коррелирует с уменьшением давидовского расщепления и возрастанием массы катиона. Молибдат и вольфрамат свинца резко выпадают из этого ряда, проявляя сильную аномалию (рост) $\Delta\nu_1(A_g)$, которую можно объяснить увеличением давидовского расщепления для тяжелого, но небольшого по размеру катиона свинца по сравнению с тяжелым и крупным катионом бария. Еще одна сильная аномалия обнаружена авторами работы³⁵ для интегральной интенсивности КР в спектрах молибдата и вольфрамата свинца. Интенсивность линии $\nu_1(A_g)$ оказалась в несколько раз выше, чем для других шеелитов, причем максимальное рассеяние наблюдали для ортогональной геометрии эксперимента, т.е. $E \perp C4$ (табл. 7).

Исследования спонтанного КР в широком температурном диапазоне позволяют сделать следующие выводы:

— колебательные спектры кристаллов со структурой шеелита зависят от массы, размера и электроотрицательности атомов М решетки;

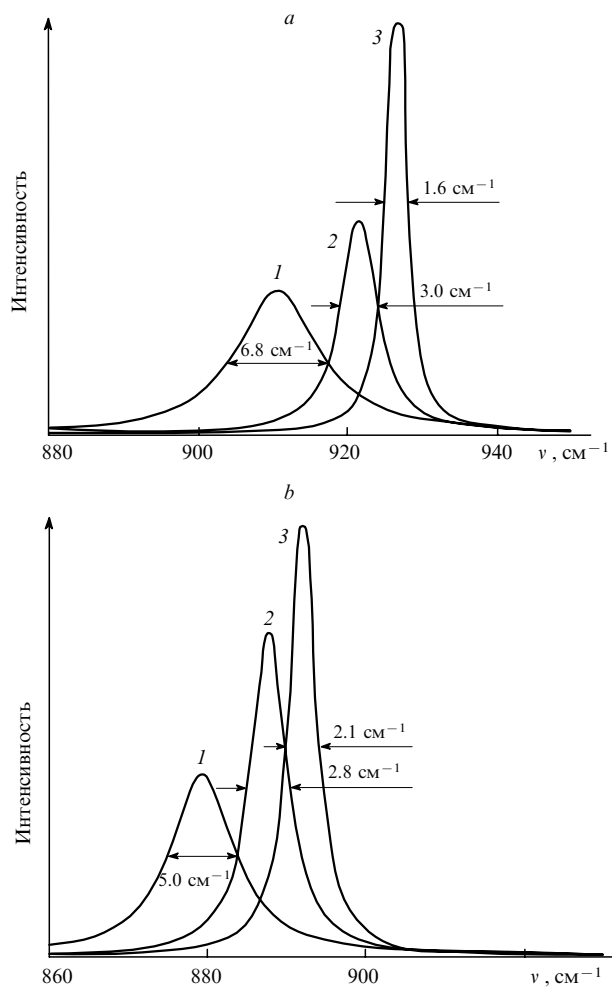


Рис. 16. Контуры линий КР (мода $\nu_1(A_g)$) в рядах вольфраматов (а) и молибдатов (b) кальция (1), стронция (2) и бария (3) при комнатной температуре.

- воздействие массы катиона превалирует в случае низ-коэнергетичных внешних колебаний;
 - частоты внутренних колебаний групп MoO_4 и WO_4 зависят в основном от параметров решетки и от степени ковалентности связей $M-O$;
 - давидовское расщепление полносимметричных колебаний $\nu_1(A_g)$ в тетраэдрических группах MoO_4 и WO_4 увеличивается в ряду $Ba-Sr-Pb-Ca$.
- Ширины линий КР мод зависят от особенностей кристаллической решетки и природы катиона M^{2+} . Сочетание «легких» катионов с малыми межкатионными расстояниями ведет к существенному уширению линий. Наиболее узкие линии $\nu_1(A_g)$ наблюдаются в случае тяжелых катионов большого

Таблица 7. Значения Σ_{peak} и Σ_{int} при аномально высокой КР-активности кристаллов $PbWO_4$ и $PbMoO_4$.

Кристалл	Поляризация излучения накачки	Σ_{peak} , %	Σ_{int} , %
$BaWO_4$	$E \parallel C4$	64	47
	$E \perp C4$	52	38
$PbWO_4$	$E \parallel C4$	65	120
	$E \perp C4$	97	171
$PbMoO_4$	$E \parallel C4$	64	203
	$E \perp C4$	146	397

Таблица 8. Интегральные сечения КР в кристаллах различных соединений и эффективные радиусы кислородсодержащих анионов (интегральное сечение алмаза принято за 100%).

Группа кристаллов	Σ_{int} , %	Анионная группа	Эффективный радиус аниона, Å
Силикаты (SiO_2)	2.2	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Si-O- \\ \\ O \end{array}$	2.3
Карбонаты ($CaCO_3$)	6	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -O-C=O \\ // \\ O \end{array}$	1.8
Ниобаты ($LaNbO_4$)	22	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Nb=O \\ \\ O \end{array}$	2.5
Нитраты ($Ba(NO_3)_2$)	21	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -O-N=O \\ // \\ O \end{array}$	1.9
Иодаты ($LiIO_3$)	54	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -O-I=O \\ // \\ O \end{array}$	2.5
Молибдаты ($MMoO_4$)	52–64	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-Mo-O- \\ \\ O \end{array}$	2.5
Вольфраматы (MWO_4)	47–52	$\begin{array}{c} O \\ \\ -O-W-O- \\ \\ O \end{array}$	2.6

радиуса: $BaMoO_4$ и $BaWO_4$ (2.1 и 1.6 cm^{-1} соответственно), что приводит к высоким значениям коэффициентов усиления ВКР. Аномальное изменение мод $PbWO_4$ и $PbMoO_4$ не может быть объяснено с учетом лишь атомных масс, ионных радиусов и типа структуры. Для этого необходим тщательный и более глубокий анализ влияния характера химической связи $Pb-O$. Наиболее трудным для интерпретации и прогнозирования параметром КР и ВКР является интегральная интенсивность линий. Дело осложняется тем, что в подавляющем большинстве кристаллических веществ падающее излучение генерирует сразу несколько компонент КР различной интенсивности, и энергия преобразованного излучения оказывается «размазанной» по нескольким колебательным модам (в отличие, скажем, от кристаллов алмаза, для которых вся преобразованная энергия сосредоточена в контуре единственной линии).

Для кристаллов различных типов в табл. 8 приведены значения интегральных интенсивностей Σ_{int} линий внутренних колебаний квазимолекулярных анионов и значения их эффективных радиусов.³⁶ Между Σ_{int} и эффективным радиусом аниона существует некоторая корреляция: по мере движения в сторону более крупных анионов Σ_{int} возрастает. Так, Σ_{int} кристаллов молибдатов, вольфраматов, ниобатов, иодатов существенно превосходят Σ_{int} таких соединений, как бораты, карбонаты и нитраты.

V. ВКР-Преобразователи и ВКР-лазеры на новых кристаллах

На основании материала, изложенного в предыдущих разделах, можно сделать вывод, что эффективное (т.е. с высоким КПД) ВКР-преобразование лазерного излучения возможно в материалах, удовлетворяющих следующим требованиям:

— высокие значения пиковых и интегральных сечений КР;

— низкие оптические потери как излучения накачки, так и ВКР-излучения; это означает, что кристаллы должны быть оптически однородными, не содержать дефектов структуры и иметь широкое спектральное «окно» прозрачности;

— кристаллы должны быть механически прочными и химически устойчивыми; в частности, они должны обладать высокими порогами оптического разрушения и не снижать оптической однородности под воздействием атмосферной влаги, солнечного света и т.п.

Приведем несколько примеров успешного использования новых кристаллов в ВКР-лазерах.

1. Наносекундные ВКР-лазеры на кристаллах BaWO_4 и SrWO_4

В работе³⁷ опубликованы результаты сравнительных испытаний новых кристаллов BaWO_4 с ранее известными $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. Кристаллические элементы из BaWO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ помещали в резонатор Фабри–Перо длиной 9 см. Входное зеркало имело отражение 5% на длине волны накачки 1.064 мкм и 98% в области генерации стоксовых компонент $\lambda = 1.1\text{--}1.25$ мкм. Выходное зеркало имело отражение $R_{1.0\text{--}1.2} = 55\%$. В качестве источника накачки использовался одномодовый лазер на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом (ИАГ: Nd^{3+}) с излучением, модулированным пассивным затвором на LiF:F_2^- . Длительность импульсов составляла 20 нс при частоте следования 10 с^{-1} . Коэффициент полезного действия ВКР-излучения при использовании $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ достигал 26%, а для BaWO_4 — 20.5%. В обоих случаях дифференциальный КПД превышал 75% при практически одинаковых порогах ВКР. ВКР-Свойства BaWO_4 поляризованы, в частности КПД был выше при $E \parallel C4$ и, соответственно, ниже при $E \perp C4$. Кристаллический элемент из $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ показал более высокий порог ВКР и дифференциальный КПД всего 45% в строго одинаковых условиях эксперимента.

ВКР-Сдвиг частоты лазера на кристаллах гадолиний-галлиевого граната с неодимом исследован в работе³⁸. ВКР-Конвертор на основе BaWO_4 преобразовывал исходную частоту лазера 1.0621 мкм в излучение с $\lambda = 1.1779$ мкм. В результате преобразования при дифференциальном КПД выше 30% генерируются импульсы с энергией 15 мДж и с мегаваттной мощностью при частоте следования импульсов 10 с^{-1} .

Авторами работы³⁹ в условиях, аналогичных описанным выше, исследована эффективность ВКР-лазера на SrWO_4 . Особенность кристаллов SrWO_4 заключается в том, что в них можно ввести значительные количества ионов неодима. В этом случае в кристалле одновременно осуществляются генерация излучения на ионах Nd^{3+} и ВКР-преобразование. Исходное излучение с длиной волны 1.06 мкм преобразуется в ВКР-излучение с $\lambda = 1.18$ мкм. Подобная интеграция функций приводит к существенному уменьшению размеров лазеров и повышению их надежности.

2. Наносекундные ВКР-лазеры среднего ИК-диапазона на кристаллах BaWO_4

Кристаллы BaWO_4 характеризуются высокой прозрачностью в среднем ИК-диапазоне спектра, поэтому возможно их использование для создания ВКР-лазеров, излучающих в области 2–5 мкм. Эта область спектра, как отмечено выше, чрезвычайно важна, однако с трудом поддается освоению. Основная проблема заключается в том, что при типичной величине ВКР-сдвига частоты $\sim 1000\text{ см}^{-1}$ необходимо стартовать с возможно более длинноволнового излучения и при этом использовать вторую (или даже третью) стоксову ком-

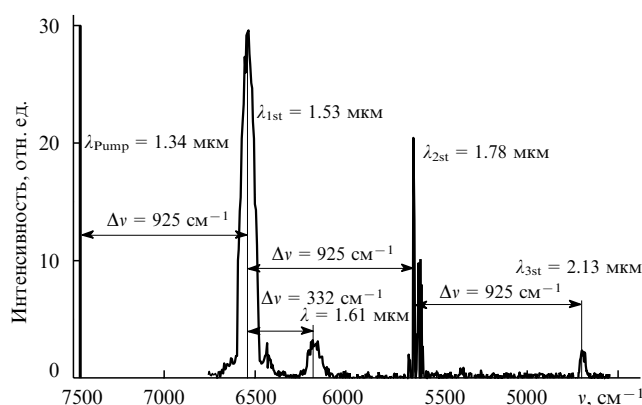


Рис. 17. Спектры генерации ВКР-лазера на кристаллах BaWO_4 при накачке излучением 1.34 мкм лазера на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом.⁴⁰

поненту КР. Кроме того, ВКР-усиление с увеличением длины волны излучения накачки быстро снижается. В исследовании⁴⁰ элементы из BaWO_4 длиной 42 мм накачивали лазером на ИАГ: Nd^{3+} с акусто-оптической модуляцией, излучающим на длине волны 1.34 мкм. Спектр генерации ВКР-лазера приведен на рис. 17. В спектре наблюдаются как линии первой (1.53 мкм), так и второй (1.78 мкм), а также третьей (2.13 мкм) стоксовой компонент. Дифференциальный КПД преобразования энергии накачки (1.34 мкм) в первую и вторую стоксовы компоненты составил 22%.

Существенно «продвинуться» в средний ИК-диапазон спектра удалось авторам статьи⁴¹. В этой работе сообщается о спектральной конверсии лазерных импульсов наносекундной длительности с длиной волны излучения 1.56 и 1.91 мкм с помощью ВКР на кристаллах BaWO_4 . Показано, что накачка излучением с $\lambda = 1.56$ мкм позволяет осуществить многостадийное преобразование в первую, вторую, третью и четвертую компоненты ВКР с длинами волн соответственно 1.82, 2.19, 2.75 и 3.69 мкм. Спектр пропускания кристалла BaWO_4 и линии полученных ВКР-компонент приведен на рис. 18.

При накачке наносекундными импульсами с $\lambda = 1.91$ мкм удалось получить первую стоксову компоненту ВКР 2.32 мкм. Существенно, что элемент из BaWO_4 имел длину всего 27 мм.

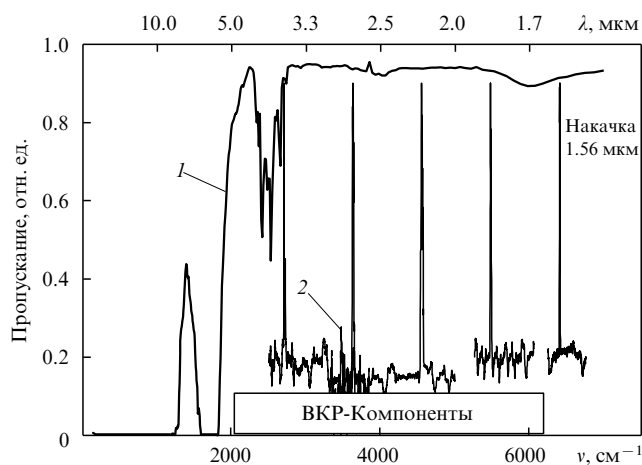


Рис. 18. Спектр пропускания кристалла BaWO_4 (1) и спектры генерации ВКР-лазера на BaWO_4 в среднем ИК-диапазоне (2).

3. Преобразование пикосекундных лазерных импульсов с помощью ВКР на BaWO_4

Результаты сравнительных исследований ВКР пикосекундных импульсов в кристаллах BaWO_4 , $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ опубликованы в работе⁴². Длины волн накачки составляли 0.53 и 1.064 мкм, длительности импульсов 28 и 40 нс соответственно. Для зеленого излучения (0.53 мкм) коэффициент усиления составил: для BaWO_4 — 14.4, для $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ — 11.5 и для $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ — $18.7 \text{ см} \cdot (\text{ГВт})^{-1}$. Если в стационарном режиме ВКР коэффициент усиления на BaWO_4 был в три раза больше, чем на $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, то в пикосекундном режиме преимущество его меньше, хотя все еще сохраняется. Это объясняется меньшей шириной линии КР и большим временем колебательной релаксации в кристалле BaWO_4 по сравнению с $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$. Иная картина наблюдается при сравнении BaWO_4 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. При накачке наносекундными импульсами (стационарный режим) коэффициент усиления для BaWO_4 на 20–30% ниже, чем для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Зато в пикосекундном (нестационарном) режиме BaWO_4 в три раза превосходит по этому параметру $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Для пикосекундной накачки с $\lambda = 1.064$ мкм коэффициенты усиления составили: для BaWO_4 — 3.8, для $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$ — 4.7 и для $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ — $3 \text{ см} \cdot (\text{ГВт})^{-1}$. При накачке пикосекундными импульсами с $\lambda = 0.53$ мкм рабочего элемента BaWO_4 длиной 30 мм максимальный КПД составил 30% для первой стоксовой компоненты против 18% для $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ (элемент длиной 40 мм). Детальное исследование генерации ВКР при длине волны накачки 1.064 мкм и длительности импульсов 50 пс показало,⁴³ что КПД преобразования в первую стоксову компоненту 1.180 мкм достигает 25% в односторонней схеме и 35% — в двухсторонней. При помещении элемента из BaWO_4 в резонатор длиной 38 см с оптимизированным пропусканием выходного зеркала значение абсолютного КПД выросло до 55%, а дифференциального (КПД по наклону) почти до 100%.⁴⁴

4. ВКР-Преобразователи частоты и ВКР-лазеры на кристаллах PbWO_4 , PbMoO_4 и $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$

Работы^{45,46} посвящены исследованию излучения ВКР-лазера на PbWO_4 , накачиваемого излучением лазера на ИАГ: Nd^{3+} ($\lambda = 1.064$ мкм) с длительностью импульсов 100 пс. В резонаторе длиной 200 мм с плоско-выпуклыми зеркалами достигнут КПД преобразования 20% при энергии импульсов накачки 5 мДж. Рабочий элемент из PbWO_4 имел длину 30 мм. В этих же работах представлены данные по ВКР-преобразованию импульсов зеленого излучения (0.53 мкм) длительностью 30 пс. Коэффициент усиления на PbWO_4 оказался равным $8.4 \text{ см} \cdot (\text{ГВт})^{-1}$.

Генерация ВКР с использованием кольцевого резонатора, в который помещен один или два 45-миллиметровых элемента из PbWO_4 , исследована в работе⁴⁷. Накачку осуществляли первой гармоникой лазера на ИАГ: Nd^{3+} с длительностью импульсов 7 нс. При энергии импульсов накачки 36 мДж (что близко к порогу лазерного разрушения кристаллического элемента из PbWO_4) энергия ВКР-излучения составляла 5.3 мДж при одном элементе в резонаторе. С двумя элементами КПД излучения достиг 20%.

Аномально высокие значения Σ_{peak} и Σ_{int} у кристаллов PbMoO_4 дают основание надеяться на получение рекордно высокой эффективности ВКР-преобразования как в нано-, так и в пикосекундном диапазонах длительностей импульсов. Кроме того, в кристаллическую решетку PbMoO_4 легко входят ионы редкоземельных элементов, и это позволяет совместить в одном кристалле генерацию лазерного излучения и генерацию ВКР. В публикациях^{27,35,48} описаны экспе-

рименты, результаты которых вполне оправдали сделанные прогнозы. В этих работах исследованы:

- генерация ВКР в кристаллах PbMoO_4 в зависимости от ориентации образца;
- лазерная генерация ионов Nd^{3+} в $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в свободном режиме;
- лазерная генерация Nd^{3+} в режиме модулированной добротности;
- лазерная генерация Nd^{3+} с одновременным преобразованием излучения в первую стоксову компоненту ВКР.

Накачку осуществляли полупроводниковым лазерным диодом с длиной волны излучения 0.808 мкм и мощностью 1.5 Вт. Излучение лазерного диода было плоско-поляризованным и импульсным (импульсы длительностью 250 мкс с частотой следования 5 с^{-1}). В экспериментах использовали лазерные элементы из $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ с концентрацией неодима 0.3 и 2 мас.%. Пластины толщиной 1 мм вырезали перпендикулярно кристаллографической оси a . В режиме свободной генерации было получено излучение на длине волны 1.0556 мкм. Дифференциальный КПД генерации составил 53% для образца с концентрацией неодима 0.3 мас.%. На образце с 2 мас.% неодима получена средняя мощность генерации 0.65 Вт.

Модуляцию добротности осуществляли с помощью пассивного затвора на кристаллах фтористого лития с центрами окраски F_2^- . При этом наблюдали пиковую генерацию с частотой повторения импульсов $(7.5 - 190) \cdot 10^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при пиковой мощности $\sim 2 \text{ кВт}$ и средней мощности $\sim 0.36 \text{ Вт}$. Длительность пиков составляла от 8.7 до 1.4 нс. Таким образом, для $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ характерны высокие средние мощности в режиме модулированной добротности (всего в 1.8 раза ниже, чем для свободной генерации).

В экспериментах по самопреобразованию излучения генерации ионов неодима в $\text{PbMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$ в ВКР-излучение применяли элементы толщиной 3 мм. При использовании модулятора на LiF:F_2^- наблюдали первую стоксову ВКР-компоненту с длиной волны 1.163 мкм. Энергия импульсов в пиках составила 6 мкДж при длительности импульса $< 500 \text{ нс}$. Таким образом, полученная пиковая мощность импульсов превышала 12 кВт.

Области применения новых ВКР-кристаллов и ВКР-лазеров более подробно рассмотрены в обзорах^{49,50}.

* * *

Приведенные данные о ВКР-преобразовании длины волны лазерного излучения, полученные за последние несколько лет, свидетельствуют о большой прогностической силе методики поиска новых ВКР-активных сред, описанной в обзоре. Выводы о частоте и ширине линии ВКР-излучения, а также об эффективности преобразования импульсов различной длительности в полной мере подтверждены экспериментально.

Приведенные выше выводы, касающиеся гомологических рядов молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов, применимы (с некоторыми уточнениями) и к другим гомологическим рядам неорганических соединений.

Таким образом, использование ВКР-преобразования с помощью кристаллов неорганических соединений позволяет успешно решать задачу создания спектрально-позиционированных лазерных источников.

Авторы благодарят Л.Н.Ершову и М.Н.Басиеву за помощь в оформлении рукописи.

Литература

1. Т.Т.Басиев, Е.В.Зариков, В.В.Осико. *Crystallogr. Rep.*, **47** (Suppl. 1), 15 (2002)
2. C.V.Raman, K.S.Krishnan. *Nature (London)*, **121**, 501 (1928)

3. Г.С.Ландсберг, Л.И.Мандельштам. *Журн. рус. физ.-хим. о-ва*, **60**, 335 (1928)
4. E.J.Woodbury, W.K.Ng. *Proc. IRE*, **50**, 2367 (1962)
5. R.W.Hellwarth. *Phys. Rev.*, **130**, 1850 (1963)
6. Г.Плачек. *Релеевское рассеяние и Раман-эффект*. ГНТИ Украины, Харьков, 1935
7. P.G.Zverev, T.T.Basiev, I.V.Ermakov, A.M.Prokhorov. In *Laser Methods of Surface Treatment and Modification: ALT'94. International Conference. Vol. 2498*. (Eds A.M.Prokhorov, V.I.Pustovoy). SPIE, Washington, DC, 1994. P. 164
8. Y.Wang. *Phys. Rev.*, **182**, 482 (1969)
9. G.Eckhardt, D.P.Bortfeld, M.Geller. *Appl. Phys. Lett.*, **3**, 137 (1963)
10. А.С.Еременко, С.Н.Карпущин, А.И.Степанов. *Квантовая электроника*, **7**, 196 (1980)
11. С.Н.Карпущин, А.И.Степанов. *Квантовая электроника*, **13**, 1572 (1986)
12. Т.Т.Басиев, П.Г.Зверев, Ф.В.Карпушко, А.В.Любимов, С.Б.Миров, В.П.Морозов, И.В.Мочалов, А.А.Павлюк, Г.В.Синицын, В.Е.Якобсон. *Квантовая электроника*, **14**, 2452 (1987)
13. П.Г.Зверев, Т.Т.Басиев. В кн. *Материалы VII Международной конференции «Оптика лазеров»*. Т. 2. Санкт-Петербург, 1993. С. 363
14. P.G.Zverev, J.T.Murray, R.C.Powell, R.J.Reeves, T.T.Basiev. *Opt. Commun.*, **97**, 59 (1993)
15. К.Андрюнас, Ю.К.Вишчакас, В.Кабелка, И.В.Мочалов, А.А.Павлюк, Г.Т.Петровский, В.П.Сирус. *Письма в ЖЭТФ*, **42**, 410 (1985)
16. Т.Т.Басиев, А.А.Собол, P.G.Zverev, V.V.Osiko, R.C.Powell. *Appl. Opt.*, **38**, 594 (1999)
17. Т.Т.Басиев. *Успехи физ. наук*, **169**, 1149 (1999)
18. Yu.K. Vishchakas, I.V.Mochalov, A.V.Mikhailov, R.F.Klevtsova, A.V.Lyubimov. *Lietuvos Fiz. Rinkinys*, **28**, 224 (1988)
19. P.G.Zverev, W.Jia, H.Liu, T.T.Basiev. *Opt. Lett.*, **20**, 2378 (1995)
20. П.Г.Зверев, Т.Т.Басиев. *Квантовая электроника*, **22**, 1241 (1995)
21. J.Czochralski. *Z. Phys. Chem.*, **92**, 219 (1918)
22. L.I.Ivleva, N.V.Bogodaev, N.M.Polozkov, V.V.Osiko. *Opt. Mater.*, **4**, 168 (1995)
23. I.S.Voronina, L.I.Ivleva, V.V.Osiko, N.M.Polozkov. In *Proceeding of SPIE Solid State. Crystals 2002. Crystalline Materials for Optoelectronics. Vol. 5136*. New York, 2003. P. 10
24. L.I.Ivleva, T.T.Basiev, I.S.Voronina, P.G.Zverev, V.V.Osiko, N.M.Polozkov. *Opt. Mater.*, **23**, 439 (2003)
25. I.S.Voronina, L.I.Ivleva, T.T.Basiev, P.G.Zverev, N.M.Polozkov. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **5**, 882 (2003)
26. Т.Т.Басиев, А.А.Собол, Yu.K.Voron'ko, P.G.Zverev. *Opt. Mater.*, **15**, 205 (2000)
27. M.B.Kosmyna, B.P.Nazarenko, V.M.Puzikov, V.V.Osiko, T.T.Basiev, S.V.Vasil'ev, M.E.Doroshenko. In *International Conference «Crystal Materials 2005» (ICCM 2005). Abstracts Book*. Kharkov, 2005. P. 181
28. Ю.К.Воронько, А.Б.Кудрявцев, В.В.Осико, А.А.Соболь. В кн. *Рост кристаллов. Т. 16*. (Под ред. Х.С.Багдасарова, Э.Л.Лубэ). Наука, Москва, 1988. С. 178
29. S.P.S.Porto, J.F.Scott. *Phys. Rev.*, **157**, 716 (1967)
30. J.F.Scott. *J. Chem. Phys.*, **48**, 874 (1968)
31. H.Kanamory, S.Hayashi, Y.Ykeda. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **36**, 511 (1964)
32. А.Н.Лазарев, А.П.Миргородский, И.С.Игнатьев. *Колебательные спектры сложных оксидов*. Наука, Ленинград, 1975
33. О.С.Филиппенко, Е.А.Победимская, Н.Н.Белов. *Кристаллография*, **13**, 163 (1968)
34. J.F.Scott. *J. Chem. Phys.*, **49**, 98 (1968)
35. Т.Т.Басиев, П.Г.Зверев, А.Я.Карасик, В.В.Осико, А.А.Соболь, Д.С.Чунаев. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **126**, 1073 (2004)
36. Т.Т.Басиев. *Физика тв. тела*, **47**, 1354 (2005)
37. П.Г.Зверев, Т.Т.Басиев, А.А.Соболь, В.В.Скорняков, Л.И.Ивлева, Н.М.Полозков, В.В.Осико. *Квантовая электроника*, **30**, 55 (2000)
38. P.G.Zverev, T.T.Basiev, M.E.Doroshenko, V.V.Osiko. *OSA Trends in Optics Photonics Ser. Vol. 34*. Optical Society of America, Washington, DC, 2000. P. 348
39. Т.Т.Басиев, P.G.Zverev, А.А.Собол, V.V.Osiko. In *Technical Digest of Advanced Solid State Lasers*. Optical Society of America, Washington, DC, 2002. MB10
40. Т.Т.Басиев, М.Е.Дорoshenko, V.V.Osiko, S.E.Sverchkov, B.I.Galagan. *Laser Phys. Lett.*, **2**, 237 (2005)
41. Т.Т.Басиев, M.N.Basieva, M.E.Doroshenko, V.V.Fedorov, V.V.Osiko, S.V.Mirov. *Laser Phys. Lett.*, **3**, 17 (2006)
42. P.Šerny, P.G.Zverev, H.Jelinkova, T.T.Basiev. *Opt. Commun.*, **177**, 397 (2000)
43. P.Šerny, H.Jelinkova, M.Miyagi, T.T.Basiev, P.G.Zverev. In *Solid State Lasers XI. Proceedings of SPIE. Vol. 4630*. SPIE, Washington, DC, 2002. P. 108
44. P.Šerny, H.Jelinkova, J.Sulc, P.G.Zverev, T.T.Basiev. *Prog. Quantum Electron.*, **28** (2), 113 (2004)
45. A.A.Kaminskii, H.J.Eichler, K.Ueda, N.V.Klassen, B.S.Redkin, L.E.Li, J.Findeisen, D.Jaque, J.Garcia-Sole, J.Fernandez, R.Balda. *Appl. Opt.*, **38**, 4533 (1999)
46. J.Findeisen, H.J.Eichler, A.A.Kaminskii. *IEEE J. Quantum Electron.*, **35**, 173 (1999)
47. A.A.Kaminskii, C.L.McCray, H.R.Lee, S.W.Lee, D.A.Temple, T.H.Chyba, W.D.Marsh, J.C.Barnes, A.N.Annanenko, V.D.Legun, H.J.Eichler, G.M.A.Gad, K.Ueda. *Opt. Commun.*, **183**, 277 (2000)
48. Т.Т.Басиев, S.V.Vassiliev, M.E.Doroshenko, V.V.Osiko, V.M.Puzikov, M.B.Kosmyna. *Opt. Lett.*, **31**, 65 (2006)
49. Т.Т.Басиев, V.V.Osiko, A.M.Prokhorov, E.M.Dianov. *Top. Appl. Phys.*, **89**, 35 (2003)
50. Т.Т.Басиев, R.C.Powell. In *Handbook of Laser Technology and Applications. Vol. 2. Ch. B-1.7*. (Eds C.E.Webb, J.D.C.Jones). Institute of Physics Publishing, London, 2004. P. 469

NEW MATERIALS FOR SRS LASERS

T.T.Basiev, V.V.Osiko

*Laser Materials and Technologies Research Centre, A.M.Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences
38, ul. Vavilova, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)135-7744*

A most important photonics problem, namely, production of materials for spectrally positioned laser sources, is discussed. A most efficient way to create these sources is the use of stimulated Raman light scattering in the crystals. The results of investigation of this effect for a large number of crystalline materials of different types are presented. The most promising compounds, as regards realisation of different laser modes, are considered, in particular, calcium, strontium, barium and lead molybdates and tungstates. Examples of efficiently operating lasers on new materials exhibiting the stimulated Raman light scattering effect are given.

Bibliography — 50 references.

Received 28th January 2006