

# НАБЛЮДЕНИЕ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКЕ $Y_3Al_5O_{12}$ , В ТОМ ЧИСЛЕ АКТИВИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМИ ИОНАМИ $Nd^{3+}$ И $Yb^{3+}$

А.А.Каминский<sup>1)</sup>, Г.И.Эйхлер<sup>\*2)</sup>, К.Уеда<sup>+1)2)</sup>, С.Н.Багаев<sup>Δ</sup>, Г.М.А.Гадд<sup>\*2)</sup>,  
Д.Лю<sup>+2)</sup>, Т.Мурай<sup>+2)</sup>, Х.Яги<sup>□2)</sup>, Т.Янагитани<sup>□2)</sup>

Институт кристаллографии РАН  
117333 Москва, Россия

<sup>\*</sup>*Optical Institute, Technical University of Berlin  
D-10623 Berlin, Germany*

<sup>+</sup>*Institute for Laser Science, University of Electro-Communications  
182-8585 Tokyo, Japan*

<sup>Δ</sup>*Институт лазерной физики СО РАН  
630090 Новосибирск, Россия*

<sup>□</sup>*Takuma Works, Konoshima Chemical Co. Ltd.  
769-11 Kagawa, Japan*

Поступила в редакцию 18 октября 2000 г.

Возбуждена комбинационно-параметрическая генерация на стоксовых и анти-стоксовых линиях высокого порядка в видимом и ближнем ИК диапазонах в монокристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  и одноименной нанокристаллической керамике. Идентифицированы все компоненты обнаруженной генерации как и  $\chi^{(3)}$ -активные колебательные моды этих материалов. В связи с широким использованием в лазерной физике и квантовой электронике кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  с ионами  $Nd^{3+}$  и  $Yb^{3+}$ , равно как в последние годы и нанокристаллической керамики  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$ , коротко затронут прикладной аспект обнаруженных в них нелинейных свойств.

PACS: 42.65.Dr, 42.70.-a

1. Кристаллические соединения с кубической структурой граната (пространственная группа  $O_h^{10}-Ia3d$ , №230) образуют самый представительный класс активных сред среди известных генерирующих стимулированное излучение (СИ) твердотельных сред. Из них наиболее используемыми являются кристаллы  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$  [1, 2]. На их основе мировая промышленность уже произвела более миллиона различных типов лазеров для науки, гражданского и военного применения, а также медицины. Впечатляющим успехом material science and technology последних лет является создание лазерных нанокристаллических керамик  $Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$  [3, 4], обладающих рядом преимуществ перед монокристаллами [5]. Несмотря на высокую степень изученности спектрально-лазерных и других физических характеристик этих материалов, особенно кристаллов [6, 7], их нелинейно-оптические свойства, связанные с кубической нелинейной восприимчивостью  $\chi^{(3)}$ , оставались вне интересов исследователей. Это выглядело некоторым курьезом в свете широкого и много-

<sup>1)</sup> e-mail: kaminalex@mail.ru, ueda@ils.uec.ac.jp

<sup>2)</sup> H.J.Eichler, G.M.A.Gad, K.Ueda, J.Lu, T.Murai, H.Yagi, T.Yanagitani.

летнего применения пико- и фемтосекундных  $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , а в последние годы и  $\text{Yb}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазеров. В частности, внутриврезонаторные сверхмощные световые поля потенциально могут самоизменять их спектральную чистоту генерации и приводить к усложнению модовой структуры. В этих лазерах также возможны и другие нежелательные проявления нелинейных взаимодействий [8]. Вместе с тем,  $\chi^{(3)}$ -процессы в их активных средах могут быть полезными при создании мощных источников когерентного излучения на новых длинах волн (см., например, [10–13]).

2. В настоящей работе сообщаем о наблюдении вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) как в номинально “чистых” монокристаллах и нанокристаллической керамике  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , так и в аналогах этих сред с лазерными активаторными ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ . В проведенных исследованиях мы установили тип и энергию ВКР активных колебательных мод этих новых  $\chi^{(3)}$ -нелинейных материалов и идентифицировали все зарегистрированные в условиях нашего эксперимента их стоксовы и анти-стоксовы компоненты возбужденной параметрической генерации.

3. Монокристаллы иттриево-алюминиевого граната выращивались обычным методом Чохральского из Pt тиглей. Для опытов по ВКР из них были изготовлены стержни диаметром 6–8 мм и длиной до 90 мм вдоль кристаллографического направления (111), а также использовались коммерческие (Litton-Aitron Inc.) лазерные кристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$  ( $C_{\text{Nd}} \approx 0.9$  ат.%) длиной  $\approx 120$  мм. Нанокристаллическая оптически-прозрачная керамика изготавливалась модифицированными методами осаждения (urea precipitation methods) с применением мочевины  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и других необходимых в этой технологии добавок [4, 9]. Экспериментальные образцы для измерений в этом случае представляли собой бруски длиной 40 мм и сечением  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ . Согласно электронно-микроскопическому анализу, объемная концентрация пор в них составляла  $\approx 1 \text{ ppm}$  ( $\approx 10^{-4}\%$ ) при среднем размере  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  зерен около 1 мкм. Потери на рассеяние в видимом диапазоне длин волн были оценены величиной  $\approx 0.009 \text{ см}^{-1}$ . Сравнительные измерения с применением известной формулы Реллея для интенсивности рассеяния  $d^6/\lambda^4$  (здесь  $d$  и  $\lambda$  – размер рассеивающих тел и длина волны излучения) показали, что средний размер граней зерен в нашей керамике менее 1 мкм. Также здесь отметим, что на плоскопараллельные ( $\approx 20''$ ) торцы монокристаллических и нанокристаллических образцов на этом этапе исследований просветляющие покрытия не наносились.

4. В проведенных экспериментах ВКР мы использовали безрезонаторную однопроходную схему накачки и мощный пикосекундный  $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазер с двумя усилительными каскадами, который мог генерировать импульсы с частотой 1 Гц как на своем основном переходе  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  с  $\lambda_{p1} = 1.06415 \text{ мкм}$  ( $\tau_{p1} \approx 110 \text{ пс}$ ) и энергией до 10 мДж, так и с внешним эффективным ( $\approx 25\%$ ) удвоителем частоты ( $\text{KTiOPO}_4$ ) на  $\lambda_{p2} = 0.53207 \text{ мкм}$  ( $\tau_{p2} \approx 80 \text{ пс}$ ). Излучение лазерной накачки с гауссовым распределением интенсивности по сечению направлялось в исследуемый образец линзой, фокусное расстояние которой подбиралось таким образом, чтобы достичь максимального преобразования ВКР. Обычно это достигалось, когда диаметр перетяжки пучка накачки в образце составлял 50–75 мкм. Забегая вперед, отметим, что эти экспериментальные условия обеспечивали стационарный режим ВКР. Спектральный состав возбужденной при 300 К многоволновой параметрической генерации нанокристаллических керамик  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$  ( $C_{\text{Nd}} \approx 1\%$ ) и монокристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$  ( $C_{\text{Nd}} \approx 1\%$ ) и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Yb}^{3+}$  ( $C_{\text{Yb}} \approx 5\%$ )

изучали при помощи спектрометрического комплекса CSMA на базе дифракционного монохроматора (McPherson-218, Czerny-Turner arrangement) и Si-CCD матрицы (Hamamatsu S3423-1024Q) с максимальной чувствительностью в красной области спектра (см. вставку на рис.1). Несколько спектров ВКР с результатами идентификации их стоксовых и анти-стоксовых компонент приведены на рис.1 и 2. Как видно,

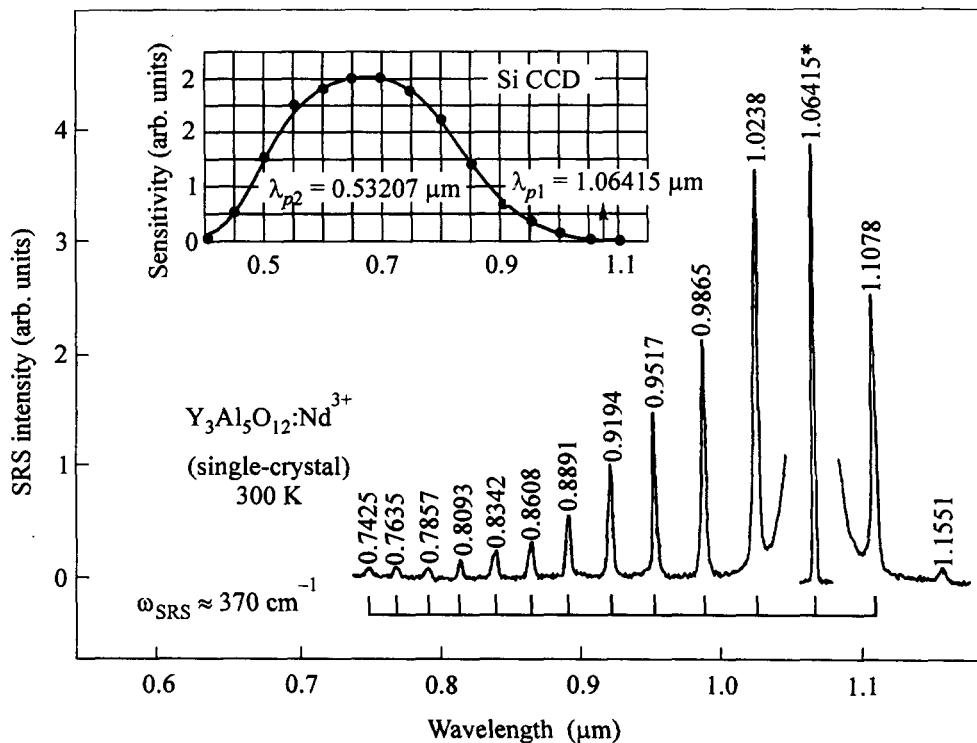


Рис.1. Спектр стационарного ВКР монокристалла  $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$  ( $C_{Nd} \approx 1 \text{ ат.}\%$ ,  $l = 50 \text{ мм}$ ) при 300 К: накачка на  $\lambda_{p1} = 1.06415 \text{ мкм}$  (линия отмечена звездочкой) и регистрация вдоль кристаллографического направления  $\langle 111 \rangle$ , ориентация электрического вектора излучения накачки – перпендикулярно  $\langle 111 \rangle$ . Интенсивность линий приведена без пересчета на спектральную чувствительность (см. вставку) Si-CCD детектора комплекса CSMA. Связь стоксовых и антистоксовых компонент генерации с ВКР-активной колебательной модой кристалла с частотой  $\omega_{SRS} \approx 370 \text{ см}^{-1}$  показана скобками. Длины волн линий даны в мкм, а частотные интервалы – в  $\text{см}^{-1}$

энергия ВКР активных колебательных мод монокристалла и нанокристаллической керамики с точностью до эксперимента совпадает и равна  $\omega_{SRS} \approx 370 \text{ см}^{-1}$ .

5. Элементарная ячейка  $Y_3Al_5O_{12}$  содержит 8 формульных единиц, где катионы  $Al^{3+}$  занимают узлы двух типов с различной координацией кислорода: 16  $a$ -октаэдрических (локальная симметрия  $C_{3i}$ ) и 24  $d$ -тетраэдрических ( $S_4$ ) позиций. Катионы  $Y^{3+}$  и замещающие их  $Nd^{3+}$  ( $Yb^{3+}$ ) расположены в 24 додакаэдрических  $c$ -узлах ( $D_2$ ). Анионы  $O^{2-}$  заполняют 96 общих  $h$ -позиций ( $C_1$ ). Восемьдесят атомов примитивной ячейки  $Y_3Al_5O_{12}$  образуют  $3N = 240$  степеней свободы, что в соответствии с факторгрупповым анализом [14] и вырождением симметрии приводит к 98 колебательным модам с неприводимыми представлениями при  $k = 0$  (центр зоны Бриллюэна):

$$\Gamma_N = 3A_{1g} + 8E_g + 14F_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 5A_{2g} + 10E_u + 14F_{1g} + 16F_{2u} + 18_{1u}.$$

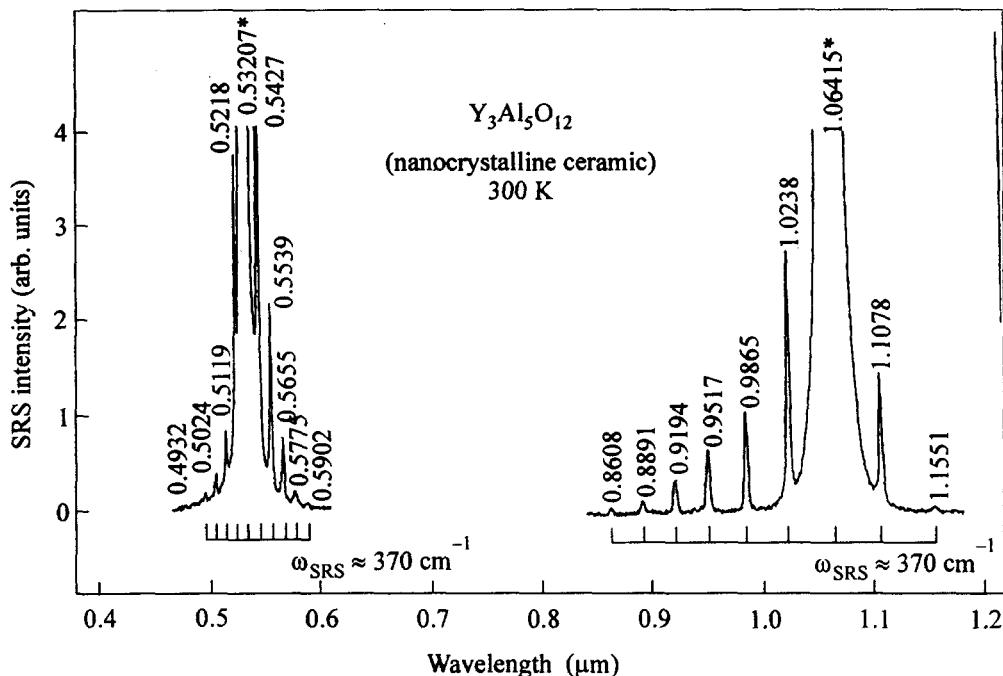


Рис.2. Спектры стационарного ВКР нанокристаллической керамики  $Y_3Al_5O_{12}$  ( $l = 40$  мм) при 300 К, полученные при накачке в ближнем ИК ( $\lambda_{p1} = 1.06415$  мкм) и видимом ( $\lambda_{p2} = 0.53207$  мкм) диапазонах. Обозначения как на рис.1. Линии накачки отмечены звездочкой

Из них ( $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $F_{2g}$ )-моды должны проявляться в спонтанном комбинационном рассеянии (СКР), а  $F_{1u}$ -моды – в ИК поглощении и отражении [15].

Спектры СКР, показанные на рис.3, дают представление о спектральном распределении оптических мод изученных сред. Они были получены в схеме измерения

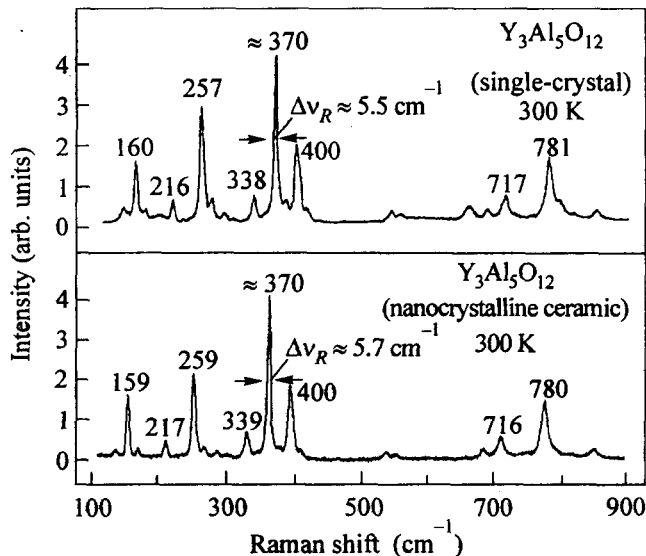


Рис.3. Спектры СКР монокристалла и нанокристаллической керамики  $Y_3Al_5O_{12}$  при 300 К. Рамановская энергия некоторых наиболее интенсивных линий дана в  $cm^{-1}$ . Спектры получены в геометрии опыта, близкой к схеме ВКР эксперимента с этими средами

“обратное отражение” с использованием рамановского спектрометра на базе дифракционного монохроматора MD-1000 (Кокеп-Когую), снабженного счетчиком фотонов C5410 (Hamamatsu E1341). Возбуждение ВКР в этих опытах осуществлялось непрерывным излучением высокостабильного  $\text{Nd}^{3+} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ -лазера JUNO532-100S (вторая гармоника). Анализ спектров СКР монокристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  показал (см., например, [14–16]), что линия  $\approx 370 \text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена внутренними совпадающими по частоте колебаниями симметрии  $A_{g1}(\nu_1)$  и  $F_{2g}(\nu_3)$  их тетраэдрических,  $\text{AlO}_4^{5-}$ , и октаэдрических,  $\text{AlO}_6^{9-}$ , ионных групп. Учитывая практическую идентичность спектров СКР и ВКР, а также других физических свойств [3–5] монокристаллов и нанокристаллической керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , мы заключили, что их ВКР-активные моды с частотой  $\omega_{\text{SRS}} \approx 370 \text{ см}^{-1}$  имеют одинаковую природу.

6. В сравнительных измерениях с известными  $\chi^{(3)}$ -активными кристаллами  $\text{PbWO}_4$  и  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  [17] мы определили с удовлетворительной точностью коэффициент усиления для стационарного ВКР ( $g_{ss}$ ) в наших  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  материалах. Этот режим  $\chi^{(3)}$ -генерации хорошо соответствует экспериментальным условиям, поскольку для всех этих сред  $\tau_p \gg T_2 = 1/\pi\Delta\nu_R \approx 2 \text{ пс}$ , где  $T_2$  и  $\Delta\nu_R$  – время фоновой релаксации и ширина соответствующей линии в спектре СКР. Здесь измеряли пиковую мощность накачки  $P_{thr}$  (пороговую), при которой начинала уверенно регистрироваться генерация на длине волны первой стоксовой компоненты ( $\lambda_{St1} = 1.1078 \text{ мкм}$ ). Затем, применяя известное приближенное выражение [18] для инкремента усиления  $g_{ss}P_{thr}l_R \approx 30$  (здесь  $l_R$  – ВКР-активная длина среды), вычисляли значение коэффициента  $g_{ss}$ . Для  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кристаллов и керамики оно оказалось равным  $g_{ss} = 0.1 \pm 0.05 \text{ см/ГВт}$ . Мы смогли также оценить полную эффективность нелинейного  $\chi^{(3)}$ -преобразования одномикронной пикосекундной накачки во все стоксовы и антистоксовы компоненты в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Так, при плотности мощности накачки около  $1.5 \text{ ГВт/см}^2$  эта эффективность для монокристаллов и нанокристаллической керамики достигала 10%. Необходимо здесь также отметить, что при плотности мощности накачки, близкой к “пробойной”,  $\chi^{(3)}$ -спектры генерации монокристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  состояли из широкого континуума и “наложенных” на него стоксовых и антистоксовых линий. Возникновение генерации континуума мы связываем с образованием в генерирующих кристаллах нитей самофокусировки. Ширина полосы антистоксового крыла континуума достигала  $\approx 6000 \text{ см}^{-1}$ .

7. Итак, мы открыли новые  $\chi^{(3)}$ -нелинейные свойства в самых используемых в лазерной физике и квантовой электронике кристаллических материалах на базе  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , при 300 К и пикосекундной накачке в них возбудили многоволновое ВКР. Несмотря на сравнительно малый рамановский коэффициент усиления, обнаруженное явление должно учитываться специалистами как возможный паразитный эффект при разработке лазеров ультракоротких импульсов на их основе. В то же время, обнаруженное ВКР представляется достаточно сильным для создания новых само-ВКР-лазеров. Заманчивым также видятся волоконно-монокристаллические  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  рамановские конверторы частоты лазерного излучения.

8. Авторы отмечают, что выполненным исследованиям существенным образом способствовала их кооперация в Объединенной открытой лаборатории “Лазерные кристаллы и прецизионные лазерные системы”. Двое из нас (А.А.К. и С.Н.Б.) благодарят также за финансовую поддержку Российский фонд фундаментальных исследо-

ваний и Государственные программы "Фундаментальная метрология", "Фундаментальная спектроскопия" и "Оптика. Лазерная физика".

---

1. W.Koechner, *Solid-State-Laser Engineering*, Springer-Verlag, Berlin, 1976, 1980, 1991 and 2000.
2. *Handbook of Laser Science and Terchnology*, Ed. M.J.Weber, CRC Press, Boca Raton, 1982 and 1991.
3. A.Ikesue and T.Kinoshita, *J. Amer. Ceram. Soc.* **78**, 1033 (1995).
4. T.Yanagitani, H.Yagi, and Y.Hiro, Japanese patent 10-101411 (1998).
5. J.Lu, M.Prabhu, J.Song et al., *Appl. Phys. B* (will be published 00, 2000).
6. A.A.Kaminskii, *Laser Crystals, Their Physics and Properties*, Springer-Verlag, Berlin, 1981 and 1990.
7. A.A.Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physica Processes and Opertaing Scheems*, CRC Press, Boca Raton, 1996.
8. C.Flytzanis, in *Encyclopedia of Applied Physics*, Vol. 12, Ed. G.L.Trigs, VCH Publishers, Berlin, 1995.
9. M.Sekita, H.Haneda, T.Yanagitani, and S.Shiranski, *J. Appl. Phys.* **67**, 453 (1990).
10. J.T.Murray, R.C.Powell, and N.Peyghambarian, *J.of Luminescence* **66-67**, 89 (1996).
11. A.A.Kaminskii, S.N.Bagayev, J.Hulliger et al., *Appl. Phys.* **B67**, 157 (1998).
12. P.G.Zverev, T.T.Basiev, V.V.Osiko et al., *Opt. Materials* **11**, 315 (1999).
13. J.P.Hurrell, S.P.S.Porto, I.F.Chany et al., *Phys. Rev.* **173**, 851 (1968).
14. R.L.Rousseau, R.P.Baumann, and S.P.S.Porto, *J. Raman Spectroscopy* **10**, 253 (1981).
15. G.Mace, G.Schaack, T.Ng et al., *Z.Physik* **230**, 391 (1970).
16. A.A.Kaminskii, C.L.McCray, H.R.Lee et al., *Optics Communications* **183**, 277 (2000).
17. Y.R.Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York, 1984.