

06

Вынужденное комбинационное рассеяние 0.3-ps лазерных импульсов с длиной волны 515 nm в кристаллах $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{0.27}\text{Sr}_{0.3}(\text{VO}_4)_2$

© И.О. Киняевский¹, В.И. Ковалев¹, А.В. Корибут¹, Е.Э. Дунаева², Н.С. Семин¹, А.А. Ионин¹

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН),
119991 Москва, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН ИОФАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: kinyaevskiyio@lebedev.ru

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

В окончательной редакции 10.01.2023 г.

Принята к публикации 28.01.2023 г.

Экспериментально в однопроходной схеме с фокусировкой накачки в объем образцов исследованы ВКР-активные кристаллы ортованадата кальция/стронция ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{VO}_4)_2$) с целью определения перспективы применения этих материалов для преобразования спектра ультракоротких лазерных импульсов видимого диапазона. При накачке импульсами энергией $3 \mu\text{J}$, длительностью 0.3 ps и длиной волны 515 nm в кристалле $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{VO}_4)_2$ длиной 1.3 cm получено ВКР-преобразование падающей накачки в сдвинутую по частоте на $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ стоксову компоненту с эффективностью по энергии до $\sim 3.5\%$, при этом в спектре прошедшего излучения ее амплитуда достигала 1/3 от амплитуды излучения на длине волны накачки. В тех же условиях в кристалле $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ зарегистрировать ВКР не удалось. Показано, что обнаруженные различия объяснимы ослаблением накачки за счёт двухфотонного поглощения в этих кристаллах.

Ключевые слова: вынужденное комбинационное рассеяние; двухфотонное поглощение; $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$; фемто-секундные импульсы.

DOI: 10.21883/OS.2023.02.55007.8-23

Введение

Задача расширения спектра несущих частот ультракоротких (субпикосекундных) лазерных импульсов не теряет своей актуальности из-за постоянно растущего круга практических применений лазерного излучения в различных сферах: физике, фотохимии, биологии, медицине и других. Одним из методов реализации эффективного преобразования спектра лазерных импульсов является метод вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Несмотря на достаточно долгую историю исследований и разработок в этой области, задача остаётся в стадии интенсивного изучения из-за многообразия явлений и факторов, влияющих на эффективность ВКР-преобразования (см., например, недавние работы [1–4]). Обусловлено это тем, что в большинстве ВКР-активных материалов время фазовой релаксации T_2 соответствующих колебательных мод обычно $\geq 1 \text{ ps}$ [5]. Как следствие, ВКР-взаимодействие носит существенно нестационарный характер, и потому возрастает требуемая для реализации эффективного ВКР-преобразования интенсивность излучения накачки и, как следствие, увеличивается вклад сопутствующих нелинейных эффектов.

Кристаллы ортованадата кальция/стронция $\text{Ca}_{3-x}\text{Sr}_x(\text{VO}_4)_2$ ($x = 0 - 3$) (CSVO), характеризуются уникально широкой ($\Delta\nu \approx 50 \text{ cm}^{-1}$ ($x = 0$)) линией ВКР-активного колебания с частотой $\nu_1 = 854 \text{ cm}^{-1}$ [6–8], представляются интересными для реализации ВКР-

ультракоротких лазерных импульсов, поскольку такой ширине линии (в случае однородного ее уширения) могло бы соответствовать $T_2 \simeq 0.2 \text{ ps}$. Однако эта линия является неоднородно уширенной, и на данный момент достоверных данных о величине T_2 в литературе нет.

К явлениям, существенно влияющим на эффективность ВКР-взаимодействия, относятся эффекты, обусловленные керровской нелинейностью материала (нелинейным показателем преломления n_2), такие как самофокусировка, фазовая самомодуляция (ФСМ), кросс-фазовая модуляция и другие. Согласно [9], вклад нелинейных эффектов, обусловленных кубическим нелинейным откликом связанных электронов, может быть существенно уменьшен и даже полностью подавлен при отношении энергии фотона к ширине запрещенной зоны материала $h\nu/E_g \approx 0.7$. Поскольку E_g в CSVO ($x = 0$) составляет $(3.55 \pm 0.2) \text{ eV}$ [10], то предсказанный в [9] эффект должен проявиться для лазерного излучения с длиной волны в области $500 \pm 20 \text{ nm}$. В эту область как раз попадает излучение второй гармоники широко распространенного оптоволоконного лазера на ионах иттербия (длина волны излучения 515 nm, отношение $h\nu/E_g \approx 2.4 \text{ eV}/3.55 \text{ eV} \approx 0.68$). Поэтому в этих кристаллах можно ожидать, что влияние эффектов, связанных с электронной кубической нелинейностью, будет несущественным. Это, в свою очередь, дает основание ожидать, что ВКР субпикосекундных лазерных импульсов

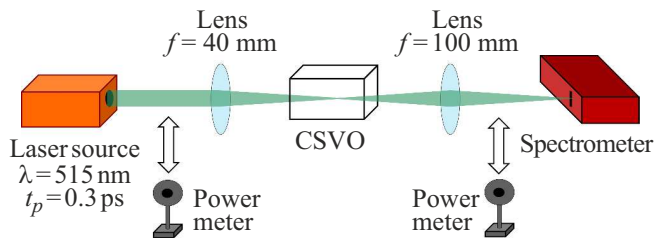


Рис. 1. Оптическая схема эксперимента.

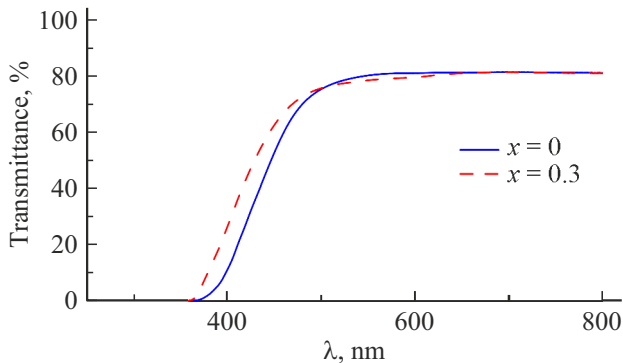


Рис. 2. Пропускание кристаллов CSVO с $x = 0$ (сплошная кривая) и $x = 0.3$ (штриховая).

с длиной волны 515 nm проявится в его классическом (близком к стационарному) варианте.

Однако в этом случае нелинейное двухфотонное поглощение (ДФП) такого излучения в CSVO может оказать существенное влияние на эффективность ВКР. Оценить заранее в какой степени ДФП может повлиять на ВКР в этих кристаллах не представляется возможным ввиду отсутствия в литературе соответствующих данных.

Ранее ВКР в кристалле $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ изучалось с использованием импульсов основной частоты неодимового лазера ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$) длительностью в десятки пикосекунд и более [7,8]. В настоящей работе экспериментально исследованы особенности ВКР-преобразования в этом материале для субпикосекундных лазерных импульсов видимого диапазона.

Схема эксперимента

Эксперименты проводились с излучением второй гармоники итербиевого волоконного лазера Satsuma (Amplitude Systems), работающего на основной TEM_{00} -моду. Длина волны излучения $\lambda = 515 \text{ nm}$, длительность импульса по полувысоте $t_p = 0.3 \text{ ps}$, энергия импульса E_p до $3.2 \mu\text{J}$, частота следования импульсов 1 kHz. Оптическая схема эксперимента представлена на рис. 1.

Лазерный луч фокусировался в центр исследуемого образца линзой с фокусным расстоянием 40 mm. Радиус фокальной перетяжки в образцах составлял $\omega_0 \approx 10 \mu\text{m}$,

длина перетяжки составляла около 2.4 mm и была значительно меньше длины образцов. Прошедшее излучение передавалось на входную щель спектрометра Avesta-150 (спектральное разрешение 0.3 nm) с помощью линзы с фокусным расстоянием 100 mm. Для устранения насыщения приемника спектрометра вышедшее из образца излучение проходило через нейтральный ослабитель (пара клиновидных пластин из кварца, на рис. 1 не показаны). Энергетическая эффективность ВКР-преобразования определялась как отношение измеренных калориметрами OPHIR-3A энергии импульса стока излучения на выходе из образцов к энергии импульса накачки на входе. В этом случае стока компонента в спектре прошедшего излучения выделялась с помощью дифракционной решетки 1200 grooves/mm.

В эксперименте исследовались образцы кристаллов CSVO с $x = 0$ и $x = 0.3$ ($\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Ca}_{2.7}\text{Sr}_{0.3}(\text{VO}_4)_2$) длиной 1.3 cm, выращенные в Отделе лазерных материалов и фотоники ИОФ РАН. Оптическая ось образцов была перпендикулярна направлению распространения и поляризации падающего луча. Спектры пропускания образцов представлены на рис. 2.

Коротковолновая граница прозрачности для образца CSVO ($x = 0.3$) оказалась смещена в УФ область, что свидетельствует о большей (на $\sim 3\%$) ширине запрещенной зоны. При этом необходимо отметить, что существенного различия в спектрах спонтанного комбинационного рассеяния кристаллов при $x = 0$ и $x = 0.3$ не обнаружено [11], т.е. кристаллы, обладая близкими свойствами по комбинационному рассеянию, имеют различную ширину запрещенной зоны.

Результаты эксперимента

Спектры импульсов, прошедших через образцы кристаллов CSVO с $x = 0$ и $x = 0.3$, при максимальной энергии лазерной системы $E_p = 3.2 \mu\text{J}$ представлены на рис. 3.

Прежде всего в обоих образцах спектры прошедшего через кристалл излучения существенно уширены относительно спектра импульса накачки, и явно прослеживается их асимметрия с доминированием уширения в стоковом направлении. Факт уширения спектра прошедшей накачки, несмотря на выполненное условие $h\nu/E_g \approx 0.7$ [9], свидетельствует о том, что ответственная за уширение керровская нелинейность не электронного типа. В сочетании с асимметрией уширения этот факт может свидетельствовать, что керровская нелинейность в CSVO имеет „медленную“ (например, ориентационного типа) составляющую, подобную той, которая ранее обнаружена в кристалле BaWO_4 [12,13]. Уширение спектра при $E_p = 1 \mu\text{J}$ в кристаллах CSrVO составило $\sim 700 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$, что в ~ 1.5 раза меньше, чем в кристалле BaWO_4 [12,13] в подобных экспериментальных условиях.

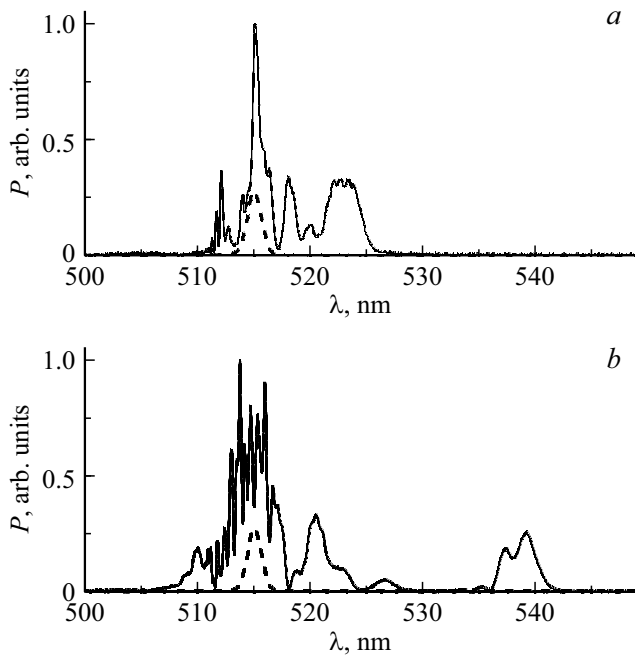


Рис. 3. Спектры импульса накачки (штриховые линии) и импульса, прошедшего через кристалл CSVO с $x = 0$ (a) и с $x = 0.3$ (b) (сплошные линии).

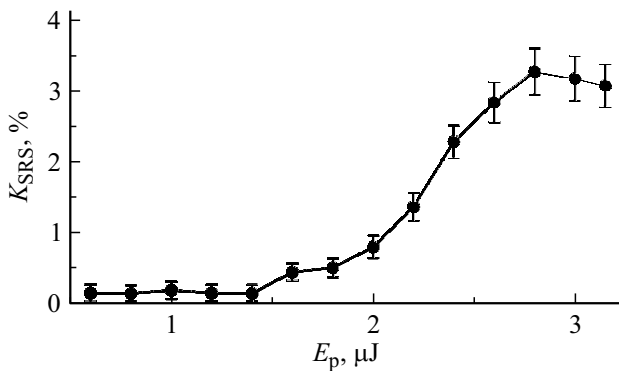


Рис. 4. Зависимость энергетической эффективности ВКР-преобразования в кристалле CSVO ($x = 0.3$) от энергии импульса накачки E_p .

Наряду с уширенным спектром накачки в кристалле CSVO ($x = 0.3$) при $E_p > 0.6 \mu\text{J}$ наблюдается четко выраженный пик на длине волны $537.5 \pm 1.5 \text{ nm}$ (рис. 3, b). Его частотный сдвиг относительно импульса накачки ($\sim 850 \text{ cm}^{-1}$) соответствует ВКР в кристалле CSVO на колебательной моде $\nu_1 = 854 \text{ cm}^{-1}$ [11]. Амплитуда этого пика достигала $\sim 30\%$ от амплитуды спектра импульса прошедшей накачки на длине волны 515 nm, с уменьшением E_p амплитуда пика снижалась, достигая $\sim 3\%$ и 1% от амплитуды спектра импульса накачки при $E_p = 1.6$ и $0.8 \mu\text{J}$ соответственно.

В отличие от оцененной из спектров эффективности ВКР, энергетическая эффективность генерации стоксовой компоненты K_{SRS} в кристалле CSVO ($x = 0.3$)

оказалась значительно ниже. Зависимость K_{SRS} от E_p представлена на рис. 4. Здесь уже эффективность преобразования на уровне 1% достигалась при $E_p \approx 2 \mu\text{J}$, при $E_p \approx 2.8 \mu\text{J}$ она возрастала до 3.5%, и при дальнейшем повышении (вплоть до $3.2 \mu\text{J}$) ее рост прекращался.

Такая эффективность преобразования в ~ 9 раз ниже, чем оцененная по спектрам эффективность ВКР. Отметим, что в отличие от CSVO ($x = 0.3$) зарегистрировать какой-либо пик в районе длины волны $\sim 538 \text{ nm}$ в экспериментах с кристаллом CSVO ($x = 0$) нам не удалось даже при максимальной энергии импульса накачки (рис. 3, a). Анализ возможных причин таких отличий показал, что они могут быть следствием снижения энергии накачки из-за нелинейного поглощения в образце.

Пропускание образцов кристаллов CSVO с $x = 0$ и с $x = 0.3$ в зависимости от энергии падающего импульса, измеренное в той же самой геометрии взаимодействия, представлено на рис. 5. Штриховая и сплошная кривые на рис. 5 представляют результаты оптимальной интерполяции экспериментальных данных.

Из рис. 5 следует, что уже при $E_p \approx 0.1 \mu\text{J}$ пропускание исследованных образцов становится ниже 80%, т.е. величины, обусловленной только потерями на френелевское отражение от их непросветленных граней (см. пропускание на рис. 1). С ростом E_p их пропускание уменьшается и при $E_p \approx 3 \mu\text{J}$ достигает 8 и 14% для CSVO с $x = 0$ и с $x = 0.3$ соответственно. Такой вид полученных зависимостей характерен для нелинейного поглощения в образцах. Поскольку в нашем эксперименте отношение энергии фотона к ширине запрещенной зоны $h\nu/E_g \approx 0.7 > 0.5$, то логично связать нелинейное поглощение с двухфотонным процессом. Коэффициенты двухфотонного поглощения β в исследованных образцах, оцененные с учетом того, что излучение лазера с гауссовским поперечным распределением фокусировалось линзой в объем образцов так, чтобы центр перетяжки был посередине образца, составили 50 ± 14 и $25 \pm 7 \text{ cm}^2/\text{TW}$ в CSVO с $x = 0$ и с $x = 0.3$ соответственно.

Исходя из величины $\beta = 25 \pm 7 \text{ cm}^2/\text{TW}$ в CSVO ($x = 0.3$) эффективный декремент поглощения излуче-

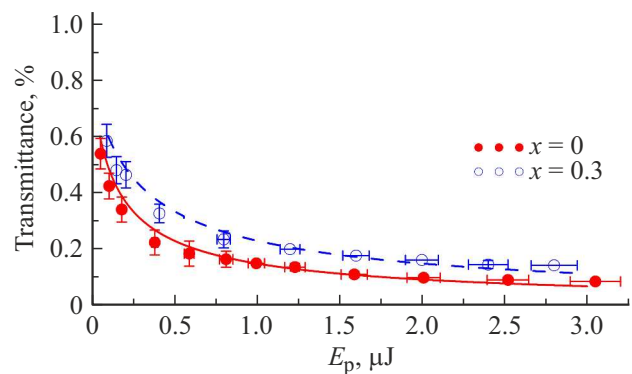


Рис. 5. Зависимость пропускания образцов кристаллов CSVO с $x = 0$ и с $x = 0.3$ от энергии лазерного импульса.

ния накачки $\alpha_{\text{эф}}l = \beta I_p l$ на расстоянии от входа в образец до перетяжки ($l/2 \approx 0.64 \text{ cm}$) и на длине перетяжки ($l_c = 0.24 \text{ cm}$) составил 0.46 и 0.5 при $E_p = 0.8 \mu\text{J}$ и 0.3 и 0.44 при $E_p = 1.6 \mu\text{J}$ соответственно. В результате в этих случаях обеспечивающие спектральный коэффициент ВКР-преобразования ~ 1 и 3% интенсивности излучения накачки в области перетяжки (I_{pc}) составили 0.11 и 0.13 TW/cm^2 , а $\alpha_{\text{ef}} \approx 3 \text{ cm}^{-1}$. Согласно [14], инкремент ВКР-усиления в поглощающей свет среде имеет вид

$$G = [-\alpha l + g_{\text{SRS}} I_p (1 - e^{-\alpha l}) / \alpha],$$

где α — коэффициент поглощения, l — длина среды и g_{SRS} — коэффициент усиления ВКР. Приведенные выше данные позволили оценить эффективный (для данного эксперимента) коэффициент усиления ВКР в кристалле CSVO ($x = 0.3$) как $g_{\text{SRS}} = 0.9 \pm 0.3 \text{ cm}/\text{GW}$ и соответственно пороговый инкремент ВКР-усиления $G_{\text{th}} \approx 17$.

В CSVO ($x = 0$) даже при максимальной в наших экспериментах $E_p = 3.2 \mu\text{J}$ из-за в два раза более высокого коэффициента двухфотонного поглощения ($\beta = 50 \pm 14 \text{ cm}/\text{TW}$) интенсивность излучения накачки в области перетяжки оказывается на $\sim 40\%$ ниже, а эффективный коэффициент поглощения излучения на $\sim 40\%$ выше. В результате, несмотря на то, что g_{SRS} у этих кристаллов идентичны [11], в CSVO ($x = 0$) $G \approx 10$, т.е. существенно меньше G_{th} . Этим обстоятельством объясняется тот факт, что в CSVO ($x = 0$) зарегистрировать ВКР-пик в области длины волны 537 nm не удалось даже при максимальной E_p .

Выводы и заключение

Экспериментально исследовано спектральное преобразование лазерных импульсов длительностью 0.3 ps, длиной волны 515 nm и энергией до 3.2 μJ в кристаллах CSVO с $x = 0$ и $x = 0.3$ в оптической схеме с одним проходом сфокусированного пучка через образец длиной 1.3 cm. Спектры лазерных импульсов, прошедших через образцы кристаллов, оказались уширены за счет эффекта фазовой самомодуляции. При этом в спектре излучения, прошедшего через кристалл CSVO с $x = 0.3$, при $E_p > 0.8 \mu\text{J}$ наблюдался пик на длине волны $537.5 \pm 1.5 \text{ nm}$ (частотный сдвиг $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$), соответствующий ВКР на сильнейшей моде $\nu_1 = 854 \text{ cm}^{-1}$. При $E_p \approx 2.8 \mu\text{J}$ амплитуда ВКР-пика достигала 1/3 от амплитуды излучения накачки, а энергетическая эффективность его генерации достигала 3.5%. В этих же условиях зарегистрировать ВКР-пик в кристалле CSVO с $x = 0$ не удалось.

Установлено, что различие в эффективности ВКР в кристаллах является следствием различия коэффициентов двухфотонного поглощения излучения накачки. Соответствующие величины составили для CSVO $50 \pm 14 \text{ cm}/\text{TW}$ ($x = 0$) и $25 \pm 7 \text{ cm}/\text{TW}$ ($x = 0.3$). При

учете двухфотонного поглощения впервые получен эффективный коэффициент усиления ВКР в кристалле CSVO ($x = 0.3$) для импульсов лазерного излучения с длиной волны 515 nm и длительностью 0.3 ps $g_{\text{SRS}} = 0.9 \pm 0.3 \text{ cm}/\text{GW}$.

Таким образом, кристалл CSVO с $x = 0.3$ выглядит перспективным материалом для ВКР-преобразования субпикосекундных лазерных импульсов и может быть использован, например, в твердотельной лазерной системе среднего ИК диапазона, как в [15].

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10068, <https://rscf.ru/project/22-79-10068/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] И.О. Киняевский, В.И. Ковалев, А.В. Корибут, Я.В. Грудцын, Л.В. Селезнев, Е.Е. Дунаева, А.А. Ионин. Квант. электрон., **52** (3), 278 (2022). [I.O. Kinyaevskiy, V.I. Kovalev, A.V. Koribut, Ya.V. Grudtsyn, L.V. Seleznev, E.E. Dunaeva, A.A. Ionin. Quantum Electron., **52** (3), 278 (2022). DOI: 10.1070/QEL18002].
- [2] А.В. Коныщенко, Л.Л. Лосев, В.С. Пазюк. Квант. электрон., **51** (3), 217 (2021). [A.V. Konyashchenko, L.L. Losev, V.S. Pazyuk. Quantum Electron., **51** (3), 217 (2021). DOI: 10.1070/QEL17508].
- [3] I.O. Kinyaevskiy, V.I. Kovalev, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, S.I. Kudryashov, A.V. Koribut, A.A. Ionin. Chin. Opt. Lett., **21** (3), (2023). DOI: 10.3788/COL202321.031902
- [4] Д.В. Петров, И.И. Матросов. Опт. и спектр., **129** (5), 550 (2021). DOI: 10.21883/OS.2023.02.55007.8-23
- [5] И.Р. Шен. *Принципы нелинейной оптики* (Наука, М., 1989).
- [6] C. Li, W. Yang, Y. Chang. Jap. J. Appl. Phys., **24** (S2), 508 (1985). DOI: 10.7567/JJAPS.24S2.508
- [7] П.Г. Зверев, А.Я. Карасик, Т.Т. Басиев, Л.И. Ивлева, В.В. Осико. Квант. электрон., **33** (4), 331 (2003). [P.G. Zverev, A.Ya. Karasik, T.T. Basiev, L.I. Ivleva, V.V. Osiko. Quantum Electron., **33** (4), 331 (2003). DOI: 10.1070/QE2003v033n04ABEH002408].
- [8] M. Frank, M. Jelínek, D. Vyhřídál, V. Kubeček, S.N. Smetanin, L.I. Ivleva, E.E. Dunaeva, I.S. Voronina, V.E. Shukshin, P.G. Zverev. Laser Phys. Lett., **17** (11), 115402 (2020). DOI: 10.1088/1612-202X/abedf
- [9] M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland. Phys. Rev. Lett., **65** (1), 96 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevLett.65.96
- [10] P. Parhi, V. Manivannan, S. Kohli, P. Mccurdy. Bull. Mater. Sci., **31** (6), 885 (2008). DOI: 10.1007/s12034-008-0141-y
- [11] I.S. Voronina, E.E. Dunaeva, V.V. Voronov, V.E. Shukshin, S.N. Smetanin, L.I. Ivleva. Opt. Mater., **111** (11), 110642 (2021). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110642
- [12] I.O. Kinyaevskiy, V.I. Kovalev, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, S.I. Kudryashov, A.V. Koribut, A.A. Ionin. Opt. Lett., **46** (3), 697 (2021). DOI: 10.1364/OL.417661

- [13] I.O. Kinyaevskiy, V.I. Kovalev, A.V. Koribut, P.A. Danilov, N.A. Smirnov, S.I. Kudryashov, Ya.V. Grudtsyn, E.E. Dunaeva, V.A. Trofimov, A.A. Ionin. *Journ. Russ. Laser Res.*, **43**, 315 (2022). DOI: 10.1007/s10946-022-10053-2
- [14] R.G. Smith. *Appl. Opt.*, **11** (11), 2489 (1972).
- [15] I.O. Kinyaevskiy, A.V. Koribut, Y.V. Grudtsyn, L.V. Seleznev, V.I. Kovalev, D.V. Pushkarev, E.E. Dunaeva, A.A. Ionin. *Laser Phys. Lett.*, **19** (9), 095403 (2022). DOI: 10.1088/1612-202X/ac7f36