

УДК: 537.876.46; 681.7.036; 53.06

Зам. зав. центром И.А. Ходасевич<sup>1</sup>; зав. центром В.Е. Луценко<sup>1</sup>;  
зав. центром В. А. Длугунович<sup>1</sup>; зам. зав. центром А.В. Исаевич<sup>1</sup>;  
зав. центром В.А. Орлович<sup>1</sup>; вед. науч. сотр. А.С. Грабчиков<sup>1</sup>;  
вед. науч. сотр. А.Н. Шеховцов<sup>2</sup>; гл. науч. сотр. М.Б. Космына<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Институт физики НАН Беларуси, г. Минск;

<sup>2</sup>НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, Украина)

## **Ca<sub>10</sub>Me(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (Me = K, Na, Li): НОВЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

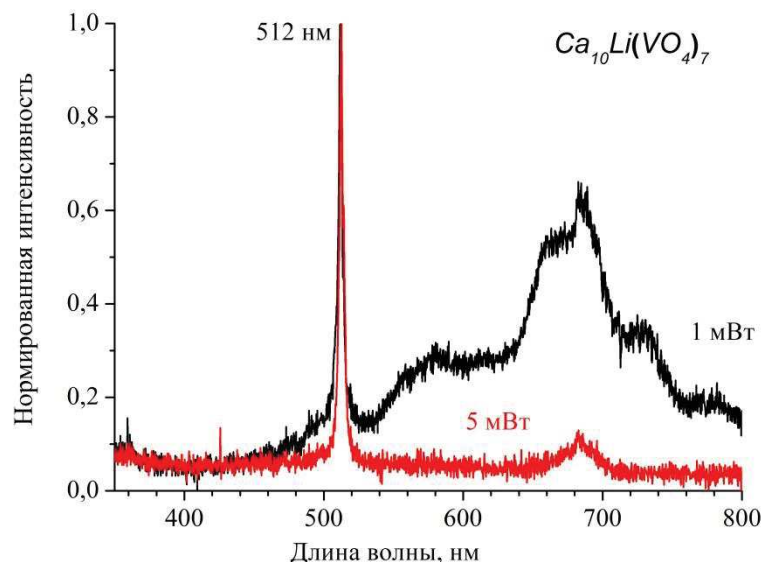
С развитием лазерных технологий, связанных с генерацией импульсов ультракоротких (пико-, фемтосекундных) длительностей остается актуальной задача поиска новых сред, в том числе кристаллических, для применений в качестве активных лазерных элементов и для нелинейного преобразования такого излучения. С этой точки зрения интерес вызывают кристаллы семейства минерала «витлокит», например, ортованадата кальция Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, а также изоструктурные ему двойные ортованадаты Ca<sub>9</sub>Re(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> и Ca<sub>10</sub>Me(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, где Re – редкоземельные ионы, а Me – ионы щелочных металлов. Такой интерес, с одной стороны, обусловлен получением в кристалле Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> вынужденного комбинационного рассеяние (ВКР) пикосекундных импульсов [1]. С другой стороны, Ca<sub>9</sub>Re(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> и Ca<sub>10</sub>Me(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> обладают нецентросимметричной структурой, и поэтому могут использоваться для преобразования во вторую гармонику (ВГ) [2]. Так по оценке, выполненной в [3], эффективность генерации ВГ в поликристаллических образцах Ca<sub>9</sub>Re(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> примерно в 20-40 раз выше, чем в кварце. Кроме того, в кристалле Ca<sub>10</sub>Li(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Nd<sup>3+</sup> была получена лазерная генерация при ламповой накачке [4], а исследования спектральных характеристик кристалла Ca<sub>10</sub>K(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>:Yb<sup>3+</sup> показали возможность реализации усиления в широком спектральном диапазоне и генерации лазерных импульсов с длительностью менее 100 фс [5].

В настоящей работе исследовалась возможность нелинейного преобразования фемтосекундного излучения монокристаллами двойных ортованадатов кальция Ca<sub>10</sub>Na(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, Ca<sub>10</sub>K(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> и Ca<sub>10</sub>Li(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (CNV, СКV и CLV), которые имеют большую упорядоченность по сравнению с Ca<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Ca<sub>9</sub>Re(VO<sub>4</sub>)<sub>7</sub>, благодаря отсутствию в их регулярной кристаллической структуре свободных кристаллографических положений Ca(4) [6]. Образцы для исследований CLV (6×5×4 мм<sup>3</sup>), CNV (5×5×5 мм<sup>3</sup>) и СКV (5×5×5 мм<sup>3</sup>) были вырезаны вдоль оси *c* из кристаллов, выращенных методом Чохральского в НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины. Согласно ранее выполненным ис-

следованиям этих образцов методом спонтанного комбинационного рассеяния [7] образец CNV оказался оптически неоднородным по объему, СКЛ состоял из поликристаллической фракции, а CLV содержал как поли-, так и монокристаллические фрагменты.

В экспериментах использовалось фемтосекундное инфракрасное (ИК) излучение с длиной волны 1020-1040 нм и со следующими параметрами: 1) средняя мощность ( $P$ ) до 1,2 Вт, длительность импульсов ( $\tau_{\text{имп}}$ ) 300 фс, частота следования импульсов ( $f_{\text{имп}}$ ) 33 кГц, энергия в импульсе ( $E_{\text{имп}}$ ) более 30 мкДж; 2)  $P \leq 2$  Вт,  $\tau_{\text{имп}} = 100$  фс,  $f_{\text{имп}} = 100$  МГц и  $E_{\text{имп}} \leq 20$  нДж. Пучок излучения фокусировался ахроматической линзой с фокусным расстоянием 30 мм в центр образца.

В первом случае, во всех образцах ИК излучение преобразовывалось в широкий пучок в красно-голубой спектральной области 450 – 800 нм с пятном малого диаметра в центре его поперечного распределения. Порог генерации широкого пучка составил около 0,3 мВт. Самое эффективное преобразование в широкополосное излучение было зарегистрировано в кристалле CLV (рис. 1). Спектр преобразованного пучка согласуется с данными по генерации суперконтинуума, полученными при аналогичных условиях в кристалле  $\text{YVO}_4$  [8], и с генерацией ВГ. Это свидетельствует о наличии в этих кристаллах двух типов нелинейностей  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$ , приводящих к конкуренции процессов преобразования, например, при изменении мощности ИК излучения.



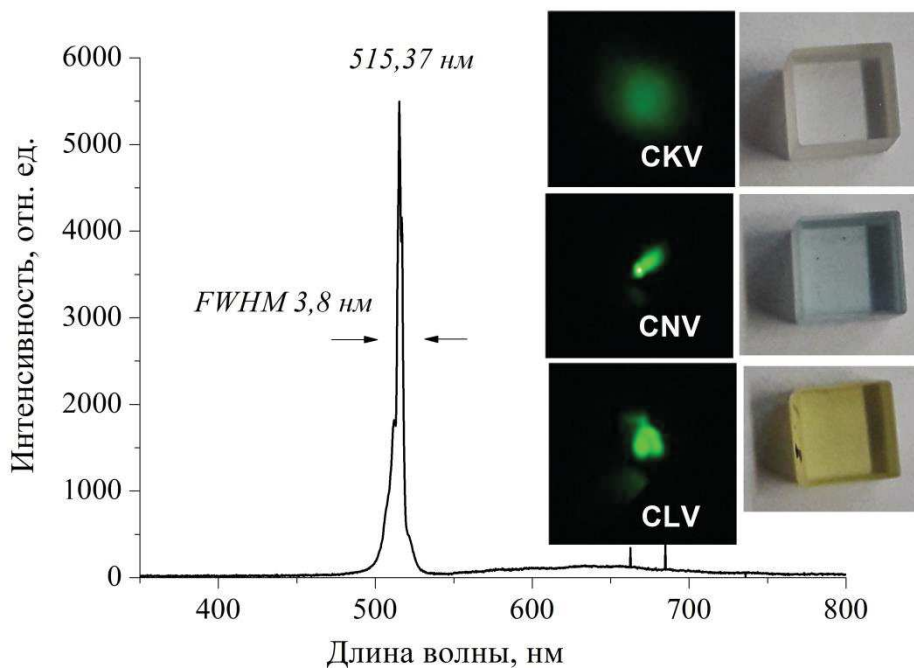
**Рисунок 1 – Спектры излучения, отражающие конкуренцию процессов преобразования ИК-излучения (300 фс, 33 кГц) в кристалле CLV в зависимости от мощности**

Причем перемещением перетяжки его пучка к выходной грани можно также настроиться только на генерацию ВГ. Если нелинейность  $\chi^{(2)}$  в

кристаллах обусловлена нецентросимметричностью структуры их решетки, то проявление  $\chi^{(3)}$  требует дополнительного изучения.

Во втором случае, во всех кристаллах преобразование фемтосекундного излучения преимущественно осуществлялось в пучок излучения ВГ с разной эффективностью и степенью однородности пятна генерации (рис. 2).

Порог генерации излучения ВГ по энергии ИК импульсов составил 9 нДж. Лучшее пространственное распределение (круглое и симметричное пятно) было у пучка, преобразованного в СКВ, что свидетельствует о более высоком оптическом качестве образца и согласуется с данными [7]. Наибольшая эффективность преобразования в ВГ наблюдалась в CLV.



**Рисунок 2 – Спектр излучения фемтосекундных импульсов, преобразованных в  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$ . На вставках фотографии образцов и пучков излучения ВГ в них**

Таким образом, показана возможность нелинейного преобразования фемтосекундного ИК излучения кристаллами  $\text{Ca}_{10}\text{Me}(\text{VO}_4)_7$ , при котором наблюдается конкуренция процессов, обусловленных нелинейностями второго порядка (генерация второй гармоники) и третьего порядка (генерация суперконтинуума). Представляется интересным изучение особенностей одновременного проявления этих процессов и влияния на них условий фазового синхронизма для каждого типа кристаллов.

Исследования поддержаны заданием 1.2 ГПНИ «Фотоника и микроэлектроника для инноваций».

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зверев П. Г., Карасик А. Я., Басиев Т. Т., Ивлева Л. И., Осико В. В. Вынужденное комбинационное рассеяние пикосекундных импульсов в кристаллах  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$  // Квант. Электроника. – 2003. – Т. 33. – С. 331 – 334.
2. Лазоряк Б. И. Дизайн неорганических соединений с тетраэдрическими анионами // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – С. 307-325.
3. Lazoryak B. I., Belik A. A., Stefanovich S. Yu., Morozov V. A., Malakho A. P., Baryshnikova O. V., Leonidov I. A., Leonidova O. N. Ferroelectric-Ionic Conductor Phase Transitions in Optical Nonlinear  $\text{Ca}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  Vanadate // Doklady Physical Chemistry. – 2002. – V. 384. – P. 144 – 147.
4. Kosmyna M. B., Nazarenko B. P., Puzikov V. M., Shekhovtsov A. N., Paszkowicz W., Behrooz A., Romanowski P., Yasukevich A. S., Kuleshov N. V., Demesh M. P., Wierzchowski W., Wieteska K., Paulmann C.  $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$ , a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal // J. Crystal Growth. – 2016. – V. 445. – P. 101 – 107.
5. Kosmyna M. B., Nazarenko B. P., Puzikov V. M., Shekhovtsov A. N., Yasukevich A. S., Kuleshov N. V., Gulevich A. E., Demesh M. P., Gusakova N. V. Growth and spectroscopy of new laser crystals  $\text{Ca}_{10}\text{Yb}_{0.3}\text{K}_{0.1}(\text{VO}_4)_7$  // Functional Materials. – 2012. – V.19. – P. 552 – 554.
6. Leonidov A., Fotiev A. A., Serkalo A. A. Phase Equilibrium in the System  $\text{Na}_3\text{VO}_4\text{-Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-EuVO}_4$  // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1987. – Vol. 32. – P. 1784 – 1786 (in Russian).
7. Ходасевич И. А., Войтиков С. В., Орлович В. А., Космына М. Б., Шеховцов А. Н. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов двойных кальциевых ортованадатов  $\text{Ca}_{10}\text{Me}(\text{VO}_4)_7$  (Me = Li, K, Na) и их интерпретация на основе разложения на контуры Фойгта // ЖПС. – 2016. – Т. 83. – С. 539 – 546.
8. Ходасевич И. А., Ржеуцкий Н. В., Луценко Е. В., Грабчиков А. С. Пространственное развитие пучков нелинейно-преобразованного излучения фемтосекундных инфракрасных импульсов в кристалле  $\text{YVO}_4$  // Лазеры, полупроводниковые излучатели и системы на их основе (LSES 2022): Программа и тезисы докладов 1-ой Междунар. конф., Минск, Беларусь, 23–27 мая 2022 г. – Минск : ИНСТИТУТ ФИЗИКИ НАН Беларуси, 2022. – С. 45.