

Спектроскопия кристаллов $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ и $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ — перспективных лазерных материалов

© Ю.К. Воронько, Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.В. Попов, В.А. Смирнов, К.А. Субботин

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

E-mail: avropov@lst.gpi.ru

Методом Чохральского синтезированы монокристаллы двойных натрийсодержащих молибдатов лантана и гадолиния, активированные ионами Tm^{3+} , исследованы спектроскопические свойства с точки зрения использования этих кристаллов в качестве активных сред в лазерах с диодной накачкой. Зарегистрированы поляризованные спектры поглощения на уровни 3H_4 и 3F_4 , люминесценции на лазерном переходе $^3F_4 - ^3H_6$, определены времена жизни возбужденных состояний 3H_4 и 3F_4 ионов Tm^{3+} . Сечения люминесценции рассчитывались по формуле Фухтбауэра–Ладенбурга. Моделирование кривой распада с возбужденного состояния 3H_4 по методу Голубова–Коновеева–Сакуна показало, что в исследованных кристаллах механизм взаимодействия между ионами Tm^{3+} носит преимущественно диполь-дипольный характер.

Работа проведена при поддержке РФФИ (гранты № 07-02-00375, 06-02-16747).

PACS: 42.70.Hj, 42.55.Xi

Лазерные среды, активированные ионами Tm^{3+} , работают на электронном переходе $^3F_4 - ^3H_6$ в диапазоне 1.85–2.02 μm и способны эффективно накачиваться в область 0.8 μm излучением лазерных диодов на основе AlGaAs. Оптические спектры иона Tm^{3+} в структурно-упорядоченных кристаллах характеризуются набором дискретных штарковских компонент. Это обстоятельство существенно затрудняет получение непрерывно перестраиваемой лазерной генерации в таких кристаллах. В кристаллах же с разупорядоченной структурой спектральные линии ионов Tm^{3+} становятся неоднородно уширенными, что в совокупности с большим числом штарковских компонент низколежащих энергетических уровней (3H_6 , 3F_4) и сравнительно малым энергетическим расстоянием между ними приводит к наличию широких и сравнительно гладких полос люминесценции. Это позволяет значительно расширять диапазон непрерывной перестройки длин волн двухмикронной лазерной генерации, получать субпикосекундные лазерные импульсы в режиме синхронизации мод. Кроме того, благодаря гладким, неоднородно уширенным полосам поглощения на уровень 3H_4 становятся не критичными возможные температурные флуктуации длины волны излучения диода накачки в спектральном диапазоне 795–810 nm.

Настоящая работа является продолжением серии работ по исследованию спектральных свойств кристаллов структурного типа шеелита — двойных молибдатов натрия–гадолиния $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ (*NGM:Tm*) и натрия–лантана $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ (*NLM:Tm*), активированных ионами Tm^{3+} . Эти монокристаллы являются структурно-разупорядоченными, что приводит к существенному неоднородному уширению спектральных линий активаторных ионов Tm^{3+} . В качестве лазерного материала кристаллы двойных натрий–молибдатов, активированных редкоземельными ионами, исследуются с середины 60-х годов XX века. Однако из-за относительно

низкой теплопроводности этот тип кристаллов стал активнее исследоваться с развитием лазерной диодной накачки с середины 90-х годов. Были исследованы спектральные и генерационные характеристики таких кристаллов, активированных редкоземельными ионами, в том числе ионами Tm^{3+} [1–5].

Кристаллы выращены методом Чохральского из платино-родиевого тигля на установке „Кристалл-2“ с индукционным нагревом на воздухе. Концентрации Tm^{3+} в кристаллах определялись на рентгеноспектральном микроанализаторе „Camebax SX-50“ и составили 5.0 at.% ($3.0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) в *NGM:Tm* и 0.5 at.% ($3.0 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 2.0 at.% ($1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) в *NLM:Tm* по отношению к суммарному содержанию трехвалентных додекаэдрических катионов.

Поляризованные спектры поглощения, люминесценции и кинетики затухания люминесценции регистрировались с помощью двойного монохроматора СДЛ-1. Для возбуждения люминесценции на переходе $^3F_4 - ^3H_6$ ионов Tm^{3+} использовался лазерный диод на основе AlGaAs с длиной волны излучения 803 nm. При регистрации кинетик распада состояния 3H_4 возбуждение люминесценции проводилось перестраиваемым по частоте лазером на основе Ti–Al₂O₃ с длительностью импульса около 10 ns. Приемниками излучения служили охлаждаемый ФЭУ-83 и фотосопротивление на основе PbS. Сигнал с фотоприемника поступал через синхронный детектор на вход АЦП, затем на вход компьютера. Для максимального уменьшения эффекта перепоглощения спектры люминесценции регистрировались на тонких пластинках кристаллов толщиной 60–100 μm под углом $\sim 160^\circ$, а кинетики затухания люминесценции регистрировались на измельченных порошках кристаллов, помещенных в иммерсионную жидкость с показателем преломления, близким к кристаллу на длине волны регистрируемого излучения [2].

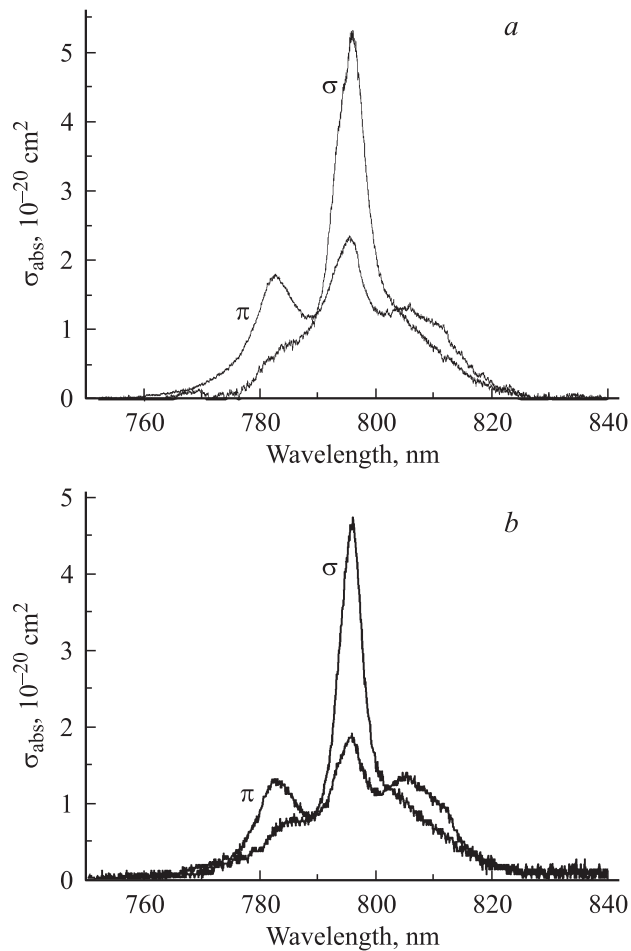


Рис. 1. Спектры поглощения при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (π -поляризация) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (σ -поляризация) для кристаллов $NGM:Tm^{3+}$ (a) и $NLM:Tm^{3+}$ (b) в единицах сечения перехода ${}^3H_6-{}^3H_4$.

Спектры поглощения кристаллов $NGM:Tm$ и $NLM:Tm$ на уровнях 3H_4 и 3F_4 при $T = 300$ К приведены на рис. 1–3. Вследствие дихроизма спектры поглощения в различных поляризациях существенно различаются. Из-за наличия большого числа близкорасположенных штарковских подуровней основного 3H_6 (13 подуровней) и возбужденных 3H_4 (9 подуровней) и 3F_4 (9 подуровней) состояний, а также значительного неоднородного уширения спектральных линий величина сечения поглощения в случае поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в диапазоне 799–810 нм не изменяется существенным образом (рис. 1). Данное обстоятельство при использовании диодной накачки дает основание рассчитывать на получение лазерной генерации, эффективность которой не чувствительна к температурным флуктуациям частоты излучения накачивающего диода.

На рис. 4 приведены зарегистрированные кривые затухания люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} . Видно, что для образца кристалла NLM с 0.5 at.% Tm^{3+} кривая распада люминесценции удовлетворительно описывается моноэкспоненциальной функцией. Наблюдаемое

время жизни состояния 3H_4 , оцененное из этой кривой, составило $\tau({}^3H_4) = 150 \mu s$. Вместе с тем кинетики затухания люминесценции кристаллов $NGM:5.0 \text{ at.}\% Tm^{3+}$ и $NLM:2.0 \text{ at.}\% Tm^{3+}$ уже существенным образом отличны от моноэкспоненциальной, по-видимому ввиду заметного кросс-релаксационного взаимодействия. По формуле (1) [6] оценена эффективность процесса кросс-релаксации между ионами Tm^{3+} , которая в кристалле $NLM:2.0 \text{ at.}\% Tm^{3+}$ составила 43%,

$$\beta_{Tm \rightarrow Tm}^I = \left(1 - \frac{\int (I(t)/I(0)) dt}{\int (I'(t)/I'(0)) dt} \right) \times 100\%, \quad (1)$$

где $I(t)$ — интенсивность сигнала люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} в кристалле $NLM:2.0 \text{ at.}\% Tm^{3+}$, т.е. при наличии процесса кросс-релаксации; $I'(t)$ — интенсивность сигнала люминесценции с уровня 3H_4 в кристалле $NLM:0.5 \text{ at.}\% Tm^{3+}$ при отсутствии процесса кросс-релаксационного тушения; $I(0), I'(0)$ — значения соответствующих величин при $t = 0$.

Описание кривой распада возбужденного состояния 3H_4 Tm^{3+} проводилось с помощью точной форму-

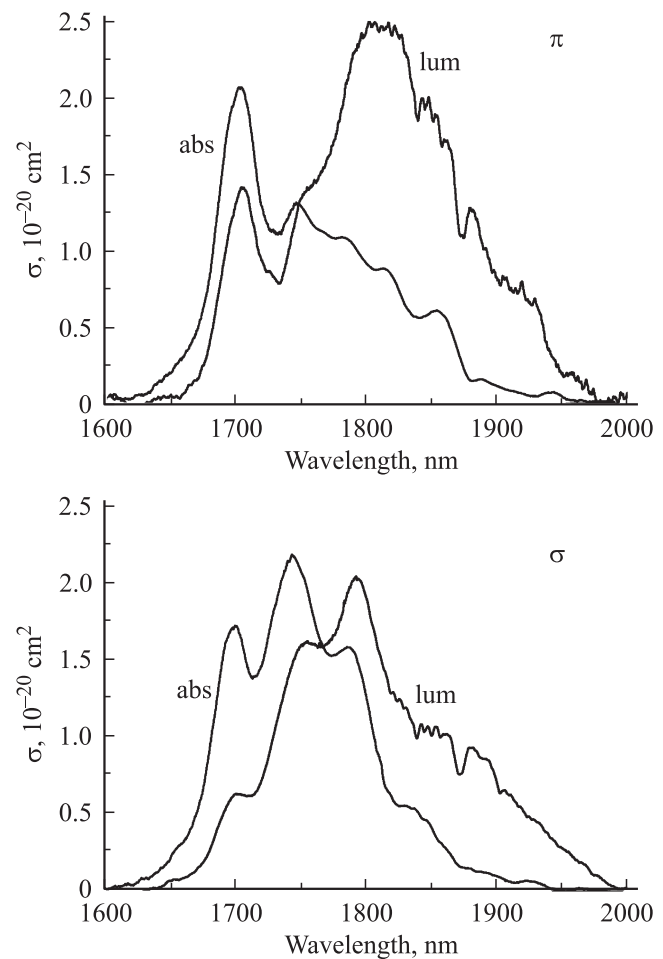


Рис. 2. Спектры поглощения (abs) и люминесценции (lum) при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (π -поляризация) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (σ -поляризация) для кристалла $NaGd(MoO_4)_2:Tm^{3+}$ в единицах сечения перехода ${}^3H_6-{}^3F_4$. $T = 300$ К.

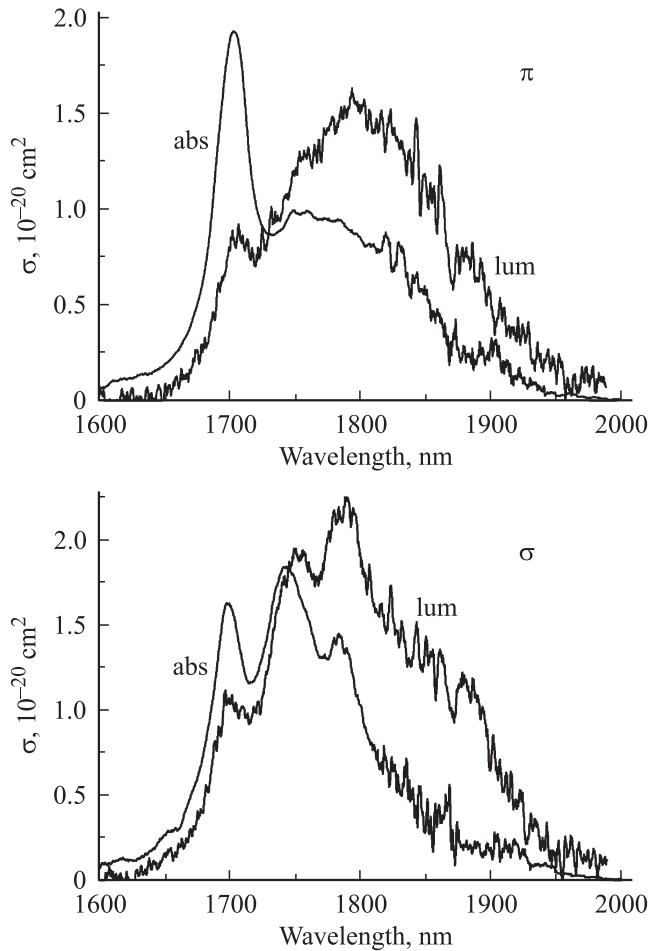


Рис. 3. Спектры поглощения (abs) и люминесценции (lum) при $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (π -поляризация) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (σ -поляризация) для кристалла $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ в единицах сечения перехода ${}^3H_6 - {}^3F_4$. $T = 300$ К.

лы статического переноса энергии Голубова–Конобеева–Сакуна [7,8]

$$I(t) = I(0) \exp\left(\sum_i \ln(1 - X_A + X_A \exp(-W_i t)) - t/\tau_0\right), \quad (2)$$

где X_A — относительная концентрация акцепторов (в нашем случае 0.02), W_i — вероятность взаимодействия донора с i -м акцептором, τ_0 — собственное время жизни донора ($150 \mu\text{s}$); суммирование идет по узлам подрешетки, которые могут быть заняты ионами Tm^{3+} . В нашем случае суммирование проводилось по 122 узлам, из которых четыре ближайших узла располагались на расстоянии $R_{\min} = 3.965 \text{ \AA}$, а восемь дальних — на расстоянии $R_{\max} = 13.946 \text{ \AA}$ от донора. Как видно из рис. 4, *b*, наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальной и расчетной кинетик распада для диполь-дипольного механизма тушения: $W_i = C_{\text{DA}}/R_i^6$, где C_{DA} — микропараметр донор-акцепторного взаимодействия [9] — составляет $1.35 \cdot 10^{-39} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. Некоторое „опережение“ экспериментальной кинетики при малых временах может объясняться, например, небольшим

вкладом высших мультипольностей. Таким образом, при $n_{\text{Tm}} = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ тушение носит в основном статический характер. Описание экспериментальной кривой распада проводилось также для диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного механизмов взаимодействия ионов $\text{Tm}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$. Результаты моделирования также представлены на рис. 4, *b*. Как видно, описание в рамках диполь-дипольного взаимодействия соответствует экспериментальной кривой наилучшим образом (из трех рассмотренных механизмов межионного взаимодействия).

Отметим, что подобное описание будет корректным на временах t , гораздо меньших R_{\max}^6/C_{DA} (в нашем случае 6 ms), что и имеет место на рис. 4, *b*, где время наблюдения кривой распада равно 0.6 ms.

Благодаря значительной асимметрии окружения ионов Tm^{3+} в исследованных кристаллах значение микропараметра C_{DA} оказывается достаточно высоким. Поэтому высокая эффективность кросс-релаксационного взаимо-

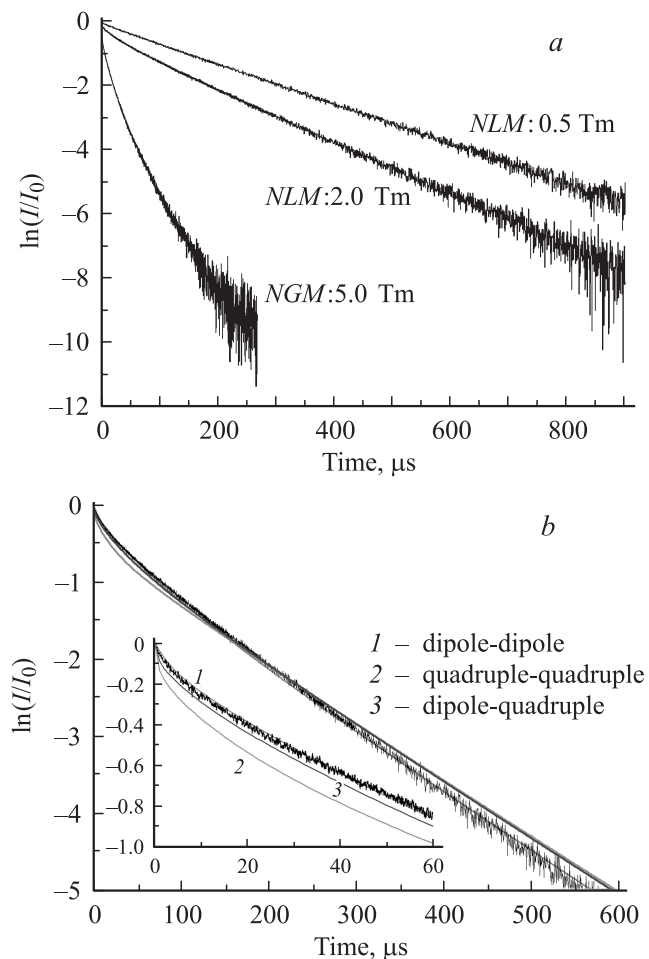


Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} в кристаллах $NLM: 0.5 \text{ at.}\% \text{ Tm}^{3+}$ ($NLM: 0.5\text{Tm}$), $2.0 \text{ at.}\% \text{ Tm}^{3+}$ ($NLM: 2.0\text{Tm}$) и $NGM: 5.0 \text{ at.}\% \text{ Tm}^{3+}$ ($NGM: 5.0\text{Tm}$) при возбуждении. $\lambda_{\text{ex}} = 795 \text{ nm}$, регистрация на $\lambda_{\text{reg}} = 811 \text{ nm}$, $T = 300$ К. *a* — экспериментальные кривые затухания, *b* — расчет (гладкая кривая) и экспериментальная кривая затухания (кривая с шумом).

действия (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$), за счет которого преимущественно заселяется верхний лазерный уровень 3F_4 , достигается уже при относительно небольших концентрациях ионов Tm^{3+} . В табл. 1 приведены рассчитанные с помощью формулы (2) при определенной выше величине C_{DA} значения эффективности процесса кросс-релаксации $\beta_{Tm \rightarrow Tm}^I$ для разных концентраций Tm^{3+} . Отметим также, что приведенные расчетные значения $\beta_{Tm \rightarrow Tm}^I$ являются нижней границей, поскольку с ростом концентрации Tm^{3+} все больший вклад в указанный процесс будет вносить миграционно-ускоренное тушение.

Таблица 1. Эффективность процесса кросс-релаксации $\beta_{Tm \rightarrow Tm}^I$ для разных концентраций ионов Tm^{3+} в кристаллах *NLM*

n (Tm^{3+}), 10^{20} cm^{-3}	$\beta_{Tm \rightarrow Tm}^I$, %
1.2	43
1.8	56
2.4	65
3.0	72
3.6	78
4.2	81
4.8	84
5.4	87
6.0	89

Кривые затухания люминесценции с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} представлены на рис. 5. Заселение состояния 3F_4 производилось за счет процесса кросс-релаксации (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$) при возбуждении лазерным диодом с длиной волны излучения 803 nm, работающем в импульсном режиме с частотой 10 Hz, длительностью импульса 1.0 ms. Наблюдаемые времена жизни состоя-

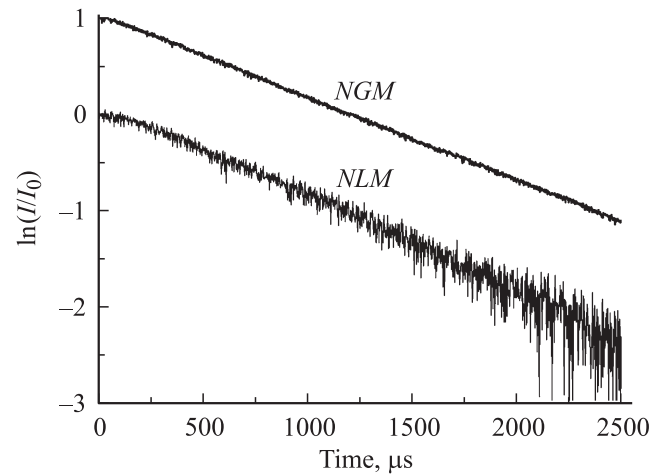


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} в кристаллах *NGM*:5.0 at.% Tm^{3+} (*NGM*) и *NLM*:2.0 at.% Tm^{3+} (*NLM*). Длина волны регистрации $\lambda_{reg} = 1800 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$.

ния 3F_4 составили 1.2 и 1.1 ms в кристаллах *NGM*:Tm и *NLM*:Tm соответственно.

С использованием коэффициента Эйнштейна для спонтанного перехода были оценены радиационные времена жизни [10] уровня 3F_4 в исследованных типах кристаллов, которые в обоих типах кристаллов составили 1.2 ms, что свидетельствует в пользу объективности оценок этой величины. Определенные в работе значения времен жизни уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} являются ограничением сверху для реального радиационного времени жизни этого уровня в исследуемых кристаллах.

Поляризованные спектры люминесценции на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} приведены на рис. 2, 3 в единицах сечения перехода. Оценка сечений люминесценции про-

Таблица 2. Спектроскопические параметры исследованных лазерных кристаллов *NLM*:Tm и *NGM*:Tm

Кристалл	$\sigma_{abs}^{max}, 10^{-20} \text{ cm}^2$ (${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$)	$\sigma_{abs}^{max}, 10^{-20} \text{ cm}^2$ (${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$)	$\sigma_{em}^{max}, 10^{-20} \text{ cm}^2$ (${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$)	$\tau({}^3H_4)$, ms	$\tau({}^3F_4)$, ms	$\Delta E({}^3H_6)$, cm^{-1}	Литературная ссылка
<i>NGM</i> :Tm	5.2 (E \perp c) 2.3 (E \parallel c)	2.2 (E \perp c) 2.0 (E \parallel c)	2.0 (E \perp c) (3) 2.5 (E \parallel c) (3)	—	1.2 (2) 1.2 (1)		Наст. работа
	4.7 (E \perp c) 1.9 (E \parallel c)	1.8 (E \perp c) 1.9 (E \parallel c)	2.3 (E \perp c) (3) 1.5 (E \parallel c) (3)	0.15 (2)	1.1 (2) 1.2 (1)	—	Наст. работа
<i>NGW</i> :Tm						~ 309 (1) ~ 370 (2)	[1]
	3.7 (E \perp c)	1.7 (E \parallel c)	1.9 (E \perp c) (3)	0.18 (2)	1.4 (2)		[2]
	4.3 (E \perp c) 3.2 (E \parallel c)	1.7 (E \perp c) 2.0 (E \parallel c)	1.7 (E \parallel c) (4) 1.6 (E \perp c) (4)	0.20 (1)	1.8 (1)		[3]
	2.9 (E \perp c)		1.1 (E \perp c) (4)	0.24 (1)	2.4 (2) 1.8 (1) 1.4 (2)	660	[4]

Примечание. Использованы следующие условные обозначения: 1 — получено расчетным способом, 2 — измерено, 3 — получено по методу $F-L$, 4 — получено по методу соответствия, ΔE — штарковское расщепление уровня 3H_6 .

водилась методом Фухтбауэра–Ладенбурга (F–L) по формуле (3) [2] (использовались значения времен жизни $\tau(^3F_4) = 1.2 \text{ ms}$ для $\text{NGM} : \text{Tm}$ и 1.1 ms для $\text{NLM} : \text{Tm}$)

$$\sigma_{\text{cm}}^j(\lambda) = \frac{\lambda^5 I_j(\lambda)}{8\pi c \tau} \left[\frac{n_\pi^2}{3} \int \lambda I_\pi(\lambda) d\lambda + \frac{2n_\sigma^2}{3} \int \lambda I_\sigma(\lambda) d\lambda \right]^{-1}, \quad (3)$$

где τ — радиационное время жизни верхнего уровня перехода 3F_4 , n_j ($j = \pi, \sigma$) — показатель преломления среды соответственно в поляризациях $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ и $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, λ — длина волны, I_j — интенсивность люминесценции в тех же поляризациях.

Определение спектральной зависимости сечения люминесценции методом F–L носит в значительной степени оценочный характер, поскольку точное определение радиационного времени жизни уровня 3F_4 в кристаллах с разупорядоченной структурой является экспериментально сложной задачей. Из рис. 2 и 3 видно, что спектры люминесценции в спектральной области $1.8\text{--}2.0 \mu\text{m}$ представляют собой слабо структурированные неоднородно уширенные полосы, несколько искаженные линиями поглощения легких молекул (H_2O , CO_2 , NO_2). Широкие гладкие контуры полос люминесценции Tm в кристаллах $\text{NGM} : \text{Tm}$ и $\text{NLM} : \text{Tm}$ дают возможность получения перестраиваемой в широкой спектральной области лазерной генерации, однако некоторая неоднозначность в определении формы и сечений люминесценции не позволяет более или менее точно спрогнозировать потенциальный диапазон перестройки двухмикронной генерации на этих кристаллах.

Измеренные в работе спектроскопические параметры кристаллов, такие как пиковые максимальные значения сечений переходов $^3H_6\text{--}^3H_4$, $^3H_6\text{--}^3F_4$ и $^3F_4\text{--}^3H_6$, времена жизни возбужденных состояний 3H_4 и 3F_4 , приведены в табл. 2. Там же для сравнения предложены литературные данные этих же спектроскопических параметров для родственных кристаллов $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ ($\text{NGW} : \text{Tm}$). Анализ табл. 2 приводит к выводу о существенном расхождении результатов определения указанных спектроскопических параметров различными группами авторов для одних и тех же кристаллов. Поэтому мы считаем наши результаты оценочными с погрешностью 20%. Из табл. 2 следует, что кристаллы двойных молибдатов натрия–гадолиния и натрия–лантана ($\text{NGM} : \text{Tm}$ и $\text{NLM} : \text{Tm}$) обладают более высокими (примерно на 15–30%) сечениями перехода $^3H_6\text{--}^3H_4$ (используемого для диодной накачки) и лазерного перехода $^3F_4\text{--}^3H_6$, а также более низкими временами жизни возбужденных состояний 3F_4 и 3H_4 по сравнению с вольфраматным аналогом $\text{NGW} : \text{Tm}$. Это свидетельствует о большей степени разрешенности соответствующих электродипольных межмультиплетных переходов ионов Tm^{3+} в кристаллах молибдатов по сравнению с вольфраматами. Последнее может свидетельствовать о более высоких лазерных свойствах кристаллов, исследованных в настоящей работе, по сравнению с кристаллами двойных вольфраматов натрия.

Список литературы

- [1] L.D. Merkle, J.B. Gruber, M.D. Seltzer, S.B. Stevens. J. Appl. Phys. **72**, 4269 (1992).
- [2] E.V. Pestryakov, V.V. Petrov, V.I. Trunov, A.V. Kirpichnikov, A.I. Alimpiev. Proceedings of SPIE, **4350**, p. 68–74 (2001).
- [3] H. Wang, G. Jia, F. Yang, Y. Wei, Z. You, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, X. Lu, C. Tu. Appl. Phys. B **83**, 579 (2006).
- [4] J.M. Cano-Torres, M.D. Serrano, C. Zaldo, M. Rico, X. Mateos, J. Liu, U. Griebner, V. Petrov, F.J. Valle, M. Galan, G. Viera. J. Opt. Soc. Am. B **23**, 2494 (2006).
- [5] Е.В. Жариков, Д.А. Лис, А.В. Попов, К.А. Субботин, С.Н. Ушаков, А.В. Шестаков, I. Razdobreev. Квантовая электрон. **36**, 515 (2006).
- [6] Ю.К. Воронько, С.Б. Гессен, Н.А. Еськов, П.А. Рябочкина, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал. Квантовая электрон. **20**, 363 (1993).
- [7] С.Н. Голубов, Ю.В. Конобеев. ФТТ **13**, 3185 (1971).
- [8] В.П. Сакун. ФТТ **14**, 2199 (1972).
- [9] Ю.К. Воронько, Т.Г. Мамедов, В.В. Осико, А.М. Прохоров, В.П. Сакун, И.А. Щербаков. ЖЭТФ **71**, 478 (1976).
- [10] Т.Т. Басиев, Е.В. Жариков, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, В.В. Осико, А.М. Прохоров, Б.П. Стариков, М.И. Тимошечкин, И.А. Щербаков. Квантовая электрон. **3**, 1471 (1976).