

Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$

М.А.Борик, Е.Е.Ломонова, А.В.Малов, А.В.Кулебякин, П.А.Рябочкина, С.Н.Ушаков, М.А.Усламина, А.Н.Чабушкин

Исследованы спектры поглощения из основного состояния 3H_6 на возбужденные мультиплеты 1G_4 , 3F_2 , 3F_3 , 3H_4 , 3H_5 , 3F_4 и спектр люминесценции лазерного перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ при возбуждении на уровень 3H_4 ионов Tm^{3+} в кристаллах ZrO_2-12 мол.% Y_2O_3-2 мол.% Tm_2O_3 при температуре 300 К. Эффективность процесса кросс-релаксации ($^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3H_6 \rightarrow ^3F_4$) ионов Tm^{3+} , оцененная по интегральным характеристикам кривых затухания люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} , составляет более 90%. Рассчитаны спектральные зависимости сечения усиления лазерного перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов Tm^{3+} при различных значениях относительной инверсной населенности. Впервые получена лазерная генерация на переходе $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов Tm^{3+} на кристаллах ZrO_2-12 мол.% Y_2O_3-2 мол.% Tm_2O_3 в условиях лазерной диодной накачки. Длина волны генерации составила 2046 нм.

Ключевые слова: спектр поглощения, спектр люминесценции, лазерная генерация, ионы Tm^{3+} , кристаллы $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$.

Кристаллы стабилизированного диоксида циркония характеризуются разупорядоченной кристаллической структурой, вследствие чего спектры поглощения и люминесценции редкоземельных ионов в этих кристаллах имеют значительное неоднородное уширение. Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств кристаллов стабилизированного диоксида циркония, активированных ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} , представлены в работах [1, 2].

С использованием этих кристаллов была получена лазерная генерация при полупроводниковой лазерной накачке. Результаты экспериментов по генерации на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ описаны в работах [3, 4]. В [3] приведены результаты исследования лазерной генерации на переходе $^4F_{5/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} в области длин волн 1.04–1.06 мкм на указанных кристаллах. О генерации незатухающего цуга импульсов на тех же кристаллах при использовании импульсной и непрерывной накачек сообщается в работе [4].

В настоящее время для медицинских применений и лидаров представляют интерес лазеры, генерирующие излучение в двухмикронной области спектра. Лазерная генерация в этой спектральной области получена на переходах $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов Tm^{3+} и $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в различных оксидных и фторидных кристаллах. Характеристики двухмикронных лазеров на основе оксидных и фторидных материалов, активированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} , приведены в обзоре [5]. В связи с этим поиск и исследование новых лазерных материалов для спектральной области 1.8–2.1 мкм являются по-прежнему актуальными.

В работе [6] представлены результаты нашего исследования структуры и спектрально-люминесцентных свойств

кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$. В настоящей работе приведены спектрально-люминесцентные характеристики кристаллов состава ZrO_2-12 мол.% Y_2O_3-2 мол.% Tm_2O_3 , а также результаты экспериментов по генерации на этих кристаллах при полупроводниковой лазерной накачке.

Кристаллы стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, активированного ионами Tm^{3+} , выращены на установке «Кристалл-407». Синтез исследуемых кристаллов проводился в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Выращенные кристаллы имели длину 30–40 мм и поперечный размер 10–20 мм.

Количественный элементный анализ кристаллов ZrO_2-12 мол.% Y_2O_3-2 мол.% Tm_2O_3 был выполнен с помощью аналитической приставки INCA ENERGY (Oxford Instruments) к электронному микроскопу JSM-5910LV (JEOL). Согласно результатам этого анализа, концентрация ионов Tm^{3+} в данных кристаллах составила 1.1×10^{21} см $^{-3}$.

Спектры поглощения ионов Tm^{3+} в исследуемых кристаллах регистрировались спектрофотометром Lambda 950 (Perkin Elmer). Спектры люминесценции с уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} регистрировались с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23 при возбуждении уровня 3H_4 излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{рад}} \sim 809$ нм.

Кинетика затухания люминесценции с уровней 3H_4 , 3F_4 ионов Tm^{3+} регистрировалась при возбуждении уровня 3H_4 излучением перестраиваемого импульсного твердотельного лазера LX 329 на основе $Al_2O_3:Ti$. Регистрация кинетики затухания люминесценции проводилась монохроматором МДР-23 и цифровым осциллографом GDS 720С.

Длина волны генерации контролировалась монохроматором МДР-23. В качестве приемника излучения использовалось фотосопротивление на основе PbS.

Спектр поглощения, обусловленного переходом из основного состояния 3H_6 на уровень 3H_4 ионов Tm^{3+} для кристалла ZrO_2-12 мол.% Y_2O_3-2 мол.% Tm_2O_3 при температуре $T = 300$ К, представлен на рис.1. Видно, что данный спектр состоит из широких малоструктурированных полос. Коэффициент поглощения в области 800 нм близок к 1 см $^{-1}$, что позволяет использовать для накачки этого кристалла широко распространенные лазерные диодные

А.В.Малов, П.А.Рябочкина, М.А.Усламина, А.Н.Чабушкин. Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68; e-mail: malovav@psem.net, ryabochkina@freemail.mrsu.ru

М.А.Борик, Е.Е.Ломонова, А.В.Кулебякин, С.Н.Ушаков. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 4 апреля 2012 г., после доработки – 1 июня 2012 г.

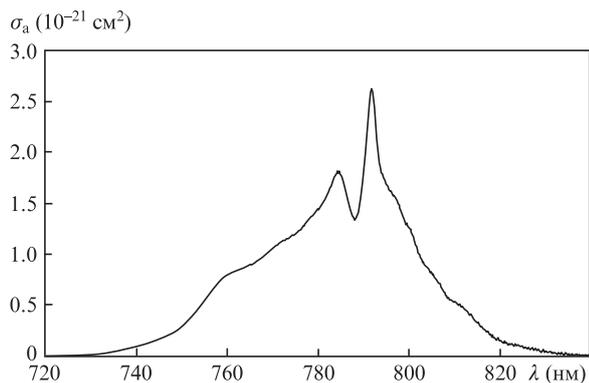


Рис.1. Спектр поглощения для перехода ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_4$ ионов Tm^{3+} в кристалле $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ при $T = 300 \text{ К}$.

линейки. Большая спектральная ширина линии поглощения ионов Tm^{3+} в данном кристалле существенно снижает требования к температурной стабилизации лазерного диода накачки.

Особенностью получения двухмикронной генерации в кристаллах, активированных ионами Tm^{3+} , является то, что заселение верхнего лазерного уровня 3F_4 осуществляется с участием процесса кросс-релаксации (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$) ионов Tm^{3+} при накачке на уровень 3H_4 ($\lambda_{\text{rad}} \sim 800 \text{ нм}$). Для определения вклада этого процесса в населенность уровня 3F_4 мы исследовали кинетику затухания люминесценции ионов Tm^{3+} с уровня 3H_4 в кристаллах с разным содержанием ионов Tm^{3+} . На рис.2 приведены кинетики затухания люминесценции для кристаллов $ZrO_2-13.8 \text{ мол.}\% Y_2O_3-0.2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ и $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ с уровня 3H_4 ($\lambda_{\text{det}} = 800 \text{ нм}$) при резонансном возбуждении этого уровня ($\lambda_{\text{exc}} = 770 \text{ нм}$). Следует отметить, что кинетика затухания люминесценции для кристаллов $ZrO_2-13.8 \text{ мол.}\% Y_2O_3-0.2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ с малой концентрацией ионов Tm^{3+} является неэкспоненциальной. Это связано с разнообразием оптических центров ионов Tm^{3+} в кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония. Времена жизни ионов Tm^{3+} на уровне 3H_4 в этих кристаллах, оцененные по начальному и конечному участкам кривой распада, равны 150 и 300 мкс соответственно. Из рис.2 видно, что при увеличении концентрации ионов Tm^{3+} до 2 мол.% в кристаллах стабилизированного диоксида циркония происходит более быстрый распад этого уровня, что может быть обусловлено про-

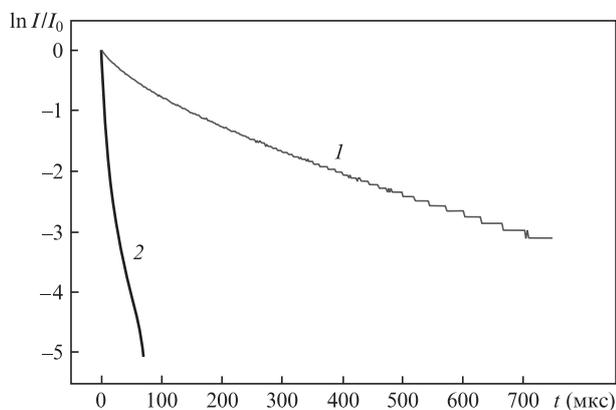


Рис.2. Кинетики затухания люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} в кристаллах $ZrO_2-13.8 \text{ мол.}\% Y_2O_3-0.2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ (1) и $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ (2) при $\lambda_{\text{exc}} = 770 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{det}} = 800 \text{ нм}$ и $T = 300 \text{ К}$.

цессом кросс-релаксации (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$) ионов Tm^{3+} . По интегральным характеристикам кривых затухания люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} была оценена эффективность процесса кросс-релаксации

$$\beta_{Tm \rightarrow Tm} = \left[1 - \frac{\int (I_{Tm}/I_0) dt}{\int (I'_{Tm}/I'_0) dt} \right] 100\%, \quad (1)$$

где I_{Tm} – интенсивность сигнала люминесценции с уровня 3H_4 ионов Tm^{3+} для кристалла $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$; I'_{Tm} – интенсивность сигнала люминесценции 3H_4 ионов Tm^{3+} для кристалла $ZrO_2-13.8 \text{ мол.}\% Y_2O_3-0.2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$; I_0 и I'_0 – соответствующие интенсивности сигнала люминесценции при $t = 0$. Оцененная по формуле (1) эффективность процесса кросс-релаксации (${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, ${}^3H_6 \rightarrow {}^3F_4$) ионов Tm^{3+} составляет более 90%.

Для проведения экспериментов по получению и исследованию лазерной генерации важно знать спектральную зависимость сечения усиления на лазерном переходе. Это способствует оптимальному выбору зеркал лазерного резонатора с необходимым коэффициентом отражения в интересующей нас спектральной области.

Спектральная зависимость сечения люминесценции лазерного перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} для кристаллов $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ определялась по формуле Фухтбауэра–Ладенбурга

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi n_\lambda^2} \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (2)$$

где τ_{rad} – радиационное время жизни уровня 3F_4 ионов Tm^{3+} ; n_λ – показатель преломления среды; λ – длина волны; I – интенсивность люминесценции (в относительных единицах). Считая, что вероятность безызлучательной релаксации с уровня 3F_4 мала, мы подставляли в выражение (2) $\tau_{\text{rad}} = A^{-1} = 6.7 \text{ мс}$. Здесь A – вероятность излучательного перехода с уровня 3F_4 , которая оценивалась по формуле

$$A = \frac{8\pi n_\lambda^2 c}{N \lambda^4} \frac{2J^1 + 1}{2J + 1} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

где $k(\lambda)$ – коэффициент поглощения; J^1 и J – полные моменты количества движения 4f-электронов в основном и возбужденном состояниях, между которыми осуществляется переход; N – концентрация ионов Tm^{3+} .

На рис.3 представлены спектры поглощения и люминесценции для переходов ${}^3H_6 \leftrightarrow {}^3F_4$ ионов Tm^{3+} в кристалле $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ при $T = 300 \text{ К}$.

Спектральная зависимость сечения усиления на лазерном переходе рассчитывалась как

$$\sigma_g = P\sigma_e - (1 - P)\sigma_a, \quad (4)$$

где σ_e – сечение люминесценции на выбранной длине волны; σ_a – сечение поглощения на той же длине волны; $P = N_e/(N_e + N_f)$ – относительная инверсная населенность; N_e – населенность верхнего лазерного уровня 3F_4 ; N_f – населенность нижнего лазерного уровня 3H_6 . Полученные по формуле (4) зависимости для перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в кристалле $ZrO_2-12 \text{ мол.}\% Y_2O_3-2 \text{ мол.}\% Tm_2O_3$ приведены на рис.4.

Оптическая схема лазера для получения и исследования генерации на переходе ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ ионов Tm^{3+} в кри-

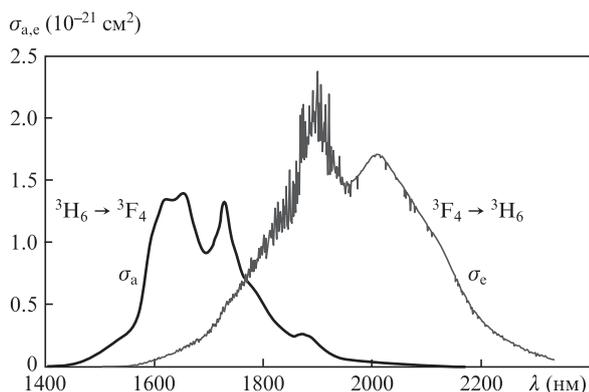


Рис.3. Спектры поглощения и люминесценции для переходов ${}^3\text{H}_6 \leftrightarrow {}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в кристалле ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 при $T = 300$ К.

сталлах ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 показана на рис.5. Изначально неустойчивый резонатор длиной 15 мм, становится устойчивым вследствие наведения положительной тепловой линзы в активном элементе в процессе лазерной накачки.

Накачка активного элемента осуществлялась на уровень ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} линейкой лазерных диодов 1 с длиной волны излучения 798 нм. Для снижения тепловой нагрузки на активный элемент использовался обтюратор 4, формирующий импульсы накачки длительностью 10 мс с частотой повторения ~ 3 Гц. Излучение линейки лазерных диодов с волоконным выходом 2 (диаметр волокна 400 мкм) проецировалось внутрь активного элемента без увеличения с помощью объектива 3. Активный элемент 6 размером $3 \times 3 \times 5$ мм был вырезан из кристалла ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 . На торцы активного элемента размером 3×3 мм наносилось просветляющее по-

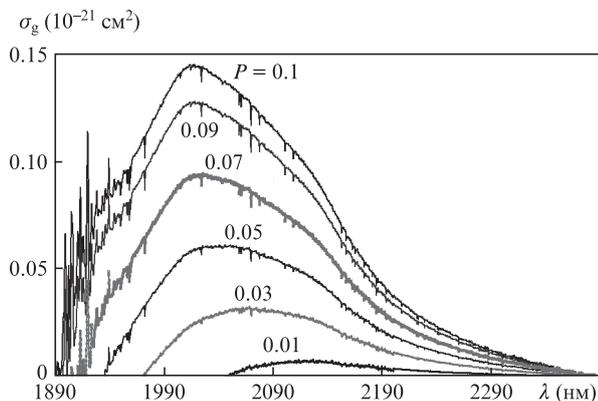


Рис.4. Спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ для лазерного перехода ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в кристаллах ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 при различных значениях относительной инверсной населенности P .

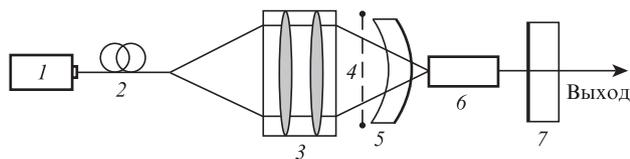


Рис.5. Оптическая схема лазера на кристалле ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 : 1 – линейка лазерных диодов; 2 – оптическое волокно; 3 – объектив; 4 – обтюратор; 5 – входное зеркало; 6 – активный элемент, 7 – выходное зеркало.

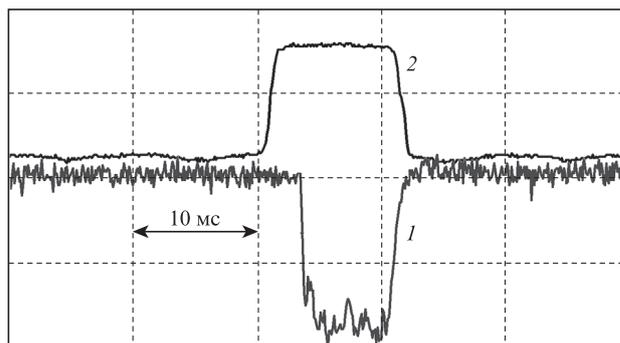


Рис.6. Осциллограммы импульса лазерной генерации на кристалле ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 (1) и импульса возбуждения (2).

крытие на длину волны генерации ($\lambda_{\text{gen}} \sim 2$ мкм). В эксперименте использовался резонатор, образованный сферическим зеркалом 5 с радиусом кривизны рабочей поверхности 600 мм, коэффициентом пропускания в области накачки не менее 90% и коэффициентом отражения на длине волны генерации более 99% и плоским выходным зеркалом 7 с коэффициентом пропускания на длине волны генерации менее 1%. Система термостабилизации обеспечивала температуру медной оправки активного элемента $\sim 18^\circ\text{C}$.

Осциллограммы импульса лазерной генерации на кристалле ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 и импульса возбуждения, полученные с помощью цифрового осциллографа GDS 720C, представлены на рис.6.

Лазерная генерация на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в кристалле ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 была получена на длине волны $\lambda_{\text{gen}} = 2046$ нм. Порог генерации составил 5 Вт по поглощенной мощности накачки.

В настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 . Эффективность процесса кросс-релаксации ионов Tm^{3+} в этих кристаллах, оцененная по результатам исследования кривых затухания люминесценции с уровня ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} в кристаллах ZrO_2 -13.8 мол.% Y_2O_3 -0.2 мол.% Tm_2O_3 и ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 , составила более 90%.

Впервые на кристалле ZrO_2 -12 мол.% Y_2O_3 -2 мол.% Tm_2O_3 получена лазерная генерация на длине волны $\lambda_{\text{gen}} = 2046$ нм (переход ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+}) в условиях полупроводниковой лазерной накачки. Отметим, что длина волны генерации лазера на этом кристалле находится между длинами волн самой длинноволновой линии генерации на кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}$ ($\lambda_{\text{gen}} = 2013$ нм) и линии генерации на кристалле $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Tm}$ ($\lambda_{\text{gen}} = 2070$ нм) [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (государственный контракт 14.740.11.0071).

1. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Вишнякова М.А., Попов А.В., Соболев А.А., Шукшин В.Е. *Неорганические материалы*, **40** (5), 585 (2004).
2. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Попов А.В., Соболев А.А., Ушаков С.Н. *Неорганические материалы*, **41** (8), 955 (2005).
3. Шукшин В.Е. *Труды ИОФРАН*, **64**, 3 (2008).
4. Хромов М.Н. *Автореф. канд. дис.* (М., ИОФРАН, 2009).
5. Scholle K., Lamrini S., Koopmann P., Fuhberg P., in *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics* (Croatia, InTech, 2010).
6. Рябочкина П.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Сомов Н.В., Ушаков С.Н., Чабушкин А.Н., Чупрунов Е.В. *Оптика и спектроскопия*, **112** (3), 513 (2012).