

Спектроскопические свойства кристалла диоксида циркония, стабилизированного иттрием и эрбием

П.А.Рябочкина, Н.В.Сидорова, С.Н.Ушаков, Е.Е.Ломонова

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого ВЧ плавления получены кристаллы стабилизированного иттрием диоксида циркония следующего состава: $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %) – Er_2O_3 (5.85 мол. %). Проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств этих кристаллов с целью использования их в качестве активных сред твердотельных лазеров, генерирующих излучение в диапазоне длин волн 1.5–1.7 мкм.

Ключевые слова: кристаллы $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$, спектр люминесценции, сечение усиления.

1. Введение

Лазерное излучение ближнего ИК диапазона спектра (в частности, 1.5–1.7 мкм) представляет интерес для различных практических применений – в дальнометрии, лидарах и т.д. В большинстве лазеров этого диапазона используются кристаллы или стекла, содержащие ионы Er^{3+} [1–4]. В последнее время появилось много сообщений о получении эффективной генерации при селективной лазерной накачке ионов Er^{3+} непосредственно на уровень $^4I_{13/2}$ – верхний лазерный уровень в лазерах полумикронного диапазона спектра, работающих по квазитрехуровневой схеме. При этом используют как хорошо известные и зарекомендовавшие себя кристаллы $Y_3Al_5O_{12}$ с ионами Er^{3+} , так и новые лазерные материалы [5–9].

Поиск новых активных сред для этого класса лазеров по-прежнему актуален. Резонансная накачка на верхний лазерный уровень снижает тепловую нагрузку на активный элемент, что позволяет использовать материалы с меньшей теплопроводностью, в том числе кристаллы с разупорядоченной структурой. Благодаря неоднородному уширению спектральных линий поглощения и люминесценции в этих кристаллах можно существенно увеличить область перестройки длины волны генерации и существенно снизить требования к спектру излучения диодной накачки. В работах [10–13] приведены результаты исследований спектроскопических и люминесцентных характеристик кристаллов с разупорядоченной кристаллической структурой $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Er$. Кристаллы стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированные редкоземельными (РЗ) ионами, также обладают разупорядоченной кристаллической структурой. Авторы [14–16] сообщают о результатах исследований спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кри-

сталлов стабилизированного иттрием диоксида циркония, активированных ионами Yb^{3+} , Nd^{3+} , Tm^{3+} . В работе [17] сообщается о получении трехмикронной генерации на переходе $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ в условиях ламповой накачки.

Особенности расщепления мультиплетов РЗ ионов на штарковские подуровни в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ приводят к тому, что спектры люминесценции переходов $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} и $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов Tm^{3+} смещены относительно аналогичных спектров в других оксидных кристаллах, например гранатах $Y_3Al_5O_{12}$, $Ca_3(NbGa)_5O_{12}$ с такими же РЗ ионами, в более длинноволновую область спектра. Это способствует получению перестраиваемой лазерной генерации на кристаллах стабилизированного иттрием диоксида циркония в более длинноволновой спектральной области. Так, на кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Tm_2O_3$ в условиях диодной накачки нами было получено лазерное излучение на длине волны 2.046 мкм [18].

Цель настоящей работы – исследование спектрально-люминесцентных характеристик кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ для проведения в дальнейшем на их основе эксперимента по получению лазерной генерации в области 1.5–1.7 мкм на переходе $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

2. Методы получения и исследования кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$

Кристаллы стабилизированного иттрием диоксида циркония состава $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) выращены методом холодного контейнера на установке «Кристалл-407». Спектры поглощения кристаллов регистрировались спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 950, а спектры люминесценции ионов Er^{3+} в этих кристаллах – с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. Приемниками излучения служили ФЭУ-100 и германиевый фотодиод ФД-7Г с синхронным услителем SR-810. Люминесценция возбуждалась излучением лазерного диода ($\lambda_{ex} \approx 970$ нм).

Кинетика затухания люминесценции с уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} регистрировалась на длине волны 1535 нм; при этом возбуждение люминесценции осуществлялось излучением лазера на центрах окраски ($\lambda_{ex} \approx 965$ нм).

П.А.Рябочкина, Н.В.Сидорова. Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68; e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

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

Поступила в редакцию 11 июля 2013 г., после доработки – 7 ноября 2013 г.

3. Экспериментальные результаты

Обзорный спектр поглощения кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) представлен на рис.1. Полосы поглощения в данном спектре обусловлены переходами с основного состояния $^4I_{15/2}$ на возбужденные мультиплеты $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} .

Наиболее детально исследовались спектры поглощения и люминесценции на переходах $^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$, т.к. именно они участвуют в процессе лазерной генерации в области 1.5–1.7 мкм. Спектры поглощения и люминесценции ионов Er^{3+} в единицах сечения приведены на рис.2.

Спектральная зависимость сечения люминесценции перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ определялась по формуле Фухтбаура–Ладенбурга

$$\sigma_{em} = \frac{\lambda^5}{8\pi c n^2 \tau_{rad}} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где τ_{rad} – излучательное время жизни уровня; n – показатель преломления среды; λ – длина волны; I – интенсивность люминесценции в относительных единицах. Для расчетов мы использовали значение $\tau_{rad} = 1/A = 5.9$ мс, где вероятность излучательного перехода с уровня $^4I_{13/2}$

$$A = \frac{8\pi n^2}{N\lambda^4} \frac{2J' + 1}{2J + 1} \int k(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

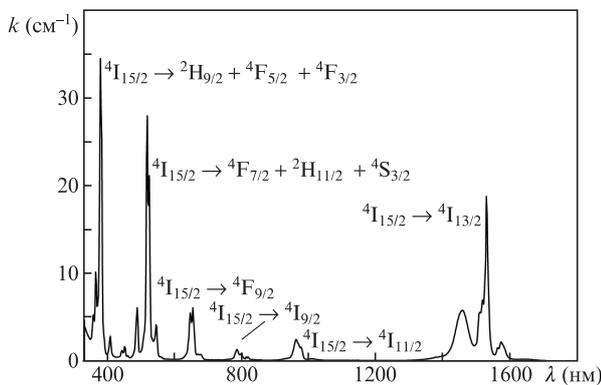


Рис.1. Спектр поглощения ионов Er^{3+} в кристалле $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) при $T = 300$ К.

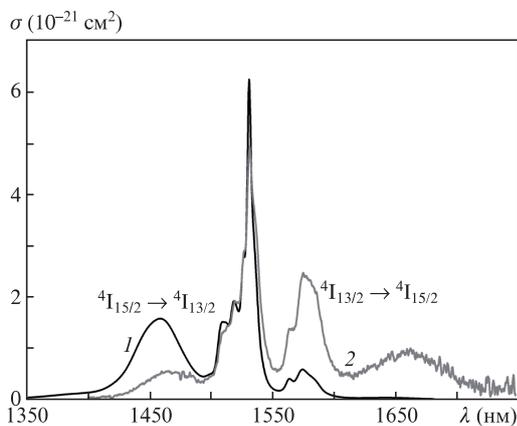


Рис.2. Спектры поглощения (I) и люминесценции (2) в единицах сечения для переходов $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ и $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристалле $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) ($T = 300$ К).

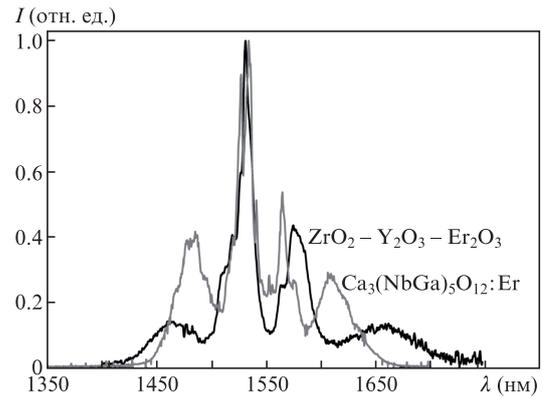


Рис.3. Спектр люминесценции кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) и $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Er$ ($T = 300$ К).

($k(\lambda)$ – коэффициент поглощения на данной длине волны; J' , J – полные моменты количества движения 4f-электронов в основном и возбужденном состояниях, равные в нашем случае 15/2 и 13/2 соответственно; N – концентрация ионов Er^{3+}).

Анализ спектра люминесценции перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) свидетельствует о том, что так же, как и в кристаллах полугорных оксидов $Y_2O_3:Er$ и Er_2O_3 , длинноволновая граница области люминесценции достигает 1.7 мкм. У большинства оксидных кристаллов, активированных ионами Er^{3+} , длинноволновый край полосы люминесценции на этом переходе не превышает 1.65 мкм. Для иллюстрации этого факта на рис.3 представлены спектры люминесценции для перехода $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристалле $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) и кристалле с разупорядоченной кристаллической структурой $Ca_3(NbGa)_5O_{12}:Er$.

Для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) наблюдение люминесценции в спектральной области выше 1.6 мкм обусловлено значительной величиной расщепления основного состояния $^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Так как лазер на переходе $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} работает по трехуровневой схеме генерации, то увеличение расщепления основного состояния $^4I_{15/2}$ приводит к меньшей пороговой мощности лазерной генерации. Данный факт был отмечен и продемонстрирован ранее в работе [19] при проведении генерационного эксперимента на переходе $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ (10 мол. %)– Yb_2O_3 (4 мол. %).

Люминесценцию в спектральном диапазоне 1.7–1.8 мкм, обусловленную переходом $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ионов Er^{3+} , зарегистрировать не удалось как при возбуждении на уровень $^4I_{11/2}$ ($\lambda_{ex} \approx 970$ нм), так и при возбуждении на уровень $^4S_{3/2}$ ($\lambda_{ex} \approx 532$ нм).

Временная зависимость затухания люминесценции ионов Er^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$ (6 мол. %)– Er_2O_3 (5.85 мол. %) с уровня $^4I_{13/2}$ показана на рис.4. Время жизни ионов Er^{3+} на уровне $^4I_{13/2}$, определенное по изменению интенсивности люминесценции $I(t)$ в e раз, составило 5.4 мс, что хорошо согласуется со значением (5.9 мс), полученным по формуле (2).

Для анализа потенциальной возможности лазерной генерации в заданной спектральной области удобно использовать спектральную зависимость сечения усиления активной среды при нескольких значениях относительной инверсной населенности верхнего лазерного уровня:

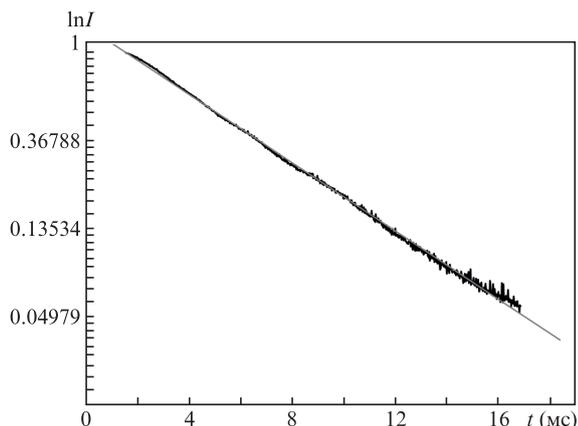


Рис.4. Кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} в кристалле $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (6 мол.%)– Er_2O_3 (5.85 мол.%).

$$\sigma_g(\lambda) = p\sigma_{\text{em}}(\lambda) - (1-p)\sigma_{\text{ab}}(\lambda), \quad (3)$$

где σ_{em} и σ_{ab} – сечения люминесценции и поглощения на выбранной длине волны; $p = N_e/(N_e + N_f)$ – относительная инверсная населенность; N_e и N_f – населенности уровней ${}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{15/2}$. На рис.5 приведены спектральные зависимости сечения усиления для нескольких значений относительной инверсной населенности уровней.

В заключение отметим, что методом прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере выращены кристаллы стабилизированного иттрием диоксида циркония состава $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (6 мол.%)– Er_2O_3 (5.85 мол.%). Для этого кристалла зарегистрирован обзорный спектр поглощения с основного состояния ${}^4I_{15/2}$ на возбужденные мультиплеты ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{11/2}$

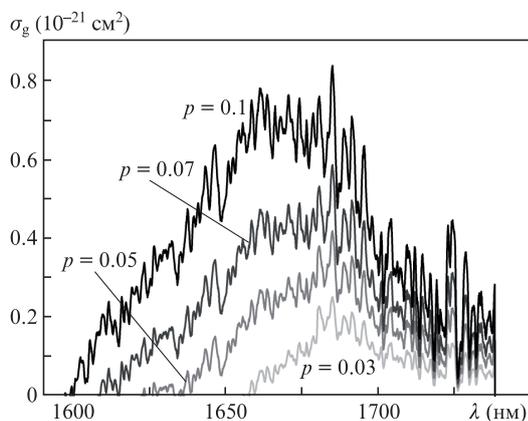


Рис.5. Спектральная зависимость сечения усиления для перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} в кристалле $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (6 мол.%)– Er_2O_3 (5.85 мол.%) при различных значениях относительной инверсной населенности.

и ${}^4I_{13/2}$ при $T = 300$ К. По формуле Фухтбауэра–Ладенбурга определена спектральная зависимость сечения люминесценции $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ вынужденного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

При использовании спектральных зависимостей сечения поглощения $\sigma_{\text{ab}}(\lambda)$ и люминесценции $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ для переходов ${}^4I_{13/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} получен контур сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ для предполагаемого лазерного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ при значениях относительной инверсной населенности 0.03, 0.05, 0.07 и 0.1. Возможная спектральная область перестраиваемой лазерной генерации для кристалла $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (6 мол.%)– Er_2O_3 (5.85 мол.%) соответствует спектральному интервалу 1620–1700 нм.

1. Malashkevich G.E., Sigaev V.N., Golubev N.V., Savinkov V.I., Sarkisov, I.A. Khodasevich P.D., Dashkevich V.I., Mudryi A.V. *J. Non-Cryst. Sol.*, **357**, 67 (2011).
2. Lisiecki R., Ryba-Romanowski W., Cavalli E., Bettinelli M. *J. Luminescence*, **130**, 13 (2010).
3. Jaba N., Ajroud M., Panczer G., Férid M., Maaref H. *Opt. Mater.*, **32**, 479 (2010).
4. Gheorghe C., Georgescu S., Lupei V., Lupei A., Ikesue A. *J. Appl. Phys.*, **103**, 083116 (2008).
5. Sardar D.K., Bradley W.M., Perez J.J., Gruber J.B., Zandi B., Hutchinson J.A., Trussell C.W., Kokta M.R. *J. Appl. Phys.*, **93** (5), 2602 (2003).
6. Spariosu K., Birnbaum M., in *Advanced Solid State Lasers* (Washington, OSA, 1987, vol. 13, p. 240).
7. Spariosu K., Birnbaum M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **30**, 1044 (1994).
8. Garbusov D., Kudryashov I., Dubinskii M. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 131115 (2005).
9. Прохоров А.М., Мурина Т.М. *Труды ИОФАН. Лазер на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната* (М.: Наука, 1989, с. 3–152).
10. Tsuboi T., Shimamura K. *J. Korean Phys. Soc.*, **52** (2), 455 (2008).
11. Tsuboi T., Shimamura K. *J. Korean Phys. Soc.*, **53** (2), 782 (2008).
12. Воронько Ю.К., Малов А.В., Нищев К.Н., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н. *Оптика и спектроскопия*, **102** (5), 788 (2007).
13. Малов А.В., Рябочкина П.А., Попов А.В., Большакова Е.В. *Квантовая электроника*, **40** (5), 377 (2010).
14. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Вишнякова М.А. и др. *Неорганические материалы*, **40** (5), 585 (2004).
15. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Попов А.В. и др. *Неорганические материалы*, **41** (8), 955 (2005).
16. 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** (4), 647 (2012).
17. Александров В.И., Вишнякова М.А., Войцицкий В.П., Ломонова Е.Е., Ногин М.А., Осико В.В., Смирнов В.А., Умысков А.Ф., Щербаков И.А. *Квантовая электроника*, **16** (12), 2421 (1989).
18. Борик М.А., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Кулебякин А.В., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Усламина М.А., Чабушкин А.Н. *Квантовая электроника*, **42** (7), 580 (2012).
19. Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Шукшин В.Е. *Квантовая электроника*, **36** (7), 601 (2006).