

Исследование оптических свойств кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}$, активированного ионами Ce^{3+} и Yb^{3+} при интенсивной лазерной накачке

© Е.Ю. Гордеев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, Р.Ю. Абдулсабиров, Л.С. Кораблева

Казанский государственный университет, Научно-исследовательская лаборатория магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники, 420008 Казань, Россия

E-mail: Egor.Gordeev@ksu.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2007 г.
В окончательной редакции 25 декабря 2007 г.)

Представлены результаты исследований оптических свойств кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$.

Кратко приводится технология выращивания и приготовления образцов. Описана техника, использованная при проведении спектроскопических исследований и исследований оптических свойств образцов при интенсивной лазерной накачке. Приводятся результаты исследований и их обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-02-16849).

PACS: 42.62.Fi, 78.40.-q, 81.10.-h

1. Введение

Перестраиваемые источники когерентного излучения УФ- и ВУФ-диапазонов востребованы в настоящее время в различных областях науки и техники: селективное возбуждение химических реакций, мониторинг окружающей среды и т.д. Поэтому поиск активных сред УФ- и ВУФ-диапазонов излучения является актуальной задачей.

В качестве лазерных переходов УФ- и ВУФ-диапазонов было предложено использовать межконфигурационные $4f^{n-1}5d-4f^n$ -переходы трехвалентных ионов редких земель, в частности ионы Ce^{3+} [1]. Однако в условиях интенсивного УФ-возбуждения в большинстве фторидных кристаллов, активированных ионами Ce^{3+} , наблюдается соляризация образцов, т.е. образование центров окраски (ЦО). Полосы поглощения ЦО часто перекрываются с полосой люминесценции активаторных ионов. В условиях интенсивного УФ-возбуждения это приводит к поглощению излучения люминесценции, что препятствует получению усиления на исследуемом образце. В работах [2,3] было показано, что процессами соляризации кристаллов можно управлять кристаллохимическим методом. Основная идея этого метода заключается в соактивации кристаллов другими редкоземельными ионами, которые в силу своих физико-химических свойств позволяют уменьшить потери в образце, обусловленные соляризацией. В настоящей работе в качестве ионов соактиваторов Се-активированного кристалла были выбраны ионы Yb^{3+} . Подробнее о роли ионов Yb^{3+} см. [4].

Проведенные к настоящему времени спектроскопические исследования образцов кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($[\text{Ce}^{3+}] \sim 0.1 \text{ at.}\%$, $[\text{Yb}^{3+}] \sim 0.2 \text{ at.}\%$) (NYF) показали, что данный кристалл является пер-

спективным для квантовой электроники как активная среда перестраиваемого лазера УФ-диапазона [5]. Это обуславливается широкой полосой поглощения, что предоставляет возможность выбора источника возбуждения, и широкой полосой люминесценции.

В настоящей работе представлены результаты исследований оптических свойств кристаллов NYF: $\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ в условиях интенсивной лазерной накачки.

2. Образцы и экспериментальная техника

2.1. Образцы. Выращивание образцов кристалла производилось методом Бриджмена в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере при избыточном давлении аргона. Для удаления влаги, сорбированной компонентами шихты, применялась предварительная сушка исходных реагентов непосредственно в камере ростовой печи при температуре до 300°C в течение нескольких часов. Активация кристаллов осуществлялась внесением рассчитанного количества фторидов с заданной концентрацией CeF_3 и YbF_3 , которая составляла для ионов Ce^{3+} — 0.03 at.%, для ионов Yb^{3+} — 0.16 at.%.

Из буль выращенных кристаллов были приготовлены образцы для исследований, которые представляли собой полированные с двух сторон диски диаметром 5 mm и толщиной $\sim 1 \text{ mm}$.

2.2. Техника для спектроскопических исследований. Регистрация спектров люминесценции и спектров поглощения осуществлялась при помощи спектрометра лабораторного изготовления, управляемого компьютером. В его состав входили монохроматор МДР-23 с шаговым двигателем и фотоэлектронный

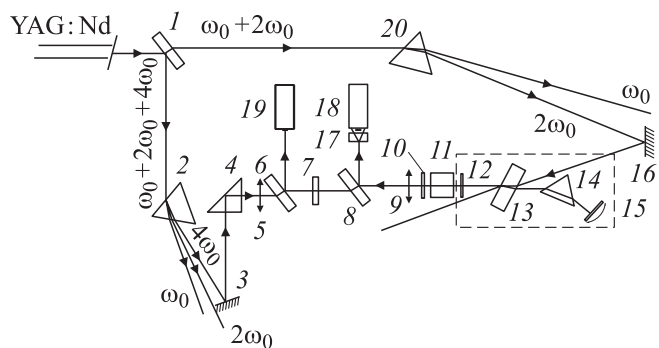


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для проведения исследований методом накачка-зондирование. 1 — 45° -дихроичное зеркало; 2, 20 — 60° -кварцевые призмы; 3 — зеркало с алюминиевым покрытием; 4 — 90° -кварцевая призма; 5, 9 — кварцевые линзы; 6, 8 — плоскопараллельные пластины; 7 — исследуемый образец; 10 — фильтр УФС-1; 11 — нелинейный кристалл, 12 — выходное зеркало лазера на красителе; 13 — кювета с красителем родамин № 160; 14 — 60° -призма; 15 — „глухое“ зеркало; 16 — зеркало с диэлектрическим покрытием; 17 — кювета с красителем; 18 — фотоэлемент Ф-16; 19 — фотоэлемент Ф-22.

умножитель ФЭУ-87. Для регистрации спектров поглощения в качестве источника УФ-излучения использовалась лампа ДВС-25. Для возбуждения люминесценции использовалось излучение четвертой гармоники импульсного лазера YAG:Nd (266 nm, 10 Hz, $\tau_{\text{imp}} = 15$ ns).

2.3. Техника для проведения экспериментов методом накачка-зондирование. Метод накачка-зондирование заключался в измерении пропускания зондирующего излучения образцов во время его интенсивной накачки. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве источника излучения накачки в наших экспериментах использовалось излучение четвертой гармоники импульсного лазера YAG:Nd (266 nm, 10 Hz, $\tau_{\text{imp}} = 15$ ns), а в качестве зондирования — излучение второй гармоники перестраиваемого лазера на красителе родамин-160 (301–323 nm, 10 Hz, $\tau_{\text{imp}} = 12$ ns), который возбуждался второй гармоникой (532 nm) того же лазера YAG:Nd. Регистрация падающего и прошедшего через образец зондирующего излучения проводилась при помощи цифрового осциллографа В-423, к которому были подключены электрические выходы фотоэлементов типа Ф-16 и Ф-22.

Излучение четвертой гармоники лазера YAG:Nd при помощи 45° -дихроичного зеркала 1 ответвлялось для организации канала накачки. При помощи призмы 2 осуществлялась дополнительная селекция излучения четвертой гармоники от остатков основной и второй гармоники лазера YAG:Nd. Излучение второй гармоники лазера YAG:Nd, оставшееся после преобразования в четвертую гармонику, ответвлялось для накачки перестраиваемого лазера на красителе. Удвоенная частота излучения лазера на красителе отфильтровывалась от основной гармоники с помощью фильтра 10. С помощью собирающих

кварцевых линз 5 и 9 осуществлялось пространственное совмещение излучения накачки и зондирования в образце. Плоскопараллельными пластинами 8 и 6 части падающего и прошедшего через образец зондирующего излучения отводились на фотоэлементы 18 и 19. Необходимая для эксперимента задержка между импульсами накачки и зондирования определялась разностью оптических путей этих импульсов (закладывалась при монтаже установки) и временем задержки для развития генерации в лазере на красителе. Суммарная задержка была фиксированной и составляла 5–6 ns.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Результаты спектроскопических исследований. Спектры поглощения и люминесценции образца кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ представлены на рис. 2. Оба спектра представляют собой широкие полосы. Спектр поглощения зарегистрирован в диапазоне от 220 до 310 nm. В области 252 и 292 nm наблюдаются два максимума.

Спектр люминесценции локализован в области от 270 до 350 nm с максимумом на 308 nm, на котором в области 292 nm наблюдается „плечо“. Из рисунка видно перекрывание (около 40 nm) полос поглощения и люминесценции, причем положение максимума длинноволновой полосы поглощения по длинам волн совпадает с положением „плеча“ люминесценции. Это может свидетельствовать о возможном перепоглощении люминесценции в данном кристалле.

Ширина контура люминесценции кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ по уровню 0.1 составляет 60 nm, что является привлекательным для создания на его основе перестраиваемого лазера. Для проверки этой возможности нами проводились исследования усилительных свойств этого кристалла.

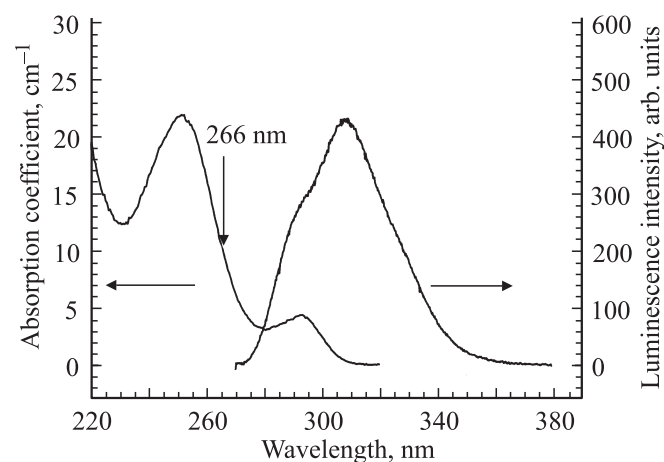


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции ионов Ce^{3+} в кристалле $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ($[\text{Ce}^{3+}] \sim 0.03$ at.%, $[\text{Yb}^{3+}] = 0.16$ at.%).

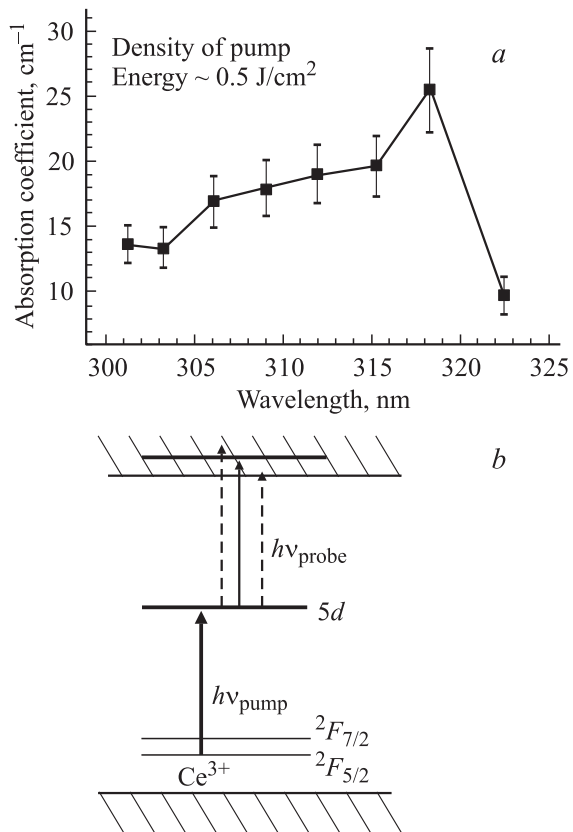


Рис. 3. а) Спектр наведенного накачкой поглощения образца кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, полученный при облучении четвертой гармоникой лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$ (266 nm) и перестройке длины волны зондирующего излучения. б) Схематическая диаграмма возможных переходов ионов Ce^{3+} в кристалле $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$, интерпретирующая этот спектр поглощения.

3.2. Результаты исследований образцов кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ методом накачка–зондирование. При исследовании кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ методом накачка–зондирование обнаружилось, что интенсивность зондирующего излучения с длиной волны 310 nm (соответствующей предполагаемому максимуму усиления), прошедшего сквозь образец, резко падала при включении накачки и восстанавливалась при ее выключении до исходного значения за время порядка 1.5 s. Такое поведение зависимости коэффициента пропускания образца при включении накачки можно объяснить процессами поглощения из возбужденного состояния (ПВС) и поглощением излучения зондирования короткоживущими ЦО, образование которых связано с процессами ПВС, с последующей релаксацией всех возбуждений при выключении накачки. Оба вида поглощения — ПВС и короткоживущими ЦО — в кристалле $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ имеют место. Однако определение долей этих поглощений в общем поглощении образца требует отдельных детальных исследований.

Для более подробного изучения поведения этого оптического свойства образца было проведено исследование поглощения, наведенного излучением накачки, в образцах кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при перестройке длины волны излучения зондирования, а также исследование зависимости коэффициента поглощения при различной плотности излучения накачки.

Экспериментальная зависимость коэффициента наведенного накачкой поглощения образца кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ в диапазоне от 301 до 323 nm при накачке четвертой гармоникой импульсного лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$ (266 nm, 10 Hz, $\tau_{\text{imp}} = 15$ ns) с плотностью энергии $\sim 0.5 \text{ J/cm}^2$ и ее графическая интерпретация представлены на рис. 3. Коэффициенты наведенного поглощения при различных длинах волн определялись из логарифма отношения интенсивностей зондирующего излучения, прошедшего сквозь образец при воздействии накачки и без этого воздействия, с последующей нормировкой на толщину образца с учетом знака. Из рис. 3, а видно возрастание зависимости коэффициента поглощения при возрастании длины волны зондирования, что, по-видимому, связано с увеличением эффективности ПВС при уменьшении энергии кванта накачки и соответственно с более точным совпадением кванта энергии зондирования с энергетическим зазором между возбужденным и следующим за ним состоянием, как это показано на схематической диаграмме, приведенной на рис. 3, б.

Экспериментальная зависимость коэффициентов поглощения образца кристалла $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ на длине волны 310 nm от плотности энергии накачки представлена на рис. 4. Как видно из рисунка, на начальном участке наблюдается резкое возрастание зависимости коэффициента поглощения образца, которое замедляется при увеличении плотности накачки. Поведение зависимости, представленной на рис. 4, можно объяснить насыщением поглощения из основного состояния, связанного с задержкой электронов на ловушках (ЦО), в которые они

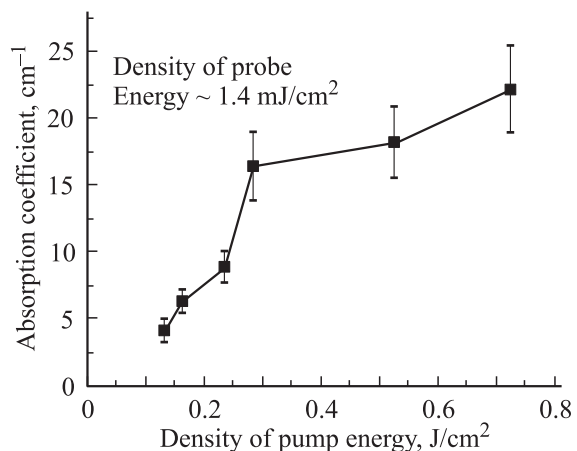


Рис. 4. Зависимость коэффициента наведенного поглощения в образце кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ от плотности энергии накачки на длине волны 310 nm.

попадают в результате процессов ПВС и время жизни которых по крайней мере больше времени задержки излучения зондирования (5 ns).

4. Заключение

Методом лазерной спектроскопии установлено, что в области полос люминесценции ионов Ce^{3+} в кристалле $\text{NYF}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при включении излучения накачки наблюдается наведенное поглощение. При подробном исследовании этого явления впервые были зарегистрированы спектр поглощения образца кристалла, наведенный интенсивным излучением накачки, и зависимость этого поглощения от плотности энергии накачки. Полученные зависимости демонстрируют непригодность кристалла $\text{Na}_4\text{Y}_6\text{F}_{22}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ для применения в качестве активной среды УФ-диапазона спектра.

Список литературы

- [1] K.H. Yamg, J.A. De Luca. Appl. Phys. Lett. **31**, 594 (1977).
- [2] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov, A.S. Nizamutdinov, M.S. Zhuchkov. SPIE Proc. of Int. XI Feofilov Symp. **17**, 119 (2001).
- [3] V.V. Semashko, B.M. Galyautdonov, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, A.K. Naumov, S.L. Korableva. Proc of Int. Conf. on LASERS. Albuquerque, N. Mex. (2000). P. 668.
- [4] M. Laroche, S. Girard, R. Mancorge, M. Bettinelli, R. Abdulsabirov, V. Semashko. Opt. Mater. **22**, 147 (2003).
- [5] Е.Ю. Гордеев, А.К. Наумов, В.В. Семашко, Р.Ю. Абдулсабиров, С.Л. КорABLEVA, А.С. Низамутдинов. Сб. ст. VIII Междунар. науч. молодеж. шк. „Когерентная оптика и оптическая спектроскопия“/ Под ред. М.Х. Салахова, В.В. Самарцева. Казань (2004). С. 370.