

СИНТЕЗ И СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ YVO_4 , АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Yb^{3+} .

Воронько Ю.К., Кочурихин В.В., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Шукшин В.Е.

Научный центр лазерных материалов и технологий ИОФАН, г. Москва

Поступила в редакцию

Аннотация.

Изучены спектры поглощения и люминесценции ионов Yb^{3+} в кристаллах ванадата иттрия YVO_4 , а также кинетика затухания люминесценции уровня $^2F_{5/2}$ иона Yb^{3+} . Методом Фухтбауэра-Ладенбурга рассчитано сечение люминесценции перехода $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} в данном кристалле. Получено значение радиационного времени жизни Yb^{3+} в YVO_4 .

Введение.

Кристаллы ванадатов редкоземельных элементов обладают необходимыми свойствами для их использования в качестве лазерных сред, поэтому интерес к ним возник достаточно давно. Впервые монокристаллы ортованадата иттрия были получены более тридцати лет назад [1]. Было показано, что, например, кристаллы $YVO_4: Nd^{3+}$ обладают высоким по сравнению с другими кристаллическими матрицами сечением излучения. Но наличие лазерных сред с лучшими термомеханическими свойствами (в частности, YAG) и технологические проблемы получения кристаллов лазерного

качества в промышленных объемах сильно ограничивали применение YVO_4 . Проблемы выращивания были связаны, в основном, с нарушением валентности ванадия при вхождении в матрицу YVO_4 . По причине указанных недостатков, спектроскопические свойства ванадата иттрия, активированного разными редкоземельными ионами, в научной литературе исследованы недостаточно. В монографии Каминского [2] упоминаются кристаллы YVO_4 , активированные ионами редкоземельных элементов Nd^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} , Ho^{3+} .

В работе [3] проведены спектроскопические исследования кристалла $YVO_4 - 5\% Tm^{3+}$. Получены значения сечений поглощения и люминесценции, рассчитано значение сечения усиления для перехода $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ иона Tm^{3+} . Измерено радиационное время жизни уровня 3F_4 иона Tm^{3+} . При накачке непрерывным лазером на сапфире с титаном получено лазерное излучение на переходе $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ иона Tm^{3+} .

При этом КПД достигал 48 %.

Недостаток внимания сменился повышенным интересом к кристаллам YVO_4 с появлением диодной накачки, поскольку термомеханические свойства кристаллов при ее использовании не столь критичны, как при ламповой накачке. Кроме того, в настоящее время технология выращивания кристаллов значительно усовершенствована по сравнению с шестидесятью годами прошлого века, так что, например, кристаллы $YVO_4: Nd^{3+}$ лазерного качества сейчас можно получать даже не одним, а несколькими методами, включая метод Чохральского [4].

В работах [5,6] проведены спектроскопические исследования кристаллов $YVO_4: Er^{3+}$, $YVO_4: Tm^{3+}$, $YVO_4: Ho^{3+}$. Были исследованы поглощение, люминесценция, кинетики затухания люминесценции. Методом соответствия были рассчитаны сечения излучения переходов $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} , $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ иона Ho^{3+} , $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ иона Tm^{3+} . В результате сделаны выводы о возможности использования кристаллов $YVO_4: Tm^{3+}$ и $YVO_4: Ho^{3+}$ для получения лазерного излучения в области около 2 мкм.

В ряде работ [7,8] исследована спектроскопия кристаллов YVO_4 , активированных Er^{3+} , Tm^{3+} , и соактивированных Yb^{3+} . При этом ион Yb^{3+} рассматривается как сенсibilизатор. В [7] проведено сравнение кристаллов

$YVO_4: Tm^{3+}$ 5% и $YVO_4: Tm^{3+}$ 4%: Yb^{3+} 2%. На основе теории Джадда-Офельта получены значения феноменологических параметров сил осциллятора Ω_2 , Ω_4 , Ω_6 . В результате сделан вывод о том, что кристалл, соактивированный Yb^{3+} , обладает преимуществами по сравнению с «чистым» $YVO_4: Tm^{3+}$, т.к. поглощение несоактивированного кристалла в доступной спектральной области накачки невелико, а добавка Yb^{3+} устраняет этот недостаток. В [8] авторы рассматривают три кристалла - $YVO_4: Er^{3+}$ 0,5%, $YVO_4: Er^{3+}$ 1% и $YVO_4: Er^{3+}$ 1%: Yb^{3+} 2%. На всех этих кристаллах было получено лазерное излучение в непрерывном режиме работы при комнатной температуре. При этом удалось добиться дискретной перестройки длины волны излучения в области 1531 – 1604 нм. Максимальный КПД составил 19%. Лучшие результаты были достигнуты на кристалле, соактивированном Yb^{3+} .

За последние годы появилось значительное число работ, например - [9-10], посвященных лазерам на $YVO_4: Nd^{3+}$ с полупроводниковой накачкой. Так, авторы [10] добились получения средней мощности 16 Вт при работе в режиме модуляции добротности, при этом КПД достигал 54%. Вообще, кристалл $YVO_4: Nd^{3+}$ на сегодняшний день является одной из наиболее эффективных лазерных сред в

твердотельных лазерах с диодной накачкой [11].

С широким распространением диодной накачки все больший интерес в качестве активатора привлекает ион Yb^{3+} , который имеет ряд преимуществ перед широко используемым Nd^{3+} : отсутствие, благодаря весьма простой (всего два уровня) схеме электронных состояний таких отрицательных эффектов, как поглощение из возбужденного состояния, ап-конверсия, кросс-релаксация, снижающих эффективность лазерной среды. Кроме того, при введении активатора в кристаллическую матрицу YVO_4 ион Yb^{3+} предпочтительнее Nd^{3+} , поскольку его ионный радиус ближе к радиусу иона Y^{3+} , который замещается активатором. И, наконец, полоса поглощения иона Yb^{3+} находится в спектральном интервале 940-980 нм, т.е. для возбуждения могут быть использованы лазерные диоды, для которых отработана наилучшая к настоящему времени технология.

Режим работы лазеров на Yb^{3+} можно рассматривать как квазитрехуровневый (с участием штарковских подуровней). Это приводит к минимальному стоксовому сдвигу частоты генерации по отношению к частоте накачки и, как следствие, к минимальному выделению тепла в активном элементе лазера, чем нивелируется сравнительно невысокая

теплопроводность кристалла YVO_4 . Это дает возможность создавать лазеры большой средней мощности с компактными системами охлаждения и хорошими характеристиками качества выходного луча. В научной литературе нет сведений о спектроскопии кристалла $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$.

Выращивание кристаллов. Объекты исследования.

Кристаллы $\text{YVO}_4:\text{Yb}$ были выращены методом Степанова. Ванадат иттрия отличается высокой ростовой нестабильностью, что значительно затрудняет получение качественных кристаллов постоянного сечения методом Чохральского. В то же время использование техники профилированного роста позволяет получить качественный кристалл YVO_4 заданного сечения. Более того, этот метод позволяет выращивать несколько монокристаллических стержней одновременно. В настоящей работе одновременно выращивалось 4 монокристаллических стержня квадратного сечения со стороной 3 мм. Более подробно техника одновременного выращивания этих кристаллов описана в [12]. Выращивание проводилось в атмосфере Ar с добавлением 1 ат% O_2 . Скорость вытягивания составляла 1,5 мм/ч. Концентрация Yb^{3+} в кристалле составила 10 ат% ($1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$).

Выращенные кристаллы были отожжены на воздухе при температуре 1300 С. Для спектроскопических исследований были использованы два наиболее качественных из четырех выращенных стержней.

Спектроскопические исследования.

Нами был проведен цикл спектроскопических исследований иона Yb^{3+} в YVO_4 : зарегистрированы спектры поглощения, люминесценции, измерены кинетики затухания люминесценции для определения времени жизни возбужденного состояния. Кристалл YVO_4 (пространственная группа D_{4h}^{19} , симметрия положения катиона D_{2d}) – анизотропный (одноосный), поэтому измерения проводились при разных поляризациях возбуждающего света, и варьировалась геометрия съемки. Для возбуждения люминесценции использовались лазерные диоды с перестраиваемой длиной волны (около 988 нм и около 965 нм). Измерения проводились на двойном монохроматоре СДЛ-1 с набором штатных поляризаторов и светофильтров. Сигнал регистрировался охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-83 и оцифровывался осциллографом С 9-8.

Были исследованы образцы кристаллов YVO_4 с концентрацией Yb^{3+} 10 ат%, ориентированные так, что ось «с» лежала в плоскости исследуемых пластинок. Излучение регистрировалось при нормальном падении на плоскости

пластины в двух поляризациях ($E \parallel c$ и $E \perp c$). Спектр поглощения образца YVO_4 : Yb^{3+} 10 ат % представлен на рис.1.

Спектры поглощения $\text{YVO}:\text{Yb}10$ ат% в двух поляризациях

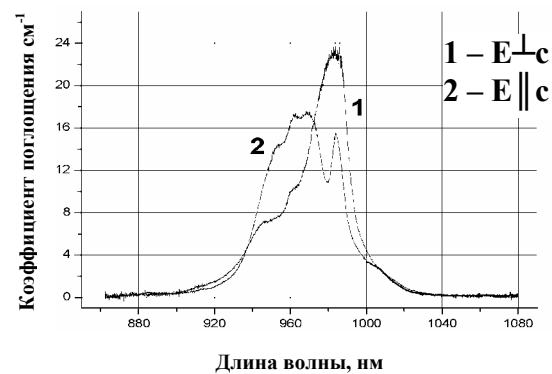


Рис.1

Видно заметное различие в спектрах для поляризаций $E \parallel c$ и $E \perp c$. Подобные различия наблюдались и в других классах одноосных кристаллов, например, вольфраматах KGW и KYW [13,14], активированных Yb^{3+} . Спектр поглощения состоит из широких полос поглощения, длинноволновый максимум поглощения находится на длине волны 982 нм. Следует отметить очень высокий, по сравнению с другими классами кристаллов, коэффициент поглощения, который в зависимости от поляризации может достигать 17-23 cm^{-1} в пике поглощения, при полуширине спектра перехода 57 нм и 26 нм соответственно. Такая полуширина спектра значительно превосходит полуширину спектра кристалла YAG: Yb^{3+} (11 нм).

Спектры люминесценции так же, как и поглощения, различаются в зависимости от поляризации и имеют вид очень

широких полос. Спектры люминесценции образца $YVO_4: Yb^{3+} 10at\%$ в разных поляризациях представлены на рис.2 (а,б).

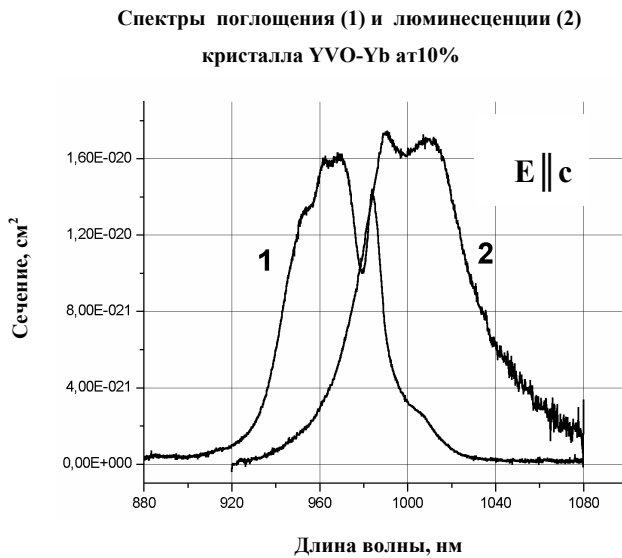


Рис.2а

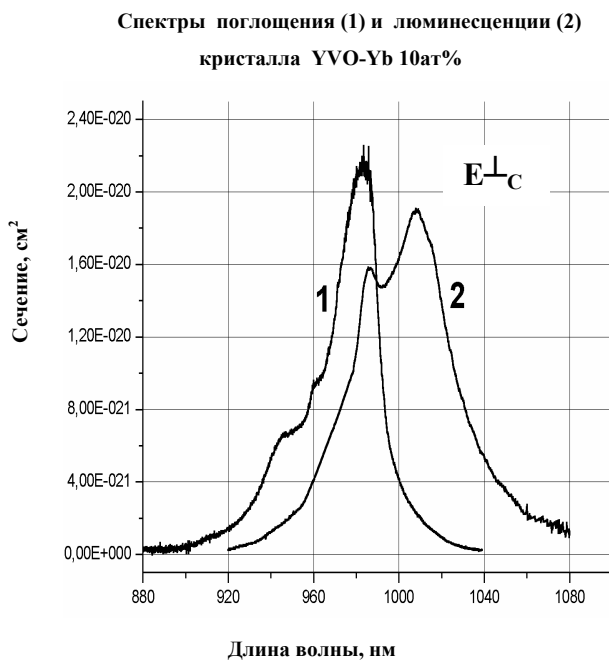


Рис. 2б

Возбуждение проводилось полупроводниковым диодом с $\lambda=965$ нм. Чтобы минимизировать влияние эффекта перепоглощения при регистрации люминесценции, была использована геометрия регистрации люминесценции под углом, близким к 0^0 относительно

возбуждающего излучения. Сечение люминесценции рассчитывалось по формуле Фухтбауэра - Ладенбурга:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi c n^2} * \frac{1}{\tau_R} * \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda},$$

где τ_R – радиационное время жизни, n – показатель преломления среды, λ – длина волны, I – интенсивность, c – скорость света. Максимум люминесценции находится на длине волны 1,01 мкм. Методом Фухтбауэра-Ладенбурга было оценено значение сечения люминесценции в максимуме σ_{em} ($\lambda=1,01$ мкм) = $(1,75 - 1,9) * 10^{-20}$ cm^2 , в зависимости от поляризации.

Для этих вычислений необходимо знать радиационное время жизни. Для его определения нами были изучены кинетики затухания люминесценции имеющих образцов монокристаллов. Наблюдаемое в эксперименте с объемными образцами время жизни уровня $^2F_{5/2}$ составило 0,85 мс. Так как концентрация активатора велика, время жизни может быть сильно «затянута» за счет перепоглощения. Эффект перепоглощения играет достаточно важную роль и может очень существенно влиять на результаты экспериментов. Так, в работах [14,15] время жизни иона Yb^{3+} в вольфрамите KYW с малой (0,5 at%) концентрацией активатора

оценено в 300-354 мкс в зависимости от толщины образца, т.е. разница в результатах достигает 15-17 %.

Для уменьшения эффекта перепоглощения и исключения полного внутреннего отражения обычно применяется метод измерения времени жизни на мелких частицах образца, взвешенных в жидкости с показателем преломления, близким к таковому для исследуемого кристалла. Таким методом измерялось τ_{rad} в кристалле KYbW [16]. Дроблением имеющихся кристаллов мы получили мелкодисперсные порошки YVO₄. Полученные порошки были помещены в жидкость с показателем преломления, близким по значению к показателю преломления YVO₄ и измерена кинетика затухания люминесценции Yb³⁺ на порошках. Излучение регистрировалось на длине волны $\lambda=983$ нм при возбуждении $\lambda_{\text{возб}}=961$ нм. Кинетики хорошо описываются экспоненциальными функциями. Для исследованных образцов время жизни оказалось близким к 255 мкс, что, по-видимому, является истинным значением радиационного времени жизни. Кинетика затухания люминесценции приведена на рис.3.

Удобной характеристикой лазерной среды, работающей по

квазитрехуровневой схеме, является величина σ_g (сечение усиления), она рассчитывается по формуле [17,18]:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta\sigma_e(\lambda) - (1 - \beta)\sigma_a(\lambda),$$

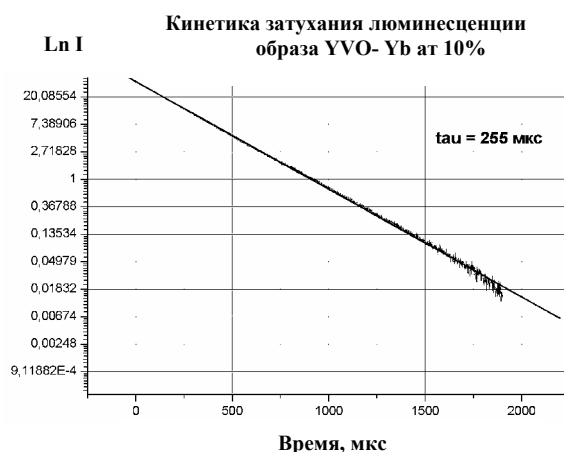
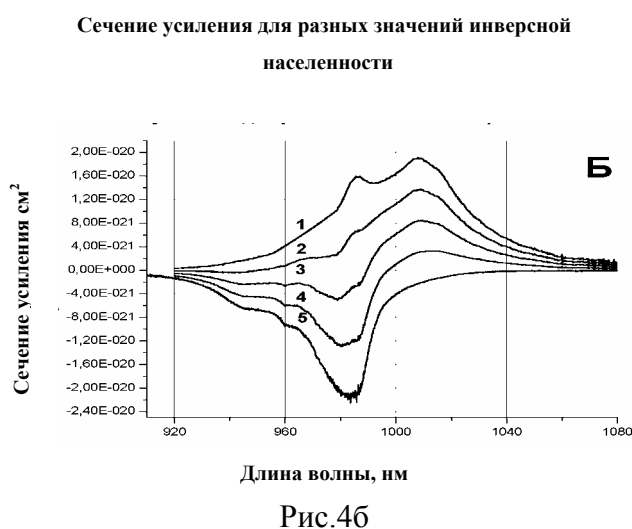
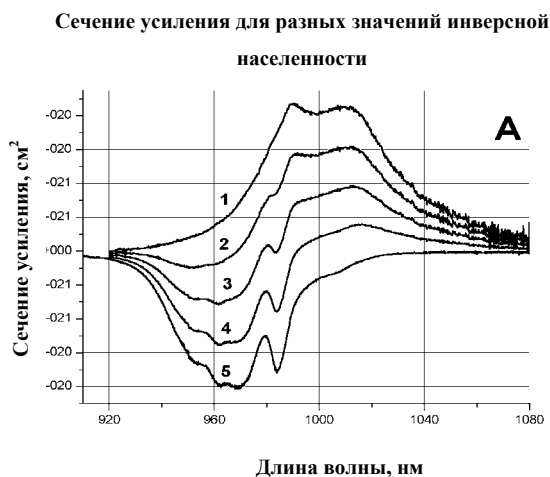


Рис.3

где σ_e – сечение люминесценции на выбранной длине волны, σ_a – сечение поглощения на той же длине волны, $\beta = \frac{N_e}{N_e + N_f}$ - отношение населенности верхнего уровня (N_e) к полному числу частиц (N_e+N_f). Таким образом, мы сразу получаем при заданном значении инверсной заселенности β как область возможной перестройки длины волны генерации, так и значение сечения усиления на выбранной длине волны.

На рис.4 (а, б) представлены значения σ_g для исследуемых кристаллов в различных поляризациях.



Выводы.

Полученное нами относительно низкое для иона Yb^{3+} значение радиационного времени жизни в кристалле $\text{YVO}_4: \text{Yb}^{3+}$ 10ат% ($\tau_{\text{рад}}=255$ мкс) указывает на большую разрешенность перехода $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ в этом кристалле в сравнении с другими лазерными кристаллами. Подобное значение времени жизни даже меньше, чем наблюдается в других классах кристаллов, например, у вольфрамитов KGW и KYW, гранатов и др.

Значение сечения люминесценции в пике достигает $1,9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, что несколько меньше, чем в для кристалле YAG: Yb^{3+} ($\sigma_e=2,2 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$), однако оно слабо отличается от пикового в большом спектральном диапазоне, благодаря большой ширине спектральной линии, и высокому интегральному сечению.

Еще одним положительным результатом уширения линий Yb^{3+} в кристалле YVO_4 является широкий и гладкий контур усиления в области 1,0-1,06 мкм, что позволит осуществить перестройку длины волны лазерного излучения внутри контура или получать импульсы субпикосекундной длительности в режиме синхронизации мод.

На данный момент изготовлены лазерные элементы, на которых планируется получение генерации.

Литература.

1. J. J. Rubin and L.G. Van Uitert, **“Growth of Large Yttrium Vanadate Single Crystals for Optical Maser Studies”** // Journal of Applied Physics 1966, v. 37, p. 2920-2921
2. А.А. Каминский, Б.М. Антипенко **«Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров»** // М., «Наука», 1989, 270 с.
3. K. Ohta, H. Saito, M. Obara et al. **‘Characterization of a longitudinally pumped CW, room-temperature operation of Tm³⁺:YVO₄ laser’** // Journal of Applied Physics, vol. 32, No 4, 1993, pp 1651-1657.
4. M.G. Hur, W.S. Yang, S.J. Suh et al. **“Optical properties of EFG grown Nd:YVO₄ single crystals dependent on Nd concentration”** // Journal of Crystal Growth, 2002, v. 237-239, pp. 745-748.
5. S. Golab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik et al. **“Optical properties of YVO₄ crystals singly doped with Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺”** // Journal of Alloys and Compounds, 2002, N 341, pp 165-169.
6. S. Golab, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik et al. **“Spectroscopy of YVO:Ho³⁺ crystal”** // Applied Physics B, vol.74, 2002, pp.237-241.
7. L. Zhang, G. Wang, S. Lin. **“Synthesis, growth and spectral properties of Tm³⁺/Yb³⁺-codoped YVO₄ crystal”** // Journal of Crystal Growth, 2002, v. 241, pp. 325-329.
8. L. Sokolska, E. Heumann, S. Kuck et al. **“Laser oscillation of Er³⁺:YVO₄ and Er³⁺, Yb³⁺:YVO₄ crystals in the spectral range around 1,6 μm”** // Applied Physics B, 2000, vol.71, pp.893-896.
9. P. Li, Q. Wang, X. Zhang et al. **“Analysis of a diode-pumped Nd:YVO₄ laser passively Q-switched with GaAs”** // Optics and laser technology, 2001, vol. 33, pp. 383-387.
10. J.H. Garcia-Lopez, V. Aboites, A.V. Kir'yanov et al. **“High repetition rate Q-switching of high power Nd:YVO₄ slab laser”** // Optics communications, 2003, vol. 218, pp. 155-160.
11. H. Zhang, L. Zhu, C. Wang et al. **“Growth, morphology and laser performance of Nd: YVO₄ Crystal”**// Journal of Crystal Growth, 1999, v.200, pp.199-203.
12. V.V. Kochurikhin, A.E. Borisova, M.A. Ivanov et al. **“Edge-defined film-fed growth of Yb:YVO₄ single crystals: approaches to produce a few crystals simultaneously”**// Journal of Ceramic Processing Research, 2003, v.4, No.3, pp.1-3
13. Brenier A., Metrat G., Muhlstein N. et al. **Growth by the top nucleated floating crystal method and spectroscopic properties of Yb³⁺-doped KGd(WO₄)₂.** // Opt. Mat. 2001. №16. C.189-192.
14. Metrat G., Boudelle M., Muhlstein N. et al. **Nucleation, morphology and spectroscopic properties of Yb³⁺-doped KY(WO₄)₂ crystals growth by the top nucleated floating crystal method.** // Journal of Crystal Growth, 1999. №197. C.883-888.
15. Demidovich A.A., Kuzmin A.N., Ryabtsev G.I. et al. **Influence of Yb concentration on Yb: KYW laser properties.**// Journal of alloys and compounds, 2000, №300-301.P.238-241.
16. Klopp P., Griebner U, Petrov V. et al. **“Laser operation of the new stoichiometric crystal KYb(WO₄)₂”** // Applied Physics B, 2002, v. 74. pp. 185-189
17. Haume R., Haumesser P. H, Viana B. et al. **“Spectroscopic properties and laser performances of Yb³⁺:Y₂SiO₅, a new infrared laser material.”** // ASSL, 2000, v 34. pp. 469-474.
18. Obaton A.F., Parent C, Flem G. et al. **“Yb³⁺-Er³⁺-codoped LaLiP₄O₁₂ glass: a new eye-safe laser at 1535 nm.”**// Journal of Alloys and Compounds. 2000, v. 300-301. pp.123-130.