

Лазерный кристалл 25 % Eu : KGd(WO₄)₂ – спектроскопия и генерация на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄

С.Н.Багаев, В.И.Дашкевич, В.А.Орлович, С.М.Ватник, А.А.Павлюк, А.М.Юркин

Модифицированным методом Чохральского выращен кристалл 25% Eu³⁺ : KGd(WO₄)₂ и исследованы его спектрально-генерационные свойства. С использованием этого кристалла впервые, насколько нам известно, осуществлена генерация стимулированного излучения на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄ иона Eu³⁺. Лазер работал при комнатной температуре на длине волны ~ 703 нм при накачке в полосу поглощения ⁷F₀ → ⁵D₁ иона европия излучением второй гармоники Nd : KGW-лазера с модулированной добротностью (λ_{рмп} = 533.6 нм). При длине активного элемента 9.4 мм энергия свободной генерации достигала 244 мкДж, а оптический КПД лазера составлял 1.5 %.

Ключевые слова: лазерный кристалл Eu³⁺ : KGd(WO₄)₂, оптическая накачка в полосу ⁷F₀ → ⁵D₁, генерация на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄.

1. Введение

Стимулированное излучение при использовании редкоземельных ионов Eu³⁺ в качестве активатора впервые получено в 1963 г. в лазерах на основе диэлектрического кристалла Eu³⁺ : Y₂O₃ [1] и жидкого хелата бензоилацетонат европия [2]. Лазерная генерация была осуществлена при низких температурах на наиболее интенсивном переходе ⁵D₀ → ⁷F₂ вблизи длины волны 610 нм. В дальнейшем ионами Eu³⁺ был активирован ряд жидких, диэлектрических твердотельных [3] и полупроводниковых [4] матриц. Синтез материалов с примесью ионов Eu³⁺ проводился с целью создания эффективных лазерных сред и фосфоресцирующих веществ для дисплеев [5]. Линии поглощения и испускания иона Eu³⁺ обусловлены электронными переходами внутри оболочки 4f⁶. В схеме энергетических уровней Eu³⁺ существуют уровни, переходы между которыми способны обеспечить вынужденное излучение в видимой области спектра, например при переходе с низшего возбужденного уровня ⁵D₀ на основной уровень ⁷F_j (j = 0 – 4). Поскольку оболочка 4f⁶ иона Eu³⁺ в значительной степени экранирована от воздействия внешних электрических полей, включая внутрикристаллическое поле, длина волны перехода от матрицы к матрице изменяется достаточно слабо. При этом переход ⁵D₀ → ⁷F₂ является наиболее интенсивным и традиционно используется для получения стимулированного излучения.

Среди известных к настоящему времени твердотельных матриц особо выделяется кристалл калий-гадолиниевый вольфрамат KGd(WO₄)₂ (в дальнейшем КГВ). Радиус иона Gd³⁺ близок к радиусам других редкоземельных ионов. В силу этого для КГВ возможен высокий уровень активации различными ионами лантаноидов, что делает данный кристалл перспективным для создания лазерных элементов и люминесцирующих материалов [6]. Кроме того, в кристалле КГВ ярко выражен эффект вынужденного комбинационного рассеяния, а лазерное излучение активированного КГВ в силу моноклинной структуры кристалла является линейно поляризованным [7]. Указанные обстоятельства позволяют создавать на основе активированных КГВ твердотельные лазеры, обеспечивающие ВКР-самопреобразование изначально генерируемого излучения, т. е. лазеры, излучающие на новой смещенной длине волны [8, 9]. К настоящему времени КГВ, активированный ионами Eu³⁺, и его модификация Eu³⁺ : KGd(WO₄)_{2-y}(MO₄)_y представлены в виде люминесцирующего материала, излучающего под действием УФ накачки в красной области спектра на переходе ⁵D₀ → ⁷F₂ (λ_{эм} ~ 614 нм) [10]. Создан также нанокристаллитный Eu³⁺ : КГВ и исследованы его люминесцентные и вибронные свойства [11, 12].

В настоящей работе сообщается о синтезе лазерного кристалла 25 % Eu³⁺ : КГВ. Приведены результаты исследования его люминесцентных свойств, а также впервые, насколько нам известно, продемонстрирована возможность генерации стимулированного излучения при комнатной температуре на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄ иона Eu³⁺ с длиной волны ~ 703 нм.

2. Эксперимент

Кристалл 25 % Eu³⁺ : КГВ был выращен модифицированным методом Чохральского из расплава K₂W₂O₇ в условиях низкого температурного градиента (~ 1 К/см) [13]. Для роста кристалла (ориентация [010]) был использован цилиндрический платиновый тигель диаметром 70 мм и высотой 120 мм, скорость роста находилась в

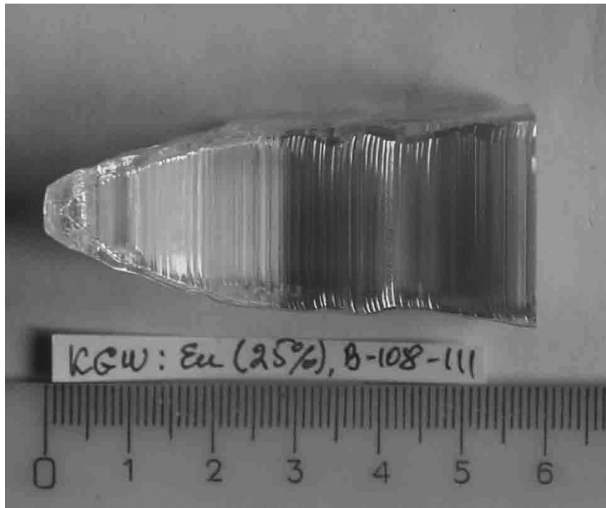
С.Н.Багаев, С.М.Ватник. Институт лазерной физики СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13/3; e-mail: багаев@laser.nsc.ru, vatnik@laser.nsc.ru

В.И.Дашкевич, В.А.Орлович. Институт физики им. Б.И.Степанова НАНБ, Белоруссия, 220072 Минск, просп. Независимости, 68; e-mail: v.dashkevich@dragon.bas-net.by

А.А.Павлюк. Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3; e-mail: pavlyuk@niic.nsc.ru

А.М.Юркин. Институт геологии и минералогии им. С.В.Соболева СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 3

Поступила в редакцию 20 ноября 2010 г.

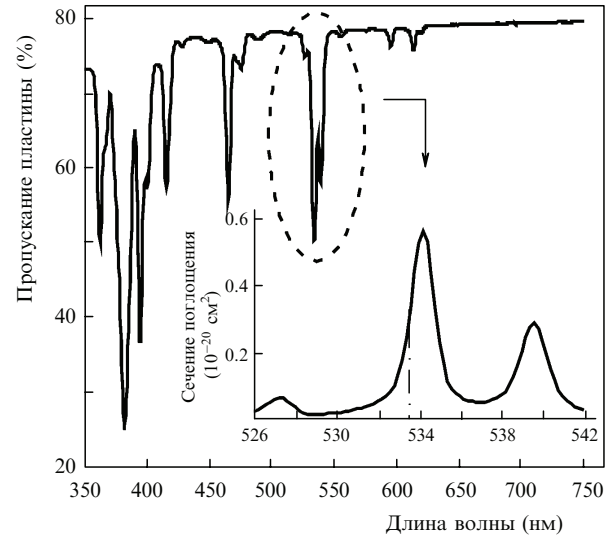
Рис.1. Внешний вид кристаллической були 25%Eu³⁺:КГВ.

пределах 0.1–0.2 мм/ч. Фотография выращенной були показана на рис. 1. Из були были вырезаны две пластины толщиной 1.9 и 9.4 мм для спектроскопических исследований и генерационных испытаний соответственно. Нормаль к полированным плоскостям пластин отвечает направлению [010] (*b*-срез). На рабочие стороны пластины толщиной 9.4 мм были нанесены диэлектрические покрытия. Одно из покрытий представляло собой зеркало с высоким коэффициентом отражения ($R > 99.8\%$) в области 650–750 нм и высоким коэффициентом пропускания ($T > 95\%$) на длине волны накачки. Второе покрытие являлось просветляющим в широком диапазоне длин волн, включающем в себя спектральную полосу перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ ($R < 0.2\%$ для $\lambda = 700$ нм).

Поляризационные спектры поглощения в видимом и ближнем ИК диапазонах измерялись спектрофотометром UV 3101 PC (Shimadzu) с использованием призмы Глана – Томпсона, которая была установлена в одном из плеч оптической схемы. Спектры люминесценции и генерации регистрировались в стандартной геометрии с помощью компьютеризированного спектрометра SL40-2-3648USB (SOLAR TII, Белоруссия). Кинетика люминесценции на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ исследовалась с использованием «быстрого» германиевого pin-фотодиода и осциллографа Tektronix 3052 В. Регистрировалось излучение, прошедшее через соответствующий интерференционный фильтр ($\lambda_{\max} = 706.5$ нм, $\Delta\lambda_{0.5} = 28$ нм и $\Delta\lambda_{0.1} = 62.5$ нм). При проведении спектроскопических исследований и генерационных испытаний кристалл 25%Eu³⁺:КГВ возбуждался импульсами второй гармоники Nd:КГВ-лазера с модулированной добротностью. Параметры импульса накачки: длина волны $\lambda_{\text{pump}} = 533.6$ нм, длительность $\Delta t \approx 10$ нс, энергия $E_{\text{pump}} = 1 - 16.3$ мДж (контролировалась с помощью пироэлектрического измерителя Ophir PE50-BB). Энергия излучения 25%Eu³⁺:КГВ-лазера измерялась регистратором PE9-SH.

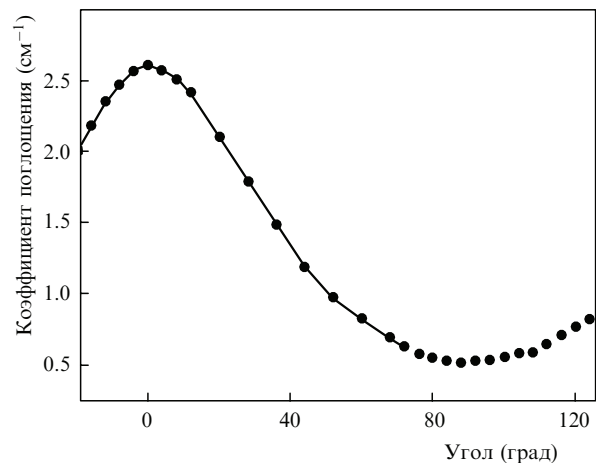
3. Результаты и их обсуждение

На рис.2 представлен фрагмент обзорного спектра пропускания кристалла 25%Eu³⁺:КГВ. Падающее на пластинку излучение линейно поляризовано по оси N_m оптической индикатрисы кристалла (ниже будет показано, что данное направление поляризации соответствует

Рис.2. Фрагмент обзорного спектра пропускания пластинки 25%Eu³⁺:КГВ толщиной 1.9 мм; на вставке – зависимость поперечного сечения поглощения перехода ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ от длины волны, штрих-пунктирная линия соответствует длине волны излучения накачки.

максимальному поглощению образца). Видно, что кристалл имеет ряд сравнительно узких полос поглощения в видимой области спектра. Достаточно интенсивной является полоса, соответствующая переходу ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Зависимость поперечного сечения поглощения данного перехода от длины волны показана на вставке рис.2. Максимальное поглощение имеет место при $\lambda = 534.2$ нм, ширина наиболее интенсивной линии перехода составляет ~ 1.5 нм. Можно видеть (штрих-пунктирная линия), что для накачки кристалла достаточно хорошо подходит излучение второй гармоники Nd³⁺:КГВ-лазера с длиной волны 533.6 нм.

На рис.3 показана поляризационная анизотропия поглощения кристалла 25%Eu³⁺:КГВ на указанной длине волны. Кристалл вращается вокруг оси N_p , совпадающей с направлением распространения пучка накачки. Вследствие низкой симметрии моноклинного кристалла КГВ коэффициент поглощения достигает максимального значения (2.6 см^{-1}), когда электрический вектор поля накач-

Рис.3. Зависимость коэффициента поглощения кристалла 25%Eu³⁺:КГВ на $\lambda = 533.6$ нм от угла между электрическим вектором поля падающего света E и осью N_m оптической индикатрисы кристалла, вращаемого вокруг оси N_p .

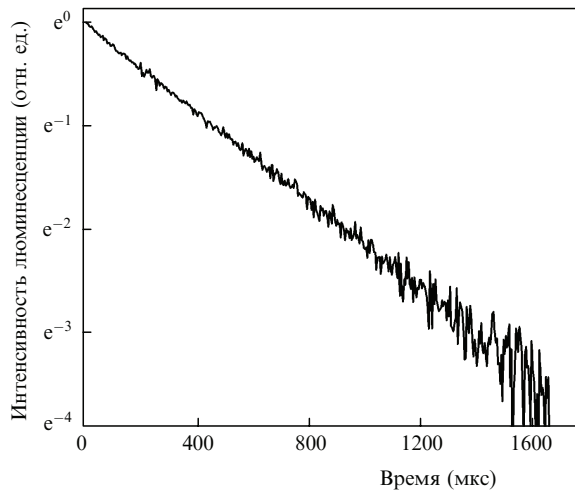


Рис.4. Кинетика люминесценции на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄ при комнатной температуре.

ки E направлен вдоль оси N_m , и становится минимальным (0.5 см^{-1}) в случае $E||N_g$. Учитывая поляризационную анизотропию поглощения кристалла 25 %Eu³⁺:КГВ, все последующие эксперименты выполнялись при его ориентации, соответствующей максимальному поглощению накачки, при этом излучение накачки распространялось вдоль оси N_p .

Рисунок 4 демонстрирует кинетику затухания люминесценции на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄ при комнатной температуре. Осциллограмма получена в режиме усреднения 32 реализаций. Видно, что затухание происходит по экспоненциальному закону в динамическом диапазоне 10^3 , постоянная затухания составляет ~ 463 мкс.

В лазерных экспериментах линейный резонатор лазера формировался выходным вогнутым сферическим зеркалом и плоской поверхностью кристалла с высокоотражающим в области 700 нм покрытием, длина резонатора не превышала 15 мм. Оптическая ось резонатора совпала с осью N_p . Кристалл находился в естественной воздушной среде при комнатной температуре. Лазер возбуждался со стороны плоского зеркала резонатора, при этом излучение продольной накачки фокусировалось перед кристаллом с помощью линзы с фокусным расстоянием 60 мм. Диаметр пучка накачки на входе в кристалл составлял 0.87 мм (измерение диаметра проведено методом острого движущегося края). Характеристики лазера исследованы при коэффициентах отражения выходного зеркала 97.8 % и 99.4 %, при этом радиусы кривизны выходного зеркала составляли соответственно 50 и 100 мм.

В режиме свободной генерации 25 %Eu³⁺:КГВ-лазер с рабочим переходом ⁵D₀ → ⁷F₄ излучал на длине волны 702.8 нм (рис.5,а, кривая 1). Выходное излучение было линейно поляризованным по оси N_m . На рис.5,а показан также спектр естественной люминесценции на переходе ⁵D₀ → ⁷F₄ (кривая 2). Приведенные на рис.5,б, в поляризационные спектры люминесценции показывают, что излучение коротковолновой области данного перехода является наиболее интенсивным и именно эта область обеспечивает генерацию стимулированного излучения, поляризованного по оси N_m .

Зависимость энергии импульсов свободной генерации E_{gen} от энергии импульсов накачки E_{pump} приведена на рис.6. Каждая точка представляет собой результат усреднения 30 измерений, выполненных при частоте следо-

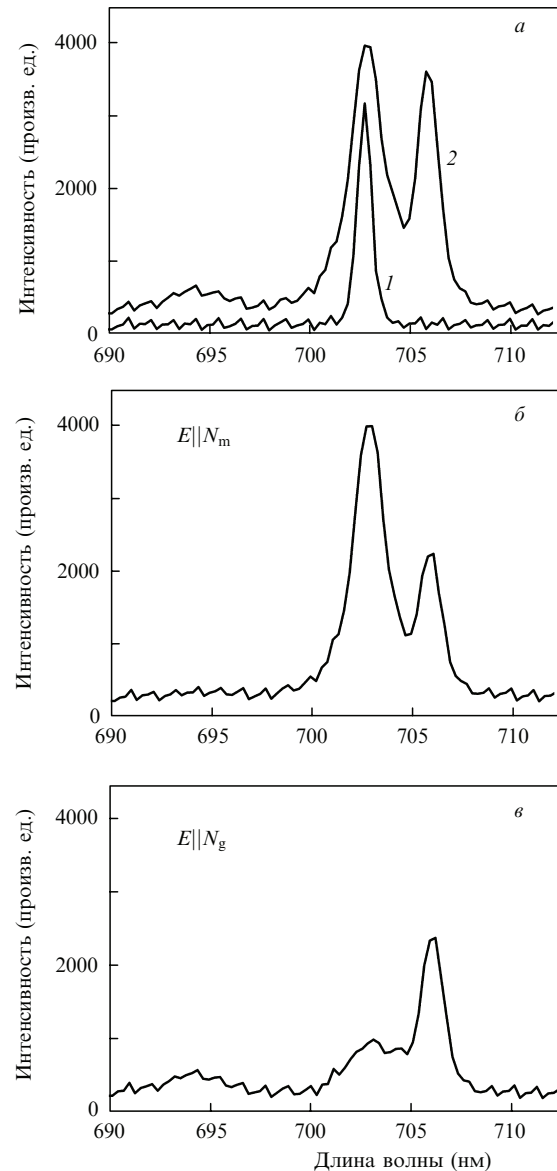


Рис.5. Спектры излучения лазера (1) и естественной люминесценции канала ⁵D₀ → ⁷F₄ (2) (а), а также поляризационные спектры люминесценции данного канала (б, в).

вания импульсов накачки 0.5 Гц. Достаточно строгая линейная зависимость $E_{gen}(E_{pump})$ свидетельствует о том, что лазерная среда далека от насыщения. При использовании выходного зеркала с коэффициентом отражения $R = 97.8 \%$ порог генерации лазера составил 5.53 мДж (или 93 МВт/см²). Дифференциальная эффективность генерации $\delta\eta = \delta E_{gen}/\delta E_{pump}$ равнялась 2.2 %. При максимальной энергии накачки 16.3 мДж энергия свободной генерации достигала 244 мкДж; таким образом, оптический КПД лазера $\eta = E_{gen}/E_{pump}$ составил 1.5 %. Использование более плотного выходного зеркала с $R = 99.5 \%$ обеспечивало почти трехкратное снижение порога генерации (до 37 МВт/см²), однако остальные характеристики лазера были хуже ($\delta\eta = 0.82\%$, $\eta = 0.73\%$).

На рис.7 приведена типичная осциллограмма мощности свободной генерации 25 %Eu³⁺:КГВ-лазера. Осциллограмма характеризует так называемый интегральный импульс, зарегистрированный при попадании на вход фотоприемника излучения со всего сечения пучка. Вместе с осциллограммой мощности свободной генерации

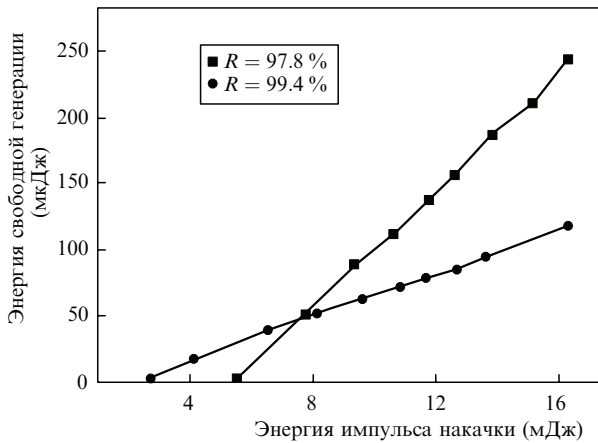


Рис. 6. Зависимости энергии свободной генерации от энергии импульса накачки при различных коэффициентах отражения выходного зеркала.

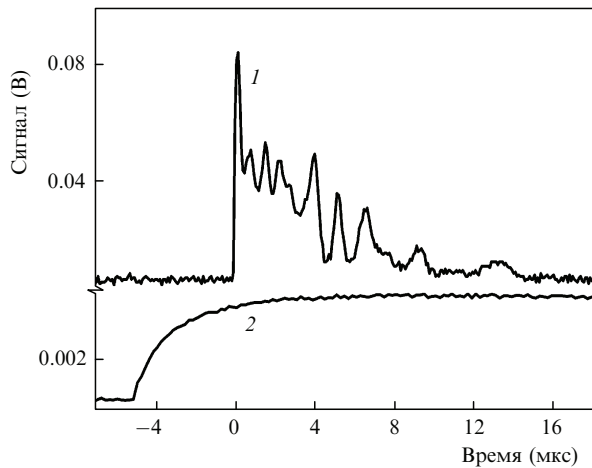


Рис. 7. Оциллограммы мощности лазерной генерации (1) и люминесценции (2).

показана оциллограмма люминесцентного высвечивания на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ в отсутствие генерации. Оба процесса зафиксированы при максимальной энергии накачки ~ 16 мДж и синхронизованы с помощью импульса накачки. Видно, что свободная генерация возникает уже на этапе разгорания люминесценции и продолжается ~ 15 мкс. При этом начальный этап генерации на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ характеризуется относительно малой глубиной модуляции интегральной интенсивности.

Следует отметить, что, по сравнению с традиционным возбуждением сред, содержащих Eu^{3+} , посредством УФ излучения, накачка в полосу поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ позволяет существенно снизить стоковые потери S , определяемые отношением частоты излучения накачки к частоте излучения лазера. Уменьшение стоковых потерь приводит к увеличению дифференциальной эффективности лазера, снижению порога генерации, а главное, к уменьшению тепловыделения в активном элементе, поскольку доля энергии накачки, переходящей в тепло, равна $1 - 1/S$. Возможно, относительно низкий оптический КПД генерации (по сравнению с предельно возможным, равным $1/S$) обусловлен в эксперименте нескомпенсированными термооптическими искажениями в ак-

тивном элементе. Однако отметим, что вопросы, связанные с термооптикой $25\% \text{Eu}^{3+} : \text{КГВ}$, выходят за рамки данной работы.

В настоящий момент продолжается изучение механизмов передачи энергии в канале ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$, поперечных сечений вынужденных переходов из состояния 5D_0 , кривых усиления, а также методов компенсации термооптических искажений для непрерывного и импульсного режимов работы $\text{Eu}^{3+} : \text{КГВ}$ -лазера. Результаты этих исследований будут представлены в дальнейших публикациях.

4. Заключение

Итак, насколько известно авторам, генерация стимулированного излучения на переходе ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ лазерной среды, активированной Eu^{3+} , получена впервые. Лазер, способный генерировать при комнатной температуре, создан на основе кристалла $25\% \text{Eu}^{3+} : \text{КГВ}$, выращенного модифицированным методом Чохральского. Накачка активного элемента b -среза осуществлялась в полосу поглощения ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ иона Eu^{3+} излучением второй гармоники $\text{Nd} : \text{КГВ}$ -лазера с модулированной добротностью ($\lambda_{\text{pump}} = 533.6$ нм). Лазер на кристалле $\text{Eu}^{3+} : \text{КГВ}$ работал в режиме свободной генерации на длине волны ~ 703 нм, излучая импульсы длительностью ~ 15 мкс. При длине активного элемента 9.4 мм дифференциальная эффективность генерации составила 2.2%, при этом лазерная среда была далека от насыщения. Получена максимальная выходная энергия 244 мкДж, что соответствует оптическому КПД лазера 1.5%. Исследован ряд спектрально-люминесцентных свойств кристалла $25\% \text{Eu}^{3+} : \text{КГВ}$. Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что кристалл $\text{Eu}^{3+} : \text{КГВ}$ перспективен для создания твердотельных импульсных и непрерывных лазеров, генерирующих в области 700 нм.

Работа выполнена в рамках совместного Белорусско-Российского научного проекта при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № F09CO-020) и СО РАН (проект № 121-09).

1. Chang N.C. *J. Appl. Phys.*, **34**, 3500 (1963).
2. Schimitschek E.J. *Appl. Phys. Lett.*, **3**, 117 (1963).
3. Hsu C., Powell R.C. *J. Lumin.*, **10**, 273 (1974).
4. Park J.H., Stecl A.J. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 4588 (2004).
5. Yen W.M., Weber M.J. *Inorganic Phosphor: Compositions, Preparation and Optical Properties* (Boca Raton: CRC Press, 2004).
6. Kaminskii A.A. *Crystalline Lasers: Physical Process and Operating Schemes* (Boca Raton: CRC Press, 1996).
7. Mochalov I.V. *Opt. Eng.*, **36**, 1660 (1997).
8. Grabtchikov A.S., Kuzmin A.N., Lisinetskii V.A., Orlovich V.A., Ryabtsev G.I. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3742 (1999).
9. Ustimenko N.S., Gulín A.V., Pashkov V.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4723**, 69 (2002).
10. Xiaolan Gao, Wang Yuhua, Wang Dan, Liu Bitao. *J. Lumin.*, **129**, 840 (2009).
11. Macalik L., Tomaszewski P.E., Lisecki R., Hanuza J. *J. Solid State Chem.*, **181**, 2591 (2008).
12. Pazik R., Zych A., Strek W. *Mater. Chem. Phys.*, **115**, 536 (2009).
13. Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kharchenko L.Yu., Kuznetsov F.A., in *Proc. Asia Pacific Society for Adv. Mat., APSAM-92* (Japan, 1993, p. 164–171).