T. 86, № 6

V. 86, N 6

НОЯБРЬ — ДЕКАБРЬ 2019

JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

NOVEMBER — DECEMBER 2019

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ЛАЗЕРНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ НЕОДИМОМ

П. А. Арсеньев ^{1*}, Г. Н. Ткачук ²

УДК 535.34;548.0:546.641

¹ НИУ "Московский энергетический институт", 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, Россия; e-mail: ArsenyevPA@yandex.ru ² Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

(Поступила 9 августа 2019)

Рассмотрена возможность использования монокристаллов титанатов иттрия в квантовой электронике. Разработана технология выращивания монокристаллов титанатов иттрия, легированных ионами неодима методом оптической зонной плавки. Проведены исследования спектров поглощения и люминесценции в интервале от гелиевых до комнатных температур и лазерной генерации. На основе анализа спектроскопических данных построена диаграмма энергетических уровней иона Nd³⁺ в решетке титаната иттрия. Показано, что ионы неодима в решетке титаната иттрия. Приведены результаты исследования лазерной генерации в интервале от истроена диаграмма знергетических уровней иона Nd³⁺ в решетке титаната иттрия. Показано, что ионы неодима в решетке титаната итрия образуют два вида оптических центров. Приведены результаты исследования лазерной генерации в импульсном режиме при комнатной и азотной температурах.

Ключевые слова: лазерный материал, длина волны генерации, метод выращивания лазерных кристаллов, порог генерации лазерного излучения.

The possibility of using monocrystals of yttrium titanate in quantum electronics was considered. The optical zone melting technology for growing monocrystals of yttrium titanate doped with neodymium ions was developed. Absorption and luminescence spectra in the range from helium to room temperatures and laser generation were studied. Based on the analysis of spectroscopic data, a diagram of the energy levels of the Nd³⁺ ion in the yttrium titanate lattice was constructed. It was shown that neodymium ions in the yttrium titanate lattice form two types of optical centers. The results of the study of laser generation in the pulsed mode at room and nitrogen temperatures are presented.

Keyword: laser material, wavelength generating, method of growing laser crystals, lasing threshold of the laser radiation.

Введение. В настоящее время кристаллы титанатов перспективны для создания сред, позволяющих влиять на оптические свойства кристаллов с помощью внешних воздействий, например, электрического поля. К таким материалам относятся кристаллы титаната бария, обладающие рядом интересных сегнетоэлектрических, пьезоэлектрических и др. свойств [1—3].

Несомненный интерес представляет титанат иттрия как перспективный лазерный материал. В качестве активаторного иона используется ион неодима, позволяющий получать генерацию лазерного излучения при комнатной и более низких температурах в непрерывном и частотных режимах. Рассматриваемая матрица позволяет изоморфно вводить в нее ионы неодима (и другие редкоземельные ионы) без ухудшения степени структурного совершенства матрицы. Отсутствие изоморфных переходов в данной матрице в диапазоне от температуры плавления до рабочих температур определяет большой ресурс его использования в качестве активного материала для оптических квантовых генераторов.

SPECTROSCOPIC AND LASER PROPERTIES OF NEODYMIUM DOPED YTTRIUM TITA-NATE CRYSTALS

P. A. Arsenyev^{1*}, **G. N. Tkachuk**² (¹ National Research University Moscow Power Engineering Institute, 14 Krasnokazarmennaya Str., Moscow, 111250, Russia; e-mail: ArsenyevPA@yandex.ru; ² Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russia)

Работа посвящена исследованию спектроскопических свойств монокристаллов титаната иттрия, легированного ионами неодима [1]. Стехиометрический состав кристаллов соответствует формуле Y_{1.85}Nd_{0.15}Ti₂O₇.

Эксперимент. Кристаллы выращены методом оптической зонной плавки. Такой метод позволяет получать совершенные кристаллы в любой атмосфере в широком диапазоне температур, без загрязнения материала в процессе выращивания [2]. Выращены кристаллы цилиндрической формы диаметром ~5 мм и длиной <50 мм. Наличие в данной матрице мест, куда могут изоморфно входить ионы редкоземельной группы, и конгруэнтный характер плавления позволяют получать кристаллы необходимого оптического качества, легированные практически любыми редкоземельными ионами [1]. Исследования проведены на дифракционных спектрометрах, зарегистрированы спектры люминесценции и поглощения при температурах 4.2, 77 и 300 К в диапазонах 300—2400 нм.

Результаты и их обсуждение. В области 250—400 нм для данной матрицы наблюдаются широкие линии поглощения, связанные с поглощением трехвалентных ионов титана, обычно присутствующих в данных кристаллах.

Для предварительного определения энергий штарковских компонент основного состояния трехвалентного иона неодима ${}^{4}I_{9/2}$ изучены спектры поглощения, соответствующие переходам ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$ и ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$. На рис. 1 приведен спектр поглощения в диапазоне 450—1000 нм при комнатной температуре.



Рис. 1. Спектр поглощения Nd^{3+} в кристаллах $Y_2Ti_2O_7$ при T = 300 К



Рис. 2. Спектры поглощения, соответствующие переходам ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$ и ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ в кристаллах Y₂Ti₂O₇, при температурах 4.2 (1), 77 (2) и 300 К (3)

Терм	Энергия, см ⁻¹	$\Delta E, \mathrm{cm}^{-1}$
Центр типа I		
${}^{4}I_{9/2}$	0, 78, 163, 367, 966	966
${}^{4}I_{11/2}$	1915, 1990, 2068, 2087, 2345, 2426	511
${}^{4}I_{13/2}$	3895, 3986, 4042, 4097, 4151, 4299, 4374 [*]	478
${}^{4}F_{3/2}$	11488, 11512	24
${}^{2}P_{1/2}$	23159	
Центр типа II		
⁴ <i>I</i> 9/2	0, 111, 254, 432, 574	574
${}^{4}I_{11/2}$	2045, 2108, 2168, 2119, 2321	276
${}^{4}I_{13/2}$	3969*, 4008, 4194*, 4242, 4262, 4330	361*
${}^{4}F_{3/2}$	11482, 11513	31
${}^{2}P_{1/2}$	23004	

Таблица 1. Энергии штарковских термов иона $Nd^{3+}BY_2Ti_2O_7$ при T = 77 К

* Разделение линий по оптическим центрам при 4.2 К.

Переходы в состояние ${}^{2}P_{1/2}$ позволяют определить количество оптических центров, содержащих ионы Nd³⁺, в данном кристалле [4, 5], а переходы в состояние ${}^{4}F_{3/2}$ — штарковскую структуру состояния ${}^{4}F_{3/2}$, поскольку лазерные переходы в данной системе ожидаются с состояния ${}^{4}F_{3/2}$ на уровни ${}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}I_{11/2}$ и ${}^{4}I_{13/2}$.

Спектры поглощения, соответствующие переходам ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}P_{1/2}$ и ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ при температурах 4.2, 77 и 300 К, представлены на рис. 2. Видно наличие в данном материале по крайней мере двух видов оптических центров, содержащих ионы Nd³⁺. Энергии штарковских термов представлены в табл. 1. Следует отметить довольно сильное расщепление термов оптического центра типа I, указывающее на его довольно низкую симметрию (ниже D_{3d}) [4].

Исследование спектров люминесценции, соответствующих переходам ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$, позволяет установить энергии штарковских уровней терма ${}^{4}I_{9/2}$ для двух основных типов центров (рис. 3, *a*) при возбуждении в полосы поглощения ${}^{2}P_{1/2}$. Для оптического центра типа I получены энергии терма ${}^{4}I_{9/2}$ 0, 78, 163, 367, 966 см⁻¹; для центра типа II: 0, 111, 254, 432, 574 см⁻¹.

На основании детального изучения спектров люминесценции, соответствующих переходам ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ (рис. 3, б) и ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$, при различных температурах, а также полос поглощения построена диаграмма наиболее важных с точки зрения получения лазерной генерации энергетических уровней оптических центров двух типов и иона Nd³⁺ в решетке Y₂Ti₂O₇.



Рис. 3. Спектры люминесценции, соответствующие переходам ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}(a)$ и ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}(b)$ ионов Nd³⁺ в кристаллах Y₂Ti₂O₇ при температурах 50 (1), 77 (2) и 300 К (3)

Генерация вынужденного излучения исследована на цилиндрических элементах диаметром 2.5 мм с плоскопараллельными торцами с нанесенными на них селективными зеркалами ($R_{1,2} \approx 96$ %, стандартная методика напыления). Для монокристаллов Y₂Ti₂O₇:Nd генерация получена как при комнатной, так и при азотной температуре. Накачка проведена светом импульсной лампы ИФК20 с ксеноновым наполнением в режиме единичных импульсов. При T = 300 К генерация наблюдалась при $\lambda = 1061.8$ нм (переход ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$), импульсном пороге генерации $P_{nop} = 21$ Дж (падающая на активный элемент энергия), $t_{H} \sim 100$ мс. При T = 77 К излучение наблюдалось при $\lambda = 1061.5$ нм, $P_{nop} = 12$ Дж. Время жизни метастабильного уровня ${}^{4}F_{3/2}$ иона Nd³⁺ в матрицах Y_{1.85}Nd_{0.15}Ti₂O₇ при T = 300 К $\tau = 175$ мкс определено по стандартной методике [6].

Заключение. Получены и исследованы монокристаллы титаната иттрия, легированного ионами неодима. Изучены эффект лазерной генерации и спектроскопические свойства иона неодима в данной матрице.

[1] П. А. Арсеньев, Г. Н. Ткачук. Материалы электронной техники: уч. пособие, Москва, МЭИ (2018)
[2] П. А. Арсеньев, Г. Н. Ткачук. Исследование материалов электронной техники, ч. 1. Практикум, Москва, МЭИ (2018)

[3] **П. А. Арсеньев, Г. Н. Ткачук.** Исследование материалов электронной техники, ч. 2. Практикум, Москва, МЭИ (2018)

[4] А. Ю. Музычка. Кристаллическое поле как инструмент исследования гибридизационного взаимодействия, Москва, Берлин: Директ-Медиа (2015)

[5] Г. Е. Малашкевич, А. Г. Базылев, А. Л. Блинов, М. А. Борик, А. П. Войтович, В. С. Калинов, В. Н. Тадэуш. Квант. электрон., 18, № 6 (1991) 661—666

[6] И. А. Белова, Ф. А. Больщиков, Ю. К. Воронько, А. В. Малов, А. В. Попов, П. А. Рябочкина, А. А. Соболь, С. Н. Ушаков. ФТТ, 50, № 9 (2008) 1552—1558