

УДК 621.373.826.038.825.2

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ NaLaGd ДВОЙНЫХ
ВОЛЬФРАМАТОВ И МОЛИБДАТОВ,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Nd³⁺, Tm³⁺**

*П.А. Рябочкина, С.А. Антошкина, Ф.А. Большииков, С.Н. Ушаков,
С.А. Климин, Д.А. Лис, К.А. Субботин, Е.В. Жариков*

Аннотация

В работе представлены результаты исследования спектроскопических характеристик кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ и смешанных NaLaGd двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита, активированных ионами Tm^{3+} . На основе анализа низкотемпературных спектров поглощения кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, а также сравнительного анализа сил осцилляторов сверхчувствительного перехода $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, сил осцилляторов сверхчувствительных переходов $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в кристаллах смешанных NaLaGd двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита с аналогичными величинами в других оксидных кристаллах с соответствующими активаторами, сделан вывод о редукции точечной симметрии редкоземельных ионов в этих кристаллах. Представлены результаты генерационного эксперимента на кристаллах смешанных NaLaGd двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита, активированных ионами Tm^{3+} .

Ключевые слова: кристалл, редкоземельный ион, спектр поглощения, спектр люминесценции, лазерная генерация.

Введение

Исследование спектрально-люминесцентных свойств кристаллов двойных вольфраматов и молибдатов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами, началось в 60-х годах XX в. В это же время были предприняты попытки создания на основе этих кристаллов твердотельных лазеров. Однако из-за сравнительно невысоких термомеханических характеристик эти кристаллы не нашли широкого применения в лазерах с ламповой накачкой. Требование к термомеханическим характеристикам кристаллов, активированных РЗ-ионами, значительным образом снижается при использовании лазерной диодной накачки. В соответствии с этим вновь представляется интересным рассматривать кристаллы двойных вольфраматов и молибдатов, активированных РЗ-ионами, в качестве активных сред для компактных лазеров средней мощности. Этот интерес обусловлен следующими характеристиками данных кристаллов:

- 1) кристаллы двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита, активированные РЗ-ионами, характеризуются высокими значениями сечений поглощения и люминесценции РЗ-ионов;
- 2) широкие полосы поглощения РЗ-ионов в этих кристаллах обеспечивают лучшее согласование со спектром излучения диодов накачки;
- 3) широкие полосы люминесценции предполагают получение перестраиваемой по частоте генерации, а также ультракоротких импульсов генерации.

Значительное количество публикаций последних лет, посвященных исследованию структуры, спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов двойных вольфраматов и молибдатов, свидетельствует об интересе к ним с точки зрения как фундаментальной науки, так и различных приложений в лазерной физике [1–15].

Интересной и важной особенностью этих кристаллов являются высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных f-f-переходов РЗ-ионов [1–9], некоторые из которых, например, сверхчувствительные переходы ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} , играют важную роль при получении лазерной генерации на этих кристаллах в условиях полупроводниковой накачки.

В настоящей работе представлены результаты исследования спектроскопических характеристик кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ с целью выявления возможной причины сверхчувствительности перехода ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ иона Nd^{3+} в этих кристаллах, а также спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов смешанных NaLaGd двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита, активированных ионами Tm^{3+} .

1. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кристаллы $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ выращены методом Чохральского. Концентрация ионов Nd^{3+} в этих кристаллах составила 0.2 ат.%, или $2.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Спектры поглощения ионов Nd^{3+} при $T = 300 \text{ К}$, обусловленные переходами с основного состояния ${}^4\text{I}_{9/2}$ на возбужденные мультиплеты для π - и σ -поляризации ионов Nd^{3+} , зарегистрированы с помощью спектрофотометра Lambda 950 (фирма Perkin Elmer).

Спектры поглощения ионов Nd^{3+} , обусловленные переходами с основного состояния ${}^4\text{I}_{9/2}$ на возбужденные мультиплеты ${}^4\text{F}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$ в интервале температур 4.5–260 К, зарегистрированы с помощью вакуумного фурье-спектрометра высокого разрешения IFS 125/HR (фирма Bruker). Для получения низких температур использовался оптический криостат замкнутого цикла CryoMech ST 403. Силы осцилляторов для внутрицентровых межмультиплетных f-f-переходов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ определялись по формуле

$$f_{\text{exp}} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где m и e – масса и заряд электрона, c – скорость света, $\bar{\lambda}$ – средняя длина волны межмультиплетного перехода $J \rightarrow J'$, N – концентрация ионов Nd^{3+} .

Среднее значение силы осциллятора соответствующего перехода иона Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ при данном значении температуры находилось по формуле

$$f_{\text{cp}} = (2f_{\sigma} + f_{\pi})/3. \quad (2)$$

Для определения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) применялся хорошо известный метод Джадда–Офельта [16, 17]. При этом анизотропия спектральных свойств одноосных кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ учитывалась путем усреднения параметров интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$) для двух поляризаций

$$\Omega_t = (2\Omega_{\sigma} + \Omega_{\pi})/3. \quad (3)$$

На рис. 1, а–д представлены спектры поглощения кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ для σ - и π -поляризаций переходов, обусловленных

Табл. 1

Экспериментальные значения энергий штарковских подуровней иона Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$

$^{2S+1}L_J$	Энергия. см^{-1}	$\Gamma_{5,6}, \Gamma_{7,8}$
$^4I_{9/2}$	0, 95, 157, 233, 420	2, 3
$^4I_{11/2}$	1966, 2002, 2020, 2059, 2174, 2208	3, 3
$^4I_{13/2}$	3920, 3950, 3972, 4013, 4142, 4188, 4350	3, 4
$^4I_{15/2}$	5845, 5900, 5943, 6018, 6238, 6274, 6352	4, 4
$^4F_{3/2}$	11404, 11477	1, 1
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	12422, 12457, 12514, 12532, 12556, 12623, 12687, 12723	4, 4
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	*, 13371, 13410, 13498, 13526, 13531	3, 3
$^4F_{9/2}$	14553, 14633, 14664, 14746, 14771, 14823	2, 3
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	16992, 17059, 17109, *, 17247, 17300, 17421	4, 3
$^4G_{7/2}$	18898, 18921, 18999, 19036	2, 2
$^2G_{9/2}$	19383, 19416, 19495-19504, 19535	3, 2
$^2D_{3/2} + ^4G_{11/2}$	20918, 20960, 21155, 21247	4, 4
$^2P_{1/2}$	23180	1, 0

поглощением с основного состояния $^4I_{9/2}$ на возбужденные мультиплеты $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} при $T = 4.5\text{--}265$ К. Приведенные спектры поглощения свидетельствуют о том, что даже при низких температурах линии в этих спектрах характеризуются значительной шириной. Данный факт, по мнению авторов работы [11], обусловлен вхождением ионов Nd^{3+} в две неэквивалентные $2b$ - и $2d$ -позиции кристаллической решетки двойных вольфрамов и молибдатов со структурой шеелита, а также статистическим распределением ионов в ближайшем окружении Nd^{3+} .

Применяя подход, который использовался авторами работ [3, 5], начальный анализ переходов между штарковскими подуровнями мультиплетов $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ мы проводили в случае симметрии локального окружения ионов Nd^{3+} , соответствующей S_4 . Данная группа точечной симметрии соответствует позициям, которые замещают РЗ-ионы в кристаллах с тетрагональной пространственной группой $I\bar{4}$, к которым относятся двойные вольфраматы и молибдаты с шеелитовой структурой.

Путем анализа спектров поглощения кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, зарегистрированных при $T = 4.5\text{--}300$ К, были определены значения штарковских подуровней энергии ряда мультиплетов ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, соответствующие значения энергий которых представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что кристаллическое поле с симметрией S_4 расщепляет основной мультиплет $^4I_{9/2}$ на 5 крамеровских дублетов $^4I_{9/2} \rightarrow 3\Gamma_{7,8} + 2\Gamma_{5,6}$, а возбужденный мультиплет $^4F_{3/2}$ – на два крамеровских дублета $^4F_{3/2} \rightarrow \Gamma_{7,8} + \Gamma_{5,6}$. Правила отбора для электродипольных переходов π - и σ -поляризации ионов Nd^{3+} , соответствующие симметрии S_4 , представлены в табл. 2.

Из таблицы следует, что электродипольные переходы $\Gamma_{7,8} \rightarrow \Gamma_{7,8}$ и $\Gamma_{5,6} \rightarrow \Gamma_{5,6}$ для ионов Nd^{3+} с симметрией S_4 являются запрещенными в π -поляризации. Однако зарегистрированные экспериментально спектры поглощения для π -поляризации для перехода $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ при $T = 4.5$ К свидетельствуют о наличии в них

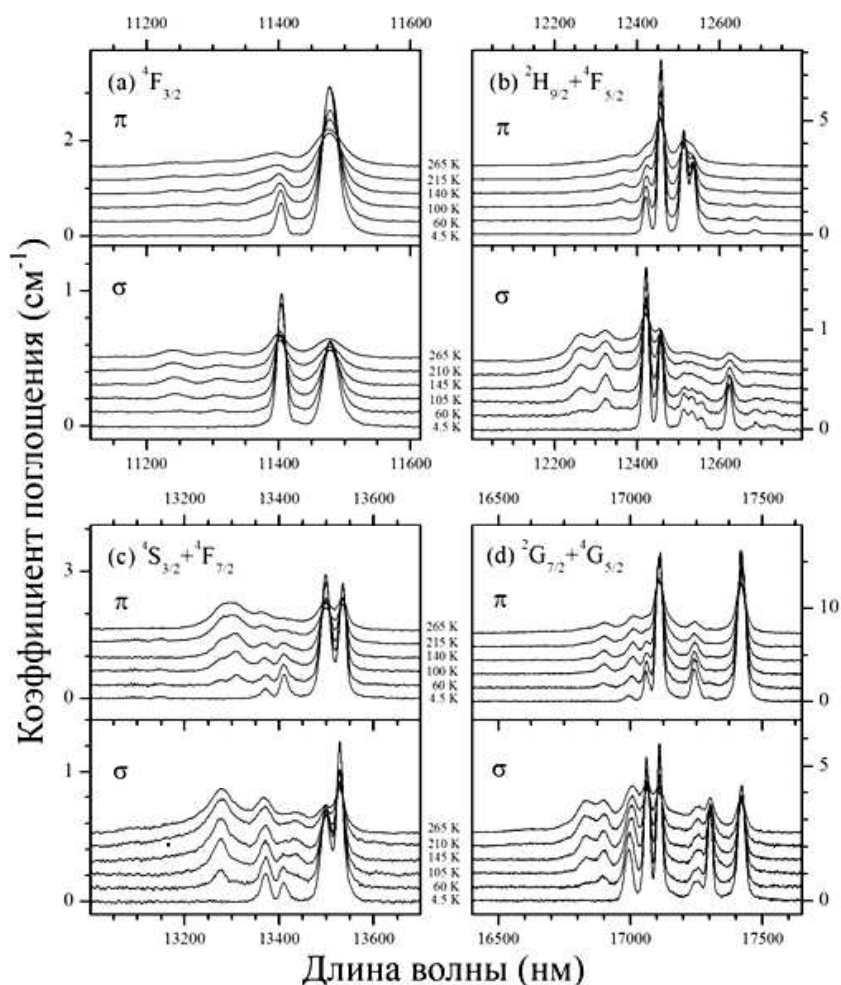


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ при $T = 4\text{--}300$ К

Табл. 2

Правила отбора для электродипольных переходов ионов Nd^{3+} , соответствующие симметрии S_4

	$\Gamma_{5,6}$	$\Gamma_{7,8}$
$\Gamma_{5,6}$	σ	σ, π
$\Gamma_{7,8}$	σ, π	σ

полосы поглощения с максимумом 11404 см^{-1} . Необходимо заметить, что в спектрах для π -поляризации, обусловленных переходами между подуровнями мультиплетов $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{5/2} + 2H_{9/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{7/2} + 4S_{3/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2} + 2G_{7/2}$ ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, зарегистрированных при $T = 4.5$ К, также присутствуют линии, запрещенные правилами отбора для симметрии S_4 . Аналогичная ситуация наблюдалась авторами работы [3] при анализе низкотемпературных спектров ионов Tm^{3+} в кристаллах $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$. Авторы работ [8, 9] связывают это с тем, что в этих кристаллах из-за наличия в кристаллической

Табл. 3

Значения сил осцилляторов в кристаллах, активированных ионами Nd^{3+} с различной симметрией локального окружения РЗ-ионов

Кристалл	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$ [19]	$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nd}$ [21]	$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$ [19]	$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ [14]	$\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$
Тип симметрии окружения РЗ-иона	D_2	C_2, C_{3i}	C_{2v}, C_2, C_1	S_4	$S_4(C_2)$
Конечный мультиплет перехода $^4I_{9/2} \rightarrow J'$	$f_{\text{exp}} \cdot 10^{-6}$				
$^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$	5.19	9.56 ($^4G_{7/2} + ^4G_{9/2}$)	8.37	8.87	8.26
$^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$	8.50	41.64 ($^4G_{5/2} + ^2G_{7/2} + ^2K_{13/2}$)	26.93	47.54	39.95
$^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$	7.98	5.56	6.69	6.25	6.21
$^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$	8.24	6.78	7.71	7.31	7.10
$^4F_{3/2}$	1.47	2.17	1.70	2.14	2.87

Табл. 4

Значения параметров интенсивности в кристаллах, активированных ионами Nd^{3+} с различной симметрией локального окружения РЗ-ионов

Кристалл	Тип симметрии окружения РЗ-иона	Параметры интенсивности Ω_t ($t = 2, 4, 6$)		
		$\Omega_2 \cdot 10^{20}, \text{см}^{-2}$	$\Omega_4 \cdot 10^{20}, \text{см}^{-2}$	$\Omega_6 \cdot 10^{20}, \text{см}^{-2}$
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$ [19]	D_2	0.37	2.29	5.97
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nd}$ [21]	C_{2v}, C_2, C_1	8.55	5.25	2.89
$\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$ [19]	C_{2v}, C_2, C_1	5.26	4.09	3.58
$\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ [14]	S_4	11.36	3.79	3.34
$\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$	$S_4 (C_2, C_1)$	8.93	3.34	2.00

решетке двух неэквивалентных $2b$ - и $2d$ -позиций, которые могут занимать ионы Tm^{3+} , а также из-за статистического распределения ионов Na^+ , La^{3+} , Gd^{3+} в ближайшем окружении ионов Nd^{3+} , происходит редукция симметрии локального окружения ионов Tm^{3+} .

В [18–20] нами показано, что значения интенсивности сверхчувствительных переходов РЗ-ионов в ряде кристаллов зависят от группы точечной симметрии этих ионов. Так, например, нами показано, что для кристаллов кальций-ниобий-галлиевого граната, в котором присутствуют оптические центры с симметрией локального окружения – C_2 , характерны высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов, а также параметра интенсивности Ω_2 .

В табл. 3 представлены значения сил осцилляторов для переходов между энергетическими уровнями ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$ [19], $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nd}$ [21], $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$ [19], $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ [4], а также значения для $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, полученные в настоящей работе. В табл. 4 приведены значения параметров интенсивности для этих кристаллов.

Из табл. 3, 4 следует, что силы осцилляторов и параметры интенсивности для кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ имеют близкие значения с аналогичными величинами в кристаллах $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Nd}$ и $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12} : \text{Nd}$, в которых присутствуют оптические центры с симметрией локального окружения C_2 . Эти факты, а также результаты представленного выше анализа низкотемпературных спектров ионов Nd^{3+} в кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ позволяют сделать предположение о редукции симметрии S_4 для ионов Nd^{3+} в этих кристаллах, а именно о существовании в них оптических центров с симметрией C_2 .

Как отмечалось выше, сверхчувствительные переходы ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} имеют непосредственное отношение к получению двухмикронной генерации на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в различных кристаллах.

На заселение верхнего лазерного уровня ${}^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} при получении генерации в двухмикронной области спектра значительным образом влияет процесс кросс-релаксации (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) ионов Tm^{3+} при накачке на уровень ${}^3\text{H}_4$. Подобная схема, обеспечивающая увеличение населенности уровня ${}^3\text{F}_4$, в настоящее время широко используется при накачке туллиевых лазеров коммерческими лазерными диодами с $\lambda_{\text{изл}} = 800$ нм.

В работе [2] впервые сообщается о генерации ионов Tm^{3+} в кристаллах двойного вольфрамата $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ (NGW-Tm) с диодной накачкой.

Ниже представлены результаты исследований спектрально-люминесцентных свойств кристаллов вольфраматов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ и молибдатов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ ($x = 0-1$) со структурой шеелита, а также генерационные характеристики лазеров на кристаллах смешанного натрий-лантан-гадолиниевого вольфрамата $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ с концентрацией тулия 2.6 ат. % (NLGW-2.6Tm) и $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ с концентрацией тулия 4.8 ат. % (NLGM-4.8Tm) в условиях диодной накачки. Кристаллы смешанных двойных вольфраматов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ и молибдатов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ с вариацией состава La-Gd занимают промежуточное положение между натриевыми вольфраматами (молибдатами) лантана и гадолиния со структурой шеелита.

Исследованные кристаллы двойных вольфраматов и молибдатов выращены методом Чохральского из иридиевого тигля в атмосфере ($\text{N}_2 + 1-2$ об.% O_2) при скорости вытягивания на номинальной стадии роста 0.7 мм/ч. Выращенные монокристаллы отжигались на воздухе в течение 4 сут при температуре 800 °С для снятия термических напряжений, а в случае кристаллов молибдатов также и для удаления черной окраски, типичной для кристаллов молибдатов со структурой шеелита при их выращивании в недостаточно окислительной атмосфере.

Ориентация выращенных кристаллов относительно оптической оси (главной кристаллографической оси 4-го порядка) в первом приближении задавалась направлением монокристаллической затравки, вырезанной перпендикулярно этой оси. Ориентация кристаллов уточнялась рентгено-дифракционными методами на дифрактометре ДРОН-3, а также методом оптической коноскопии в скрещенных николях на поляризационном микроскопе МИИ-8.

Значения фактических концентраций компонентов в выращенных кристаллах определялись методом рентгеноспектрального микроанализа на установке SX 100 (САМЕСА, Франция).

Активные элементы вырезались из исследуемых кристаллов в форме цилиндров диаметром 3 мм и высотой 5 мм таким образом, чтобы оптическая ось кристалла была перпендикулярна оси цилиндра. На торцы активных элементов наносилось просветляющее покрытие на длины волн накачки ($\lambda_{\text{нак}} = 795$ нм) и генерации ($\lambda_{\text{ген}} = 1910$ нм). На длине волны накачки коэффициент остаточного отражения составил 0.67%, а на длине волны генерации – 0.21%.

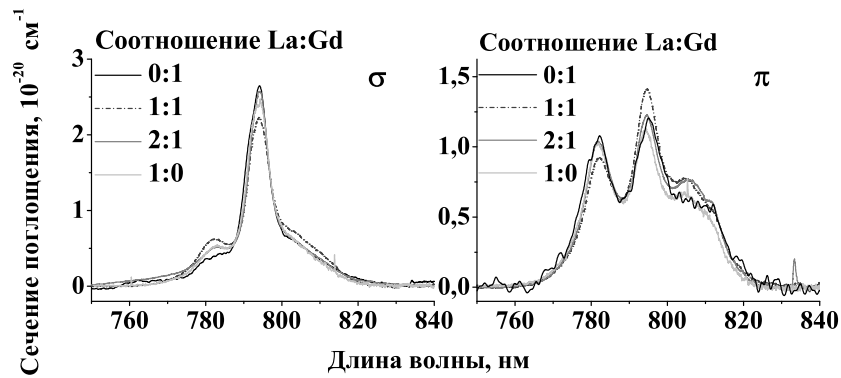


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$, $T = 300$ К, переход ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$

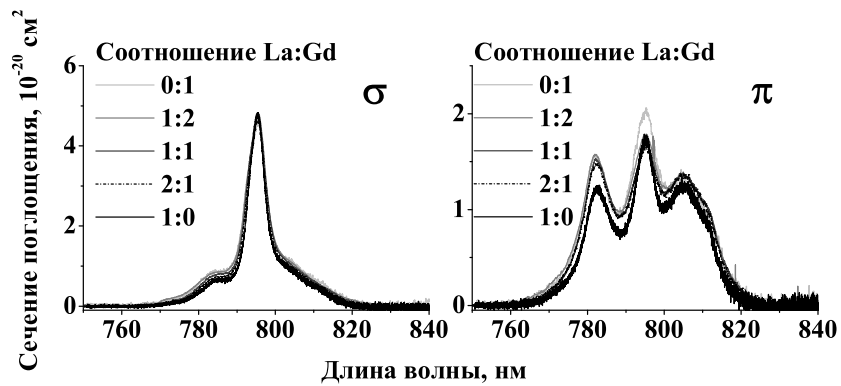


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$, $T = 300$ К, переход ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$

Как отмечалось выше, при получении двухмикронной лазерной генерации на кристаллах, активированных ионами Tm^{3+} , накачка осуществляется на уровень ${}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} . Спектры поглощения ионов Tm^{3+} , обусловленные переходом ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, для кристаллов смешанных вольфраматов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ и молибдатов $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ ($x = 0-1$) представлены на рис. 2, 3. Из рисунков видно, что спектры поглощения для смешанных двойных $\text{NaLa}_x\text{Gd}_{1-x}$ вольфраматов и молибдатов незначительно отличаются от кристаллов предельных членов ряда ($x = 0$, $x = 1$).

Спектральные зависимости сечений поглощения и люминесценции переходов ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ для кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ и $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ представлены на рис. 4, 5 соответственно.

Оптическая схема лазера для получения генерации на переходе ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в кристаллах NLGW-2.6Tm и NLGM-4.8Tm показана на рис. 6.

В качестве источника накачки при проведении генерационных экспериментов использовалась линейка лазерных диодов **1** мощностью 40 Вт. Температура поддерживалась на уровне 26.5°C , что соответствовало длине волны излучения вблизи 794 нм. Для уменьшения тепловой нагрузки на активный элемент **7** средняя мощность накачки уменьшалась с помощью обтюлятора **5**, формирующего импульсы накачки длительностью 10 мс с частотой повторения 5 Гц. Излучение линейки лазерных диодов с волоконным выходом **2** (диаметр волокна 800 мкм, числовая

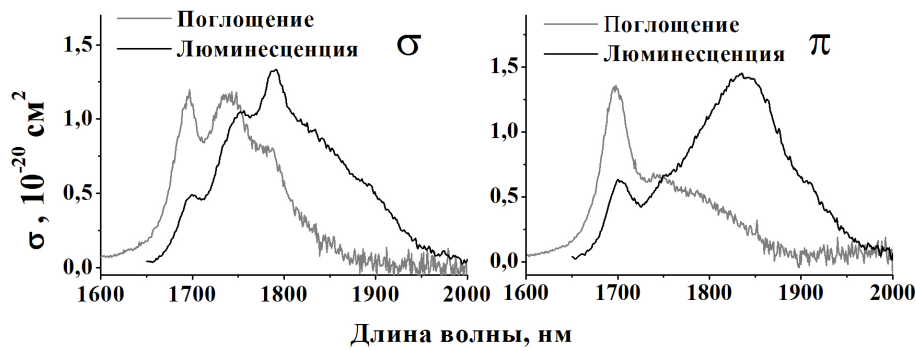


Рис. 4. Зависимости сечения поглощения $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ и сечения люминесценции $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ вынужденного перехода ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ для кристалла $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ (образец № 2), $T = 300 \text{ K}$

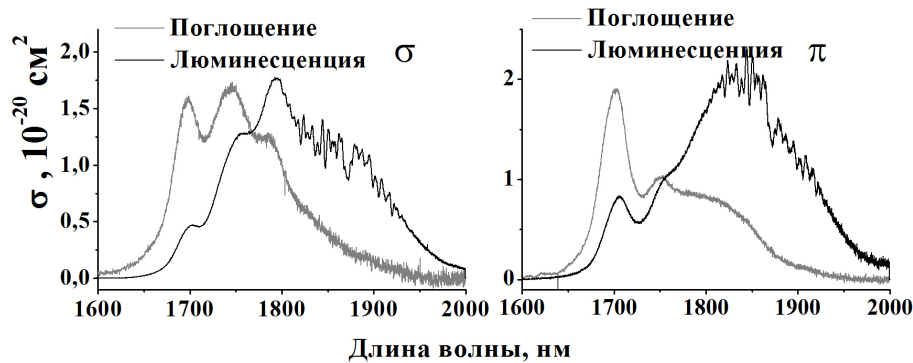


Рис. 5. Зависимости сечения поглощения $\sigma_{\text{abs}}(\lambda)$ перехода ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ и сечения люминесценции $\sigma_{\text{em}}(\lambda)$ перехода ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ для кристалла $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ (образец № 6), $T = 300 \text{ K}$

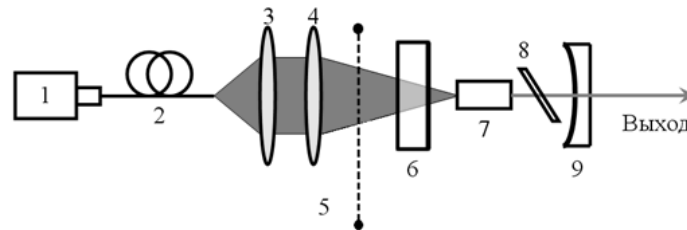


Рис. 6. Оптическая схема лазеров на кристаллах NLGW-2.6Tm, NLGM-4.8Tm

апертура 0.14) проецировалось внутрь активного элемента с помощью системы линз **3**, **4** с фокусными расстояниями, равными 5 и 3 см соответственно. Расстояние между линзами составляло 6 см. Линза **3** была расположена на расстоянии 5 см от торца волокна, таким образом, она выступала в качестве коллиматорной линзы. Расположение активного элемента соответствовало фокусу линзы **4**.

Для эффективного охлаждения активный элемент, обернутый индиевой фольгой, помещался в медный радиатор, температура которого поддерживалась постоянной и равной 18°C . В экспериментах использовался резонатор длиной 5 см, образованный плоским дихроичным зеркалом **6** ($T_{\text{лнак}} \approx 90\%$, $T_{\text{лген}} \approx 0.5\%$)

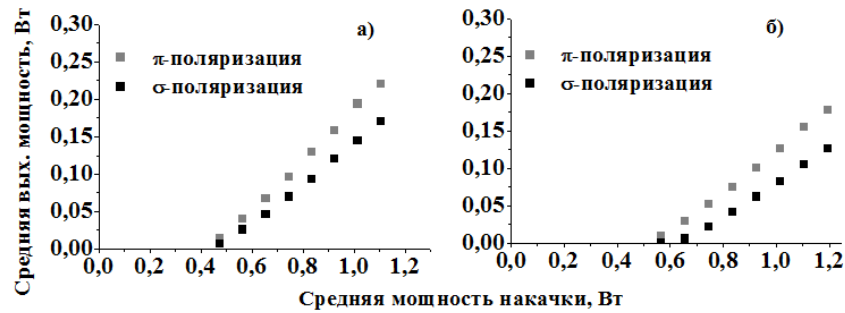


Рис. 7. Зависимость средней выходной мощности генерации от средней поглощенной мощности накачки для кристаллов: а) $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 2.6$ ат. %), б) $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 4.8$ ат. %)

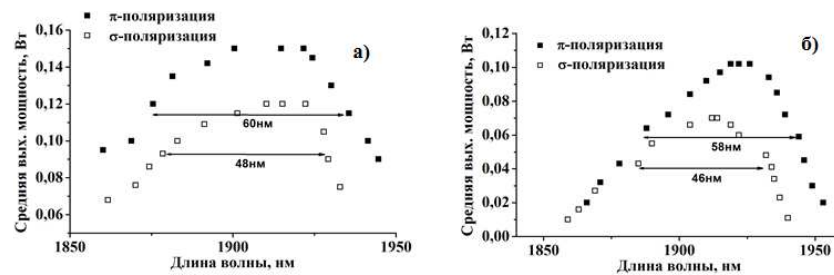


Рис. 8. Зависимость средней выходной мощности $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 2.6$ ат. %) (а) и $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2:\text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 4.8$ ат. %) (б) лазеров от длины волны при средней мощности накачки $P = 1.0$ и 1.5 Вт соответственно

и плосковогнутым зеркалом 9 ($T_{\text{ген}} \approx 11\%$) с радиусом кривизны сферической поверхности 200 мм. Для выделения лазерного излучения π - либо σ -поляризаций внутрь резонатора вносилась стеклянная пластинка 8, установленная под углом Брюстера к оси системы. При проведении эксперимента по получению перестраиваемой генерации на кристалле NLGW-2.6Tm в резонатор лазера вместо стеклянной пластинки устанавливался спектрально-поляризационный фильтр Вуда. Он представлял собой сапфировую пластинку толщиной 5 мм, область свободной дисперсии фильтра составляла 80 нм. При получении перестраиваемой генерации на кристалле NLGM-4.8Tm в качестве фильтра Вуда использовалась кварцевая пластинка толщиной 3 мм с областью дисперсии 160 нм.

Зависимости выходной мощности генерации от мощности излучения лазерного диода накачки, поглощенной в активном элементе, для π - и σ -поляризаций для кристаллов NLGW-2.6Tm и NLGM-4.8Tm представлены на рис. 7, 8.

Нами были осуществлены эксперименты по получению перестраиваемой лазерной генерации с диодной накачкой на кристаллах NLGW-2.6Tm и NLGM-4.8Tm. Зависимость средней выходной мощности от длины волны для лазера на кристалле NLGW-2.6Tm при средней мощности накачки лазерного диода $P = 1.0$ Вт приведена на рис. 4, а. Достигнута перестройка длины волны генерации в диапазоне 1860–1935 нм, полуширина полосы перестройки составила $\Delta\lambda = 60$ нм для π -поляризации и $\Delta\lambda = 48$ нм для σ -поляризации. Зависимость средней выходной мощности от длины волны для лазера на кристалле NLGM-4.8Tm при средней мощности накачки лазерного диода $P = 1.5$ Вт приведена на рис. 4, б. Достигнута перестройка длины волны генерации в диапазоне 1870–1950 нм $\Delta\lambda = 58$ нм для π -поляризации и 46 нм для σ -поляризации. Таким образом, в настоящей

Табл. 5

Параметры генерации для кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 2.6$ ат.%),
 $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 4.8$ ат.%)

Параметр генерации	π -поляризация		σ -поляризация	
	NLGW-2.6Tm	NLGM-4.8Tm	NLGW-2.6Tm	NLGM-4.8Tm
Дифференциальная эффективность, %	34	27	30	23
Полная эффективность, %	19	15	16	12
Длина волны генерации, нм	1908	1910	1918	1918

работе на кристаллах с шеелитовой структурой, активированных ионами тулия, впервые получена плавно перестраиваемая двухмикронная лазерная генерация с полупроводниковой диодной накачкой. Параметры лазерной генерации для обеих поляризаций, полученной на указанных кристаллах, представлены в табл. 5.

Заключение

В настоящей работе представлены результаты исследований спектроскопических характеристик кристаллов $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$, на основании которых сделано предположение о существовании в данных кристаллах оптических центров ионов Nd^{3+} с симметрией локального окружения ниже S_4 (C_2 , C_1).

Впервые получена лазерная генерация на кристаллах $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 2.6$ ат.%) $\text{NaLa}_{1/3}\text{Gd}_{2/3}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}$ ($C_{\text{Tm}} = 4.8$ ат.%) в условиях диодной накачки.

Анализируя характеристики твердотельных лазеров на кристаллах двойных вольфраматов (молибдатов) со структурой шеелита, для которых характерны высокие значения сверхчувствительных переходов ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+} , можно сделать вывод о том, что высокие значения сил осцилляторов сверхчувствительных f-f-переходов РЗ-ионов, участвующих в процессе получения генерации, существенно снижают требования лазеров к яркости источника накачки, а также к потерям на длине волны генерации.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт № 14.740.11.0071).

Summary

P.A. Ryabochkina, S.A. Antoshkina, F.A. Bolschikov, S.N. Ushakov, S.A. Klimin, D.A. Lis, K.A. Subbotin, E.V. Zharikov. Spectroscopic and Generation Characteristics of NaLaGd Double Tungstates and Molibdates Doped with Nd^{3+} and Tm^{3+} Ions.

In this paper, we report the results of the study of the spectroscopic properties of $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ crystals and Tm^{3+} -doped mixed NaLaGd double tungstates (molybdates) with scheelite structure. We analyzed the low-temperature absorption spectra of $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ crystals and compared the oscillator strengths of the hypersensitive transition ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$ of Nd^{3+} ions in $\text{NaLa}_{1/2}\text{Gd}_{1/2}(\text{WO}_4)_2 : \text{Nd}$ crystals and the oscillator strengths of the hypersensitive transitions ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{H}_4$, ${}^3\text{H}_6 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ of Tm^{3+} ions in the crystals of mixed NaLaGd double tungstates (molybdates) having scheelite structure with the analogous values in other oxide crystals with the corresponding activators. We made a conclusion about the reduction of the point symmetry of rare-earth ions in these crystals. We also present the results of the experiment on laser generation in the crystals of Tm^{3+} -doped mixed NaLaGd double tungstates (molybdates) with scheelite structure.

Keywords: crystal, rare-earth ion, absorption spectrum, luminescence spectrum, laser generation.

Литература

1. *Воронько Ю.К., Субботин К.А., Лис Д.А., Попов А.В., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Жариков Е.В.* Синтез и спектроскопия кристаллов натрий-гадолиниевого вольфрамата $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, активированного ионами Tm^{3+} // *Оптика и спектроскопия*. – 2006. – Т. 100, № 4. – С. 656–663.
2. *Жариков Е.В., Лис Д.А., Попов А.В., Субботин К.А., Ушаков С.Н., Шестаков А.В., Раздобреев А.В.* Генерационные свойства кристаллов натрий-гадолиниевого вольфрамата $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, активированного ионами Tm^{3+} // *Квант. электроника*. – 2006. – Т. 36, № 6. – С. 515–516.
3. *Canó-Torres J.M., Serranaj M.D., Zaldo C., Rico M., Mateos X., Liu J., Griebnar U., Petrov V.* Broadly tunable laser operation near 2 μm in locally disordered crystal of Tm^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ // *J. Opt. Soc. Am. B*. – 2006. – V. 23, No 12. – P. 2494–2502.
4. *Wang H., Jia G., Yang F., Wei Y., You Z., Wang Y., Li J., Zhu Z., Lu X., Tu C.* Growth and spectral properties of Tm^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ crystal // *Appl. Phys. B*. – 2006. – V. 83, No 4. – P. 579–585.
5. *Canó-Torres J.M., Hana X., Garcia-Cortes A., Serrano M.D., Zaldo C., Valle F.J., Mateos X., Rivier S., Griebner U., Petrov V.* Infrared spectroscopic and laser characterization of Tm in disordered double tungstates // *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. – 2008. – V. 146, No 1–3. – P. 22–28.
6. *Wei Y., Tu C., Wang H., Yang F., Jia G., You Z., Li J., Zhu Z., Wang Y.* Thermal and optical properties of $\text{Tm}^{3+} : \text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal // *Appl. Phys. B*. – 2007. – V. 86, No 3. – P. 529–535.
7. *Merkle L.D., Gruber J.B., Seltzer M.D., Stevens S.B., Allik T.H.* Spectroscopic analysis of $\text{Tm}^{3+} : \text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 72, No 9. – P. 4269–4274.
8. *Воронько Ю.К., Жариков Е.В., Лис Д.А., Попов А.В., Смирнов В.А., Субботин К.А.* Спектроскопия кристаллов $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ и $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2 : \text{Tm}^{3+}$ – перспективных лазерных материалов // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50, № 9. – С. 1547–1551.
9. *Guo W., Chen Yu., Gong X., Luo Z., Huang Yi.* Spectroscopic analysis and laser performance of $\text{Tm}^{3+} : \text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ crystal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V. 41, No 11. – P. 115409-1–115409-9.
10. *Rico M., Volkov V., Cascales C., Zaldo C.* Measurement and crystal-field analysis of Er^{3+} energy levels in crystals of $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ with local disorder // *Chem. Phys.* – 2002. – V. 279, No 2–3. – P. 73–86.
11. *Cascales C., Mendez-Blas A., Rico M., Volkov V., Zaldo C.* The optical spectroscopy of lanthanides R^{3+} in $\text{ABi}(\text{XO}_4)_2$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{Mo}, \text{W}$) and $\text{LiYb}(\text{MoO}_4)_2$ multifunctional single crystals: Relationship with the structural local disorder // *Opt. Mater.* – 2005. – V. 27, No 11. – P. 1672–1680.
12. *Mendez-Blas A., Rico M., Volkov V., Zaldo C., Cascales C.* Optical emission properties of Nd^{3+} in $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ single crystal // *Mol. Phys.* – 2003. – V. 101, No 7. – P. 941–949.
13. *Kaminskii A.A., Eichler H.J., Ueda K., Klassen N.V., Redkin B.S., Li L.E., Findeisen J., Jaque D., Garcia-Sole J., Fernandez J., Balda R.* Properties of Nd^{3+} doped and undoped tetragonal PbWO_4 , $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, CaWO_4 and undoped monoclinic ZnWO_4 and CdWO_4 as laser-active and stimulated Raman scattering-active crystals // *Appl. Optics*. – 1999. – V. 38, No 21. – P. 4533–4547.
14. *Garcia-Cortes A., Cascales C., de Andres A., Zaldo C., Zharikov E.V., Subbotin K.A., Bjurshagen S., Pasiskevicius V., Rico M.* Raman scattering and Nd^{3+} Laser Operation in $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$ // *IEEE J. Quantum Electron.* – 2007. – V. 43, No 2. – P. 157–167.

15. *Mendez-Blas A., Volkov V., Cascales C., Zaldo C.* Growth and 10 K spectroscopy of Nd^{3+} in $\text{NdBi}(\text{WO}_4)_2$ single crystal // *J. Alloy. Compd.* – 2001. – V. 323–324. – P. 315–320.
16. *Judd B.R.* Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 127, No 3. – P. 750–761.
17. *Ofelt G.S.* Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *J. Chem. Phys.* – 1962. – V. 37, No 3. – P. 511–520.
18. *Белова И.А., Большииков Ф.А., Воронько Ю.К., Малов А.В., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н.* Интенсивность $f-f$ -переходов редкоземельных ионов Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} в кристаллах кальций-ниобий-галлиевого граната // *Физика твердого тела.* – 2008. – Т. 50, Вып. 9. – P. 1552–1558.
19. *Ryabochkina P.A., Bolshakova E.V., Ushakov S.N., Malov A.V., Nishchev K.N.* Spectroscopic characteristics of the Nd^{3+} ions in garnet crystals // *J. Luminescence.* – 2012. – V. 132, No 1. – P. 240–243.
20. *Ryabochkina P.A., Antoshkina S.A., Bolshakova E.V., Ivanov M.A., Kochurihin V.V., Malov A.V., Ushakov S.N., Shchuchkina N.V., Nishchev K.N.* Hypersensitive transitions of Tm^{3+} , Ho^{3+} and Dy^{3+} rare-earth ions in garnet crystals // *J. Luminescence.* – 2012. – V. 132, No 8. – P. 1900–1905.
21. *Krupke W.F.* Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals // *Phys. Rev.* – 1966. – V. 145, No 1. – P. 325–327.

Поступила в редакцию
21.11.12

Рябочкина Полина Анатольевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей физики, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск, Россия.

E-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Антошкина Светлана Александровна – аспирант кафедры общей физики, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск, Россия.

E-mail: anabel-2005@yandex.ru

Большииков Федор Александрович – кандидат физико-математических наук, инженер, Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск, Россия.

E-mail: bolschikovfa@mail.ru

Ушаков Сергей Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: ushakov@lst.gpi.ru

Климин Сергей Анатольевич – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Россия.

E-mail: klimin@isan.troitsk.ru

Лис Денис Александрович – научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: lisdennis@lsk.gpi.ru

Субботин Кирилл Анатольевич – кандидат технических наук, научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия.

E-mail: soubbot@lsk.gpi.ru

Жариков Евгений Васильевич – доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия; заведующий кафедрой, Российский химико-технологический государственный университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия.

E-mail: zharikov@rctu.ru