

УДК 539.89

ФИЗИКА

В. И. АЛЕКСАНДРОВ, А. А. КАМИНСКИЙ, Г. В. МАКСИМОВА,
академик А. М. ПРОХОРОВ, С. Э. САРКИСОВ, А. А. СОБОЛЬ, В. М. ТАТАРИНЦЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТИМУЛИРОВАННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ИОНОВ Nd^{3+} В КРИСТАЛЛАХ НА ПЕРЕХОДЕ ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$

Люминесценция ионов Nd^{3+} в подавляющем большинстве сред обусловлена переходами с уровней метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}$ на компоненты четырех мультиплетов нижайшего терма 4I . С переходом ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ связана самая интенсивная люминесценция ($\sim 60\%$), на линиях которой в обычных условиях широкополосного оптического резонатора на волнах $\sim 1,06 \mu$ п. возбуждается стимулированное излучение (с.и.). Определенный интерес

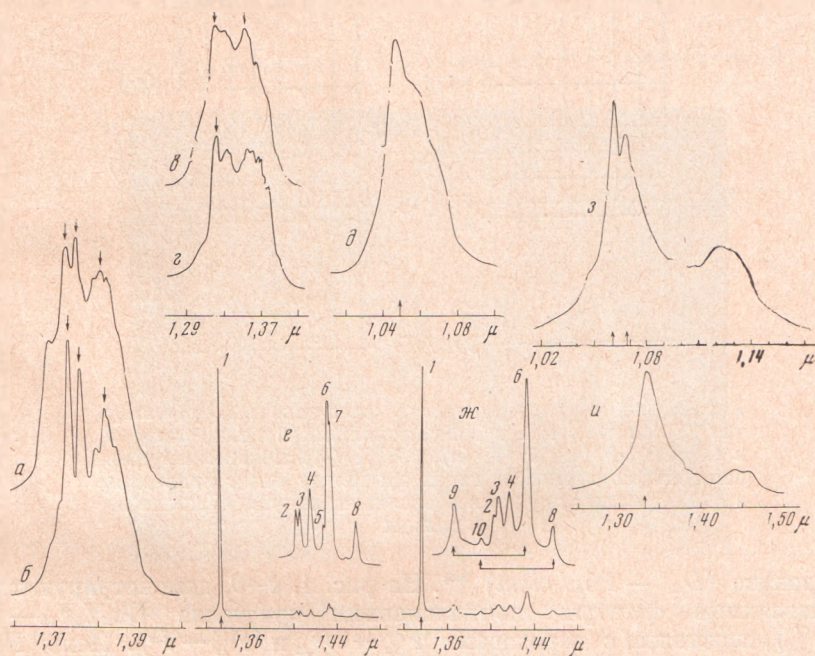


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ (5 вес.%) — Nd^{3+} (2 вес.%) (а, б), $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19} - \text{Nd}^{3+}$ (1 вес.%) (в — д), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{Nd}^{3+}$ (1,5 вес.%, с $\perp F$) (е, ж), $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (10 вес.%) — Nd^{3+} (0,5 вес.%) (з, и), обусловленные переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (а — з, е, ж, и) и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (б, в), при 300° К (а, в, д, ж — и) и 77° К (б, г, е). Прямыми скобками на рис. 1, ж отмечено расщепление состояния ${}^4F_{3/2}$

как в научном, так и в прикладном аспекте представляет получение генерации неодимовых сред и на линиях других переходов, в частности на ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, с длиной волны $\sim 1,35 \mu$. С этой целью нами были исследованы кристаллы $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$, $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с примесью ионов Nd^{3+} . Стимулированное излучение этих соединений на линиях основного перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ было зарегистрировано ранее в работах (1—3).

Кубические кристаллы иттрофлюорита ($\text{CaF}_2 - \text{YF}_3 - \text{Nd}^{3+}$) с пространственной группой $O_h^5 - Fm\bar{3}m$ относятся к смешанным многоцентровым системам ⁽⁴⁾. По данным работы ⁽⁵⁾ граница устойчивости твердых растворов в системе $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ со структурой иттрофлюорита простирается до $\sim 37,5$ мол. % YF_3 . На рис. 1, а, б показаны спектры люминесценции кристалла $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ (5 вес. %) — Nd^{3+} (2 вес. %), обусловленные переходом ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Линии, на частотах которых был обнаружен эффект с.п. *, на рис. 1 указаны стрелками.

В системе $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$, кроме иттрофлюорита, при соотношении компонентов 2 : 5 образуется ⁽⁵⁾ устойчивое соединение $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19}$ со структу-

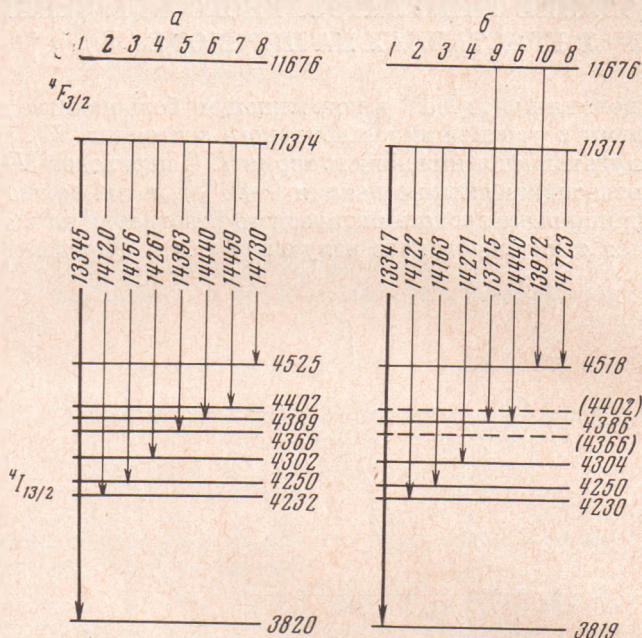


Рис. 2. Схемы кристаллического расщепления мультиплетов ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ ионов Nd^{3+} , входящих в центр типа M , в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ для 77° К (а), 300° К (б). Положение уровней указано в см^{-1} , а переходы между ними приведены в Å. Жирными стрелками обозначены индуцированные переходы

рой тизонита ($D_{6h}^3 - P6_3/mcm$) **. На рис. 1, в—д, демонстрируются неполяризованные спектры люминесценции кристалла $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19} - \text{Nd}^{3+}$ (1 вес. %), связанные с переходами ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Ионы Nd^{3+} в этом соединении также входят в состав активаторных центров (а.ц.) различной структуры.

Фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ имеет гексагональную структуру с пространственной группой $C_{6h}^2 - P6_3/m$. Из-за локальной компенсации избыточного заряда ионов Nd^{3+} в $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ возможно образование нескольких типов а.ц. Спектральные свойства этого соединения при различных способах компенсации заряда Nd^{3+} рассмотрены в работе ⁽⁷⁾. Исследуемые в настоящей работе кристаллы $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ синтезировались без дополнительных компенсирующих примесей и содержали около 1,5 вес. % ионов Nd^{3+} (0,25 ат. %). Образцы, оптические свойства которых определялись пре-

* Генерацию кристаллов $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3 - \text{Nd}^{3+}$ при 300° К на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ наблюдали также авторы работы ⁽⁶⁾.

** Генерацию при 300° К кристаллов $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19} - \text{Nd}^{3+}$ на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ впервые получили Ю. К. Воронько, Р. Г. Микаэлян, В. В. Осико и В. Т. Удовенчик.

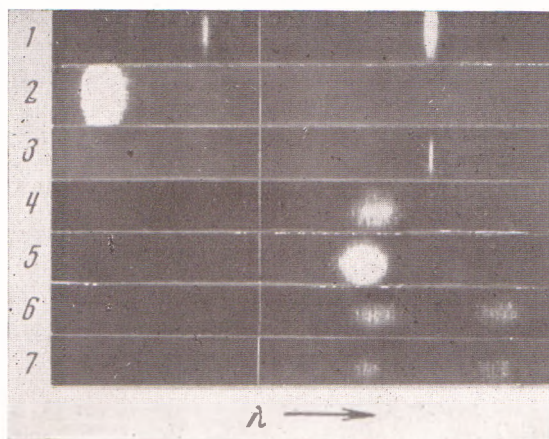


Рис. 3. Спектры генерации ОКГ при 300° К: на основе кристаллов 1 — $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ (5 вес.%) — Nd^{3+} (2 вес.%), 2 — $\text{Ca}_2\text{Y}_5\text{F}_{19} - \text{Nd}^{3+}$ (1 вес.%, $c \perp F$), 3 — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{Nd}^{3+}$ (1,5 вес.%, $c \perp F$), 4 — $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (10 вес.%) — Nd^{3+} (0,5 вес.%), 5 — $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (10 вес.%) — Nd^{3+} (0,5 вес.%) ; ОКГ с к.а.с. на основе 6 — $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{3+} + \alpha\text{-NaCaCeF}_6 - \text{Nd}^{3+}$ (1 вес.%), 7 — $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{3+} + \alpha\text{-NaCaCeF}_6 - \text{Nd}^{3+}$ (1 вес.%). Реперная линия — с $\lambda_p = 10561,5 \text{ \AA}$

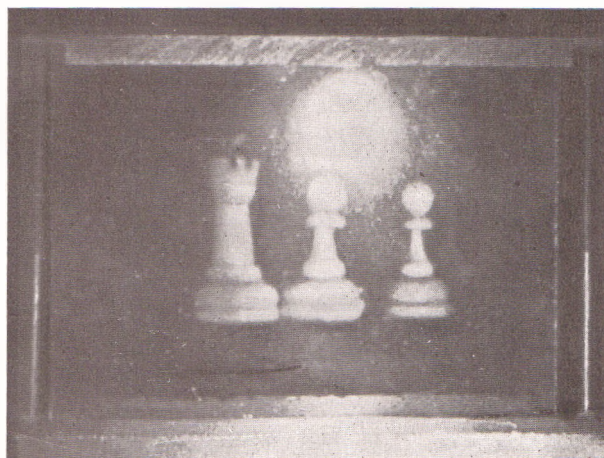


Рис. 1. Фотография квазиосевого восстановленного изображения, формируемого безопорной голограммой сфокусированного изображения

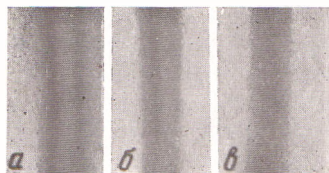


Рис. 1. Рентгенограммы закаленной стали У-10: а — непосредственно после закалки, б — после электронного облучения и последующего отпуска при комнатной температуре в течение 2,5 лет, в — то же без облучения

имущественно одними а.ц.-центрами типа *M* (см. (7)), имели девятиугольную ориентацию. Кристаллы с нулевой ориентацией (оптическая *c* и геометрическая *F* оси совпадали) содержали центры двух типов: *M* и *N*. На рис. 1, *e, ж* показаны спектры люминесценции кристалла $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} - \text{Nd}^{3+}$ ($c \perp F$), связанные с переходом ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Как видно, излучение на этом переходе происходит главным образом на частоте линии $\sim 13345 \text{ \AA}$. Чтобы показать более слабые линии этих спектров, их записали при большей мощности излучения источников возбуждения люминесценции. На рис. 2 приведены схемы кристаллического расщепления мультиплетов ${}^4F_{3/2}$ и ${}^4I_{13/2}$ с идентификацией обнаруженных индуцированных переходов. Для

Т а б л и ц а 1

Кристалл (длина, диаметр, мм; ориентировка) ^а	Т, °К	τ _{люм} , мсек	⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{13/2}		⁴ F _{3/2} → ⁴ I _{11/2}		
			λ _Γ , μ	E _П , Дж В	Δν _{люм} , см ⁻¹	λ _Γ , μ	E _П , Дж В
CaF ₂ — YF ₃ (1—10 вес.%) — Nd ³⁺ (0,2—6 вес.%) l = 39; η ϕ = 5	300	0,48 ^Д	1,3270	12	70	1,0461 ^е	180
			1,3370	10	80	1,0540	6
			1,3585	20	120	1,0632	7
	77	0,48 ^Д	1,3255	40	45	—	—
			1,3380	70	55	—	—
			1,3600	200	60	—	—
Ca ₂ Y ₅ F ₁₉ — Nd ³⁺ (1 вес.%) l = 21; ϕ = 5; ∠ cF = 90°	300	0,36	1,3190	150	80	1,0498	100
			1,3525	180	100	—	—
			1,3200	250	25	—	—
	77	0,36	1,3347	2	4	1,0630	1,5
			1,3345	8	2	—	—
			1,3320	42	130	1,0608	22
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F — Nd ³⁺ (1,5 вес.%) l = 17; ϕ = 6—10; ∠ cF = 0 и 90°	300	0,25	1,3347	2	4	1,0630	1,5
	77	0,25	1,3345	8	2	—	—
	77	0,25	1,3345	8	2	—	—
ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ (вес.%) — Nd ³⁺ (0,5 вес.%) l = 17; ϕ = 5	300	0,45	1,3320	42	130	1,0608	22
HfO ₂ — Y ₂ O ₃ (10 вес.%) — Nd ³⁺ (0,5 вес.%) l = 15; ϕ = 5	300	0,45	1,3305	48	130	1,0604	25

^а Для анизотропных кристаллов характеристики с.п. зависят от взаимной ориентации их геометрической лазерной *F* и оптической *c* осей. ^б Точность измерения длины волны $\pm 10 \text{ \AA}$. ^в Значения E_{Π} пересчитаны на длину кристаллов. ^г Точность измерения длины волны $\pm 1 \text{ \AA}$. ^д Приведенное значение $\tau_{\text{люм}}$ соответствует концентрации ионов Nd^{3+} около 0,5 вес.%. ^е Регистрируется только с кристаллами $\text{CaF}_2 - \text{YF}_3$ (~ 1 вес.%) — Nd^{3+} ($\sim 0,5$ вес.%) (¹⁴).

удобства сопоставления линий на спектрах с переходами на схемах они связаны нумерацией. Анализ низкотемпературных спектров показал, что все восемь наблюдаемых их линий характеризуются концентрационной нечувствительностью. Согласно теории, число компонент мультиплета ${}^4I_{13/2}$ не должно превышать семи.

Кубические кристаллы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с ионами Nd^{3+} обладают очень близкими люминесцентными и генерационными параметрами. Для первого из них на рис. 1, *з, и*, демонстрируются спектры люминесценции для переходов ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, полученные при 300° К.

Измеренные значения люминесцентного времени жизни ($\tau_{\text{люм}}$) метастабильного состояния ${}^4F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} в перечисленных кристаллах, а также ширины их линий люминесценции ($\Delta\nu_{\text{люм}}$), на волнах которых обнаружено с.п., сведены в табл. 1.

В опытах по возбуждению с.п. применялись осветительные системы эллиптического сечения с импульсными ксеноновыми лампами типа ИФП-400. В низкотемпературных измерениях кристаллы устанавливались в трубчатый стеклянный криостат, где они непосредственно контактировали с жидким азотом. Во всех случаях оптический конфокальный резонатор создавался внешними сферическими ($R = 576 \text{ мм}$ для $\lambda \approx 1,06 \mu$ и $R =$

≈ 600 мм для $\lambda \approx 1,35$ μ) интерференционными зеркалами, имеющими максимальное отражение на волнах генерации (пропускание менее 1%). При 77° К связь кристаллов с зеркалами осуществлялась посредством специальных кварцевых световодов. Спектральный состав с.и. в области 1,06 μ (переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ регистрировался фотографически и.-к. пленкой И-1070 при помощи дифракционного спектрографа ДФС-8 с дисперсией $\sim 5,9$ Å/мм (см. рис. 3), а на волнах $\sim 1,35$ μ он изучался фотоэлектрическим методом с применением фотодиода InAs ($\tau = 10^{-6}$ сек.), монохроматора (разрешение ~ 3 см $^{-1}$) и широкополосного осциллографа. С использованием этой же экспериментальной техники измерялись и пороги возбуждения ($E_{\text{п}}$). Все определенные генерационные характеристики приводятся в табл. 1.

Для возбуждения генерации кристаллов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с ионами Nd^{3+} на волнах других линий перехода ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ был применен метод спектроскопии с.и. с использованием ОКГ с комбинированной активной средой (к.а.с.) ($^9, {}^{10}$). Второй средой был выбран кристалл $\alpha\text{-NaCaSrF}_6 - \text{Nd}^{3+}$. Если при 300° К в обычном ОКГ кристалл $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{3+}$ генерирует на волне 10608 Å с шириной линии $\Delta\nu_{\text{r}} \approx 20$ см $^{-1}$ (при трехкратном превышении энергии возбуждения над $E_{\text{п}}$, то спектр с.и. генератора с к.а.с. содержит две линии 10608 и 10673 Å (см. рис. 3, спектр б)). Для кристалла $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Nd}^{3+}$ в обычных условиях с.и. происходит на волне 10604 Å ($\Delta\nu_{\text{r}} \approx 16$ см $^{-1}$), а в ОКГ с к.а.с. на 10604 и 10666 Å (см. рис. 3, спектр 7).

Авторы благодарят Ю. К. Воронько и В. В. Осико за обсуждение результатов работы.

Физический институт им. П. Н. Лебедева и
Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ X. С. Багдасаров, Ю. К. Воронько и др., Кристаллография, **10**, 746 (1965).
- ² K. B. Steinbruegge, R. C. Ohlmann, R. Mazelsky, Bull. Am. Phys. Soc., **12**, 90 (1967).
- ³ В. И. Александров, Ю. К. Воронько и др., ДАН **199**, 1282 (1971).
- ⁴ А. А. Каминский, В. В. Осико, Неорганические материалы, **6**, 629 (1970).
- ⁵ Б. П. Соболев, Е. Г. Ипполитов и др., там же, **1**, 362 (1965).
- ⁶ Б. Я. Забокрицкий, А. Д. Манупельский и др., Укр. физ. журн., **17**, 501 (1972).
- ⁷ Г. В. Максимов, А. А. Соболев, Неорганические материалы, **8**, 1077 (1972).
- ⁸ A. A. Kaminskii, V. V. Osiko et al., Phys. Lett., **22**, 419 (1966).
- ⁹ А. А. Каминский, Письма ЖЭТФ, **7**, 260 (1968).
- ¹⁰ А. А. Каминский, ЖЭТФ, **56**, 83 (1969).