

RARE-EARTH
SCANDOBORATES – NEW
LASER MATERIALS

V. F. PISARENKO

From the analysis of admixture interactions in some types of crystals with ligands and between themselves it is shown that neodymium scandoborate crystals are the most effective materials for miniature lasers.

На основе анализа взаимодействий примесей в кристаллах с основой и между собой показано, почему кристаллы скандобората неодима являются наиболее эффективными материалами для миниатюрных лазеров.

© Писаренко В.Ф., 1996

СКАНДОБОРАТЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ – НОВЫЕ ЛАЗЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В. Ф. ПИСАРЕНКО

Кубанский государственный университет, Краснодар

ВВЕДЕНИЕ

Лазерное излучение используется во многих областях человеческой деятельности: машиностроении, сельском хозяйстве, медицине, связи, для обработки и хранения информации, измерения расстояний, времени и скорости, в научных исследованиях. Разные области применения налагают специфические для этой области требования к лазерам: для сварки, резки и сверления металлов необходимы мощные лазеры непрерывного действия, а для исследования быстропротекающих процессов – лазеры, излучающие очень короткие, но энергичные импульсы, и т.д. В частности, для связи и обработки информации желательно иметь миниатюрные, но довольно мощные импульсные или непрерывные лазеры. Для этого используют твердотельные лазеры с высокоеффективными (то есть с большим КПД) активными элементами.

Требование высокого КПД предъявляется к лазерам всех типов, но в случае твердотельных лазеров с оптической накачкой оно особенно актуально, так как при ламповой накачке из-за плохого согласования спектров испускания лампы и поглощения активного элемента КПД может составлять всего 0,01%, а максимальное значение 12%. Правда, КПД полупроводниковых лазеров достигает примерно 80%, но из-за большой расходности лазерного пучка применение их в некоторых областях сильно ограничено. Газовые лазеры имеют слишком большие габариты, и как миниатюрные использовать тоже не могут. В общем там, где необходимы миниатюрные лазеры с достаточно большими мощностями (0,1–10 Вт), с малой расходностью лазерного пучка, нужно применять твердотельные лазеры.

Наиболее распространенным классическим лазером, излучающим в ближней инфракрасной области спектра (1,06 мкм), является лазер на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом. Рабочими частицами в нем являются ионы неодима Nd^{3+} , и лазер работает по так называемой четырехуровневой схеме.

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$ обладают исключительным набором свойств, делающим их весьма подходящим материалом для твердотельных лазеров. Они прозрачны в очень широкой спектральной области (0,2–5 мкм), механически прочны, обладают высокой лучевой устойчивостью, а по теплопроводности уступают

незначительно только корунду Al_2O_3 , теплопроводность которого приблизительно такая же, как у меди. Кристаллическая структура иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) допускает введение значительных концентраций ионов Nd^{3+} . В настоящее время технология выращивания монокристаллов ИАГ хорошо разработана. Лазер на ИАГ имеет низкий порог генерации. Таким образом, казалось, что этот материал идеально подходит для создания высокоеффективных лазеров. Однако выяснилось, что из-за так называемого концентрационного тушения люминесценции он не может быть использован для миниатюрных высокоеффективных лазеров. Чтобы понять, в чем дело, придется рассмотреть те процессы и явления, которые происходят в кристаллах, содержащих примеси ионов редкоземельных элементов, к которым принадлежит ИАГ : Nd^{3+} .

СВОЙСТВА ИОНА НЕОДИМА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Основной частью лазера, как известно, является активный элемент. В твердотельном лазере это кристаллический или стеклянный стержень. По существу кристалл или стекло являются вместоцищем (средой), в котором размещены собственно активные частицы (ионы или ионные комплексы). Именно они, находясь в оптическом резонаторе, преобразуют энергию излучения источников накачки в лазерное когерентное излучение.

Наиболее употребительными активными частицами на протяжении 35 лет являются ионы редкоземельного элемента неодима Nd^{3+} ($Z = 60$). Электронная конфигурация этого иона такова, что его энергетический спектр, то есть совокупность энергий, которыми может обладать этот ион, позволяет осуществлять наиболее энергетически выгодную четырехуровневую схему работы лазера. Переход $E_1 - E_4$ (рис. 1) возникает вследствие внешнего возбуждения (накачка), затем из-за взаимодействия с решеткой происходит быстрый безызлучательный переход $E_4 - E_3$, а затем лазерный переход $E_3 - E_2$, и снова быстрый переход $E_2 - E_1$. Ион теперь снова готов поглотить следующий квант от источника на-

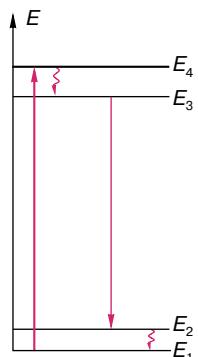


Рис. 1. Четырехуровневая схема работы лазера.

качки. Такой цикл работы иона Nd^{3+} возможен только в том случае, когда он находится в твердом теле, именно воздействие кристалла разрешает упомянутые переходы.

Схема нескольких энергетических уровней иона Nd^{3+} эскизно представлена на рис. 2. Каждый из этих уровней представляет полную энергию иона, то есть энергию кулоновского взаимодействия 57 электронов с ядром ($Z = 60$), их кинетическую энергию, кулоновское и магнитное взаимодействие этих электронов между собой. Оказывается, что энергетические уровни свободного иона неодима вырождены. Это означает, что в случае, когда ион неодима находится в вакууме, энергией, соответствующей данному энергетическому уровню, будут обладать несколько состояний, отличающихся друг от друга ориентацией в пространстве момента количества движения. Когда же ион находится в кристалле, то он оказывается в электрическом неоднородном поле, созданном окружающими его ближними и дальними ионами или ионными группами, образующими кристалл (или стекло). Кажется понятным, что в этом случае энергия иона будет зависеть от того, как ориентировано электронное облако иона неодима

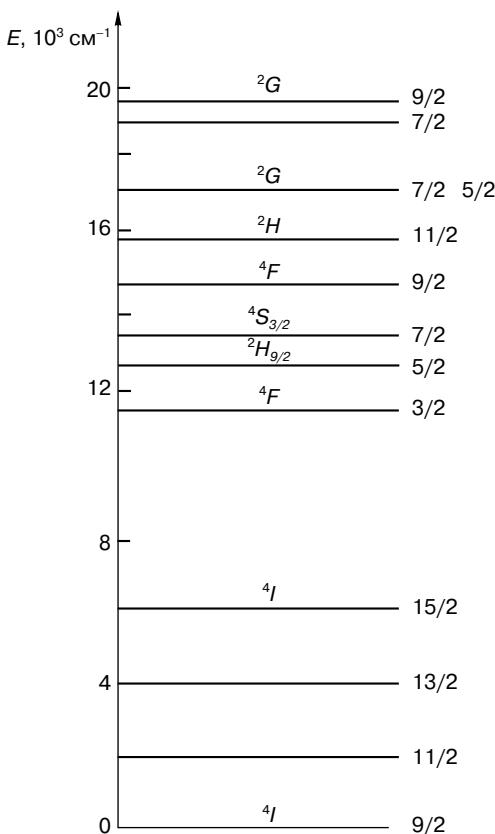


Рис. 2. Схема нижних уровней энергии свободного иона неодима Nd^{3+} .

относительно выделенных направлений в кристалле. Говорят, что в таком случае вырождение снимается и уровень расщепляется на штарковские подуровни. Явление расщепления уровней под действием внешнего по отношению к иону электрического поля носит название эффекта Штарка (штарк-эффект). Число штарковских компонентов определяется симметрией неоднородного кристаллического поля, которая соответствует симметрии окружения данного иона, и теми состояниями, которые имеют место в свободном ионе. Величина же расщепления определяется "силой" кристаллического поля, то есть напряженностью этого поля в том месте, где находится примесный ион.

Так как при любой температуре частицы, образующие кристалл, находятся в колебательном движении, то симметрия окружения и напряженность кристаллического поля – динамические величины. Эти обстоятельства определяют вероятности переходов между уровнями и уширение спектральных линий. Для ионов редкоземельных элементов, и иона Nd^{3+} в том числе, валентные электроны которых не участвуют в ковалентной связи с соседними частицами, уширения спектральных линий ничтожны. Вероятности переходов между некоторыми уровнями становятся значительными, так что время жизни возбужденного уровня ${}^4F_{3/2}$, например, может равняться нескольким микросекундам.

Рассмотрим энергетический спектр иона Nd^{3+} в кристалле ИАГ. В этом кристалле часть ионов Y^{3+} замещается ионами Nd^{3+} . Размеры этих ионов несколько отличаются друг от друга, и это в известной мере ограничивает концентрацию примеси в этом кристалле. Ион Nd^{3+} в этом кристалле окружен десятью ближайшими ионами O^{2-} . Окружение создает электрическое поле, которое сильно расщепляет энергетические уровни, причем поле имеет низкую симметрию. На рис. 3 приведена схема энергетических уровней иона Nd^{3+} , когда он находится в ИАГ. Символы, стоящие слева, показывают, из какого мультиплета свободного иона возникла данная группа уровней, цифры справа – величину энергии в спектроскопических единицах – обратных сантиметрах (cm^{-1}), вертикальные стрелки указывают на возможные переходы, а числа на них – длина волны, которая испускается или поглощается при этом переходе.

Возбужденный ион имеет определенную вероятность испустить квант света (фотон) или передать часть или всю энергию возбуждения кристаллу, увеличив энергию колебаний его решетки. Возбужденный ион (атом) представляет собой колебательную систему со столькими степенями свободы, сколько есть возможных переходов в схеме энергетических уровней. Это означает, что возбужденный ион создает вокруг себя квазистационарное электрическое переменное поле с частотами $v_{mn} = (E_m - E_n)/h$ (v – частота, h – так называемая постоянная План-

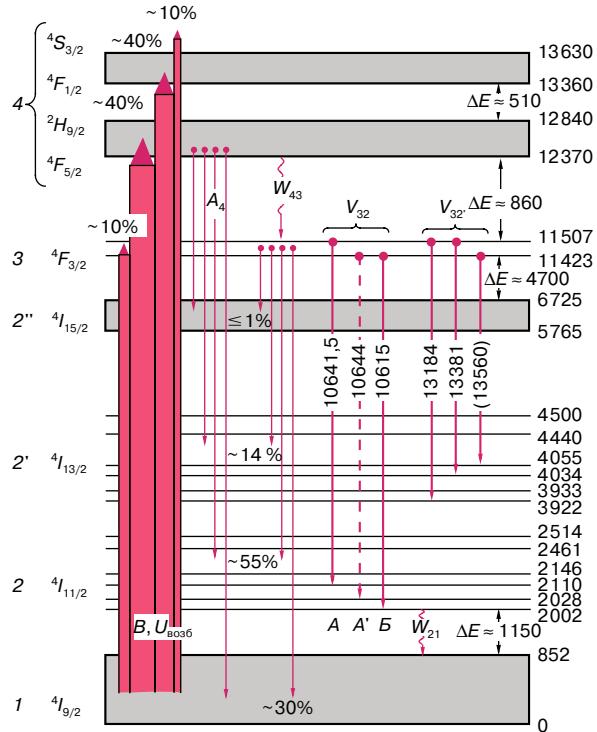


Рис. 3. Обобщенная схема уровней энергии иона Nd^{3+} и переходов между ними в ИАГ.

ка). Это поле поляризует кристаллическую решетку, и если в спектре колебаний ее имеются частоты, равные v_{mn} , то вследствие резонансного взаимодействия энергия от примесного иона переходит к решетке, то есть происходит безызлучательный переход в примесном ионе. Вероятность этого процесса очень велика, так что потеря энергии возбужденного иона происходит за $10^{-12}\text{--}10^{-10}$ с. Так, ион Nd^{3+} , будучи возбужден на уровне ${}^4F_{3/2}$, за 10^{-11} с каскадно отдает свою энергию решетке и оказывается на метастабильном уровне ${}^4F_{3/2}$. Переходы на более низкие уровни соответствуют частотам, значительно превосходящим частоты колебаний решетки кристалла, и поэтому из-за отсутствия резонанса энергия решетке не передается, а со средним временем порядка сотен микросекунд испускается в виде кванта света. Если Nd^{3+} оказывается на уровнях мультиплетов ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{9/2}$, то энергия его возбуждения снова разменяется на фононы – так называют кванты колебаний решетки. Эти процессы создают возможность создать лазер, работающий по четырехуровневой схеме: возбуждение от внешнего источника света с уровнем основного мультиплета ${}^4I_{9/2}$ на уровне ${}^4F_{5/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^4S_{3/2}$ и на лежащие выше. Как показано на рис. 3, энергетические расстояния между всеми этими уровнями невелики, поэтому возбуждение передается решетке и ион Nd^{3+} оказывается

возбужденным с энергией, соответствующей уровням ${}^4F_{3/2}$. С этого уровня ион переходит на уровни ${}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{13/2}$, ${}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{9/2}$, испуская при этом кванты света с длинами волн в диапазонах 1,6; 1,3; 1,06; 0,92 мкм соответственно (наиболее вероятен переход ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$). Дальнейшая релаксация возбуждения идет безызлучательно на нижние штарковские компоненты мультиплета ${}^4I_{9/2}$. Вероятности переходов на разные штарковские компоненты мультиплетов 4I_j различны, их обычно характеризуют величиной, называемой сечением перехода. Эти сечения зависят от вида начального и конечного электронных состояний иона, которые определяются как природой иона, так и статической и динамической составляющими кристаллического поля. Наибольшее сечение, как уже упоминалось, находится на переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{11/2}$, в разных кристаллах оно разное и находится в интервале от 10^{-20} до 10^{-18} см 2 (например, этот переход в YVO 3 : Nd $^{3+}$ имеет сечение $1,3 \cdot 10^{-18}$ см 2 , в ИАГ: Nd $^{3+}$ $7 \cdot 10^{-19}$ см 2 , а в CaF $_2$ $2,3 \times 10^{-20}$ см 2). На переходе ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$, используемом для получения генерации в спектральной области 1,3 мкм, сечение перехода находится в интервале $10^{-20}-10^{-21}$ см 2 .

Большие сечения переходов, быстрая релаксация по близлежащим уровням приводят к тому, что в кристаллах ИАГ: Nd $^{3+}$ при небольших концентрациях неодима (меньше 10^{20} см $^{-3}$) вероятность излучательного перехода с уровня ${}^4F_{3/2}$ практически равна 1, а это обуславливает низкие пороги генерации лазерного излучения.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ

С целью миниатюризации активного элемента необходимо иметь кристаллы с концентрациями активных частиц $\sim 10^{21}-10^{22}$ см $^{-3}$. В случае ИАГ: Nd повышение концентрации неодима выше 10^{19} см $^{-3}$ приводит к резкому падению вероятностей излучательных переходов ${}^4F_{3/2} - {}^4I_j$, а это означает, что резко повышается порог генерации и, главное, сильно падает КПД. На первый взгляд это явление, называемое концентрационным тушением люминесценции (КТЛ), непонятно, так как электронные состояния при таких концентрациях неодима практически не зависят от его концентрации в кристалле. Как показали исследования, причиной КТЛ оказалось взаимодействие ионов Nd $^{3+}$ между собой.

Как уже говорилось, возбужденный ион можно рассматривать как систему осцилляторов, имеющих частоты $v_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$. В случае ионов Nd $^{3+}$ в ИАГ кристаллическое поле расщепляет мультиплеты 4I_j настолько сильно, что переходам ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2}$, а также ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$ и ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2}$ соответствуют одинаковые частоты, то есть такие осцилляторы находятся в резонансе. Это означает, что если вблизи возбужденного иона Nd $^{3+}$ находится невозбужденный Nd $^{3+}$, то из-за электромагнитного взаимодействия часть энергии возбуждения будет

передана соседу, так что оба иона окажутся возбужденными на уровня мультиплетов 4I_j , с которых энергия возбуждения резонансно передается колебаниям решетки, и, таким образом, возбуждение гибнет для испускания.

Вероятность осуществления описанного процесса сильно зависит от расстояния между возбужденным ионом (донором) и невозбужденным (акцептором), она пропорциональна $1/r^6$ (r – расстояние между взаимодействующими ионами). Поэтому при малых концентрациях примесных ионов такой процесс маловероятен, он оказывается существенным для ИАГ и других кристаллов с сильным кристаллическим полем, когда концентрации активных ионов достигают некоторых критических величин. Для ИАГ: Nd $^{3+}$ эта концентрация составляет примерно $5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$. Описанный процесс называют кросс-релаксацией.

Кроме этого процесса имеет место и другой, тоже в конце концов приводящий к потере возбуждения – так называемая миграция возбуждения. Возбуждение от одного иона передается на другой, близлежащий, вследствие резонансного взаимодействия. Для ионов Nd $^{3+}$ это происходит на частотах переходов ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{9/2} - {}^4F_{3/2}$. Возбуждение как бы перепрыгивает с одного иона на другой, мигрируя по кристаллу до тех пор, пока либо наступит рассмотренный выше процесс, либо возбуждение будет передано другой неактивной примеси и, таким образом, будет потеряно для излучения.

В высокочистых кристаллах основной причиной КТЛ является кросс-релаксация, именно она и ставит предел повышения концентраций активной примеси в кристаллах ИАГ и других с сильным кристаллическим полем. Внимательное рассмотрение штарковских расщеплений мультиплетов 4I_j показало, что уменьшение этих расщеплений может вывести из резонанса переходы ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{15/2}$ и ${}^4I_{9/2} - {}^4I_{15/2}$. Отсюда следовало, что необходимо найти такие кристаллы, у которых напряженность кристаллического электрического поля в тех узлах решетки, где находятся ионы неодима, была бы невелика и, кроме того, максимальная частота колебаний решетки тоже была бы такой, чтобы энергии фононов с этой частотой было бы недостаточно для того, чтобы вводить в резонанс чисто электронные переходы.

Заметим, что в свободных ионах (атомах) оптические переходы, то есть переходы с поглощением или испусканием фотона, между уровнями одной конфигурации, в данном случае $4f^3$, не происходят (они запрещены по четности): в спектрах поглощения и испускания частот, соответствующих этим переходам, нет. Если же ион (атом) находится в кристалле, то кристаллическое поле, в частности его динамическая низкосимметричная компонента, так изменяет состояния иона, что указанные переходы оказываются весьма вероятными. Это

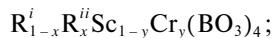
подтверждается анализом экспериментальных данных, представленных в табл. 1.

Из данных этой таблицы следует, что в кристаллах (ИАГ, YAlO_3), в которых ионы неодима окружены непосредственно ионами кислорода O^{2-} , штарковское расщепление мультиплетов 4I_j существенно больше расщеплений в тех кристаллах, в которых ближайшее окружение ионов неодима образовано ионами кислорода, входящими в состав фосфатных, боратных, вольфраматных и других групп, связь в которых носит ковалентный характер. У многих из этих кристаллов узлы кристаллической решетки, в которых может находиться активный ион неодима, низкосимметричны, а максимальная энергия фононов невелика. Именно такие кристаллы являются наиболее подходящими лазерными активными средами с высокой концентрацией ионов Nd^{3+} . К таким кристаллам относятся сложные фосфаты и бораты. Получить кристаллы этих соединений оказалось возможно только из раствора в расплаве. Скорость роста кристаллов в этой технологии не превышает 1–2 мм в сутки, причем оптическое качество кристаллов низкое. Еще одним из таких кристаллов является алюмоборат иттрия $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4 : \text{Nd}^{3+}$. Его спектрально-люминесцентные свойства уникальны. Лазеры, построенные на этих кристаллах и кристаллах с полным замещением ионов иттрия ионами неодима, то есть на кристаллах $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, имеют низкие пороги генерации и высокий КПД. Однако из-за очень сложной технологии получения этих кристаллов лазеры с ними не получили распространения.

СКАНДОБОРАТЫ НЕОДИМА – НОВЫЙ КЛАСС ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проанализировав физико-химические свойства сложных боратов, исследователи [1] нашли, что соединение $\text{YSc}_3(\text{BO}_3)_4$ пригодно для получения его монокристаллов непосредственно из расплава на воздухе по методу Чохральского со скоростями роста 3–4 мм в час. Действительно, прогноз оправдался: кристаллы $\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ были получены [1, 2] и

подробно исследованы [2, 3]. Исследования показали, что спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов этого семейства не уступают ни алюмоборатам, ни фосфатам. Обнаружив это, группа ученых Кубанского государственного университета (В.А. Лебедев, Ю.М. Чуев и др.) изучила весь класс редкоземельных скандоборатов, то есть стабильных соединений типа



здесь $\text{R}^i = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}; \text{R}^{ii} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Lu}$. Оказалось, что эти соединения образуют кристаллы двух разных типов кристаллической структуры, причем тип структуры, а следовательно, и свойства зависят от размеров ионов редкоземельных элементов, входящих в этот кристалл. Если этот размер меньше некоторого критического, то соединение кристаллизуется в так называемой тригональной сингонии. В этом случае ион R^i окружен шестью ионами кислорода, принадлежащими группе BO_3 с ковалентной связью, так что кристаллическое электрическое поле имеет низкую симметрию и сравнительно слабо. Эти обстоятельства определяют высокие эффективности лазерных переходов, с одной стороны, и расстройку практически всех кросс-релаксационных переходов – с другой. Последнее позволяет вводить большие концентрации активных лазерных ионов Nd^{3+} вплоть до $x = 1$, почти не увеличивая вероятностей безызлучательных переходов, а значит, не уменьшая эффективность лазерного излучения. Это и означает, что такой кристалл можно использовать в качестве высокоэффективной высоконконцрированной среды для миниатюрных лазеров средней мощности. Кроме того, выяснилось, что кристаллы этой группы обладают высокой нелинейной диэлектрической восприимчивостью, так что при определенной ориентации кристалла относительно распространения лазерного излучения можно преобразовать инфракрасное излучение неодимового лазера в видимое. То есть на таких кристаллах создается миниатюрный лазер, излучающий

Таблица 1. Расщепление мультиплетов 1I_j иона Nd^{3+} (в cm^{-1}), время жизни уровня $^4F_{3/2}$ и сечение лазерного перехода $^4F_{3/2} - ^4I_{11/2}$ в некоторых кристаллах

Мультиплет иона Nd^{3+}	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$	$\text{YAlO}_3 : \text{Nd}^{3+}$	$\text{PbMoO}_4 : \text{Nd}^{3+}$	$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	$\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$
$^4I_{9/2}$	528	671	363	317	320
$^4I_{11/2}$	266	355	199	220	173
$^4I_{13/2}$	290	495	220	257	193
$^4I_{15/2}$	581	990	408	417	425
$^4F_{3/2}$	59	129	57	110	89
Время жизни $^4F_{3/2}$, мкс	255	180	130	120	120
Сечение перехода $^4F_{3/2} - ^4I_{11/2}$, cm^2	$(2-8) \cdot 10^{-19}$	$(3-5) \cdot 10^{-19}$	$7 \cdot 10^{-19}$	$1,9 \cdot 10^{-19}$	$2,9 \cdot 10^{-19}$

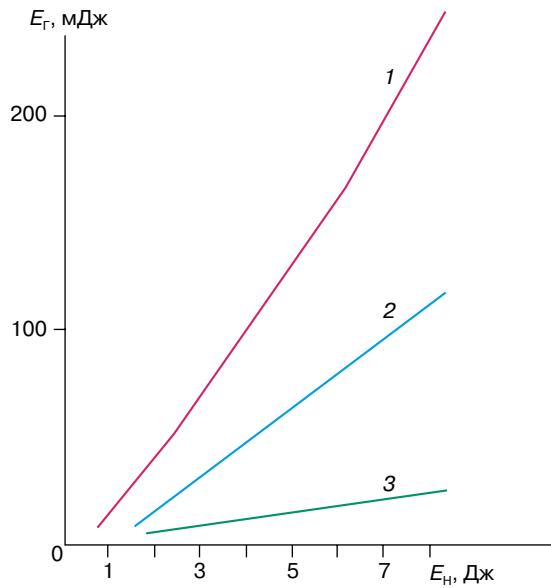


Рис. 4. Зависимость выходной энергии E_r от энергии накачки E_n в режиме свободной генерации лантан-скандиевого бората с хромом и неодимом (1), ИСАГ : Cr, Nd (2) и ИАГ : Nd (3).

в зеленой области спектра. Эксперименты подтвердили это.

Один из важных недостатков всех неодимовых лазерных материалов — малый средний коэффициент поглощения света в той части видимой области спектра, где излучают обычные лампы накачки. Этот недостаток компенсируется введением в кристалл дополнительных примесей, сильно поглощающих свет в этой области спектра и передающих энергию рабочим ионам, то есть ионам неодима. Скандибораты редких земель допускают замещение ионов скандия ионами хрома Cr^{3+} , который значительно увеличивает эффективность лазера в целом. На рис. 4 приведена зависимость энергии излуче-

ния лазера на скандиборате неодима, сенсибилизированного хромом от энергии ламповой накачки в сравнении с такими же параметрами наиболее эффективных лазеров на гранатах. Недавно в литературе появились сведения о том, что на скандиборатовом неодимовом лазере при накачке полупроводниковым светодиодом получен общий коэффициент полезного действия в 67%. Таким образом, в настоящее время наилучшим материалом для твердотельных миниатюрных лазеров средней мощности, по-видимому, является скандиборат неодима, сенсибилизированный ионами хрома для ламповой накачки или без сенсибилизатора для диодной накачки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ефименко В.В., Ивонина Н.П., Кутовой С.А. и др. Синтез и исследование монокристаллов редкоземельных скандиборатов со структурой хантита // Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по росту кристаллов. М., 1988. Т. 3. С. 250–251.
2. Кутовой С.А., Лаптев В.В., Лебедев В.А. и др. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства новых лазерных кристаллов — скандиборатов лантана с неодимом и хромом. // Журн. прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. № 3. С. 370–374.
3. Лебедев В.А., Писаренко В.Ф., Чуев Ю.М. Комплексные исследования редкоземельных скандиевых боратов с хромом и неодимом // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59. № 6. С. 21–29.

* * *

Виктор Федорович Писаренко, доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Кубанского государственного университета, член-корреспондент Международной академии наук высшей школы. Область научных интересов: спектрально-люминесцентные свойства кристаллов и стекол с примесями ионов переходных элементов. Автор более 200 работ и 20 изобретений.