

УДК: 535.34, 535.372, 635.373.3

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ Yb^{3+} В КРИСТАЛЛЕ $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА, УСТРАНЯЮЩЕГО ВЛИЯНИЕ ПЕРЕПОГЛОЩЕНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

Курильчик С. В.¹, Кисель В. Э.¹, Кулешов Н. В.¹, Павлюк А. А.²

¹ Научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий БНТУ,
г. Минск, Республика Беларусь

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН,
г. Новосибирск, Российская Федерация

Создана экспериментальная установка для измерения времен затухания люминесценции редкоземельных ионов в конденсированных средах (кристаллах, стеклах и растворах). С использованием методики, позволяющей устранить влияние перепоглощения излучения, проведены измерения времени затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в кристалле $\text{Yb}^{3+}:\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ в спектральной области около 1 мкм.

Введение

Одной из важнейших характеристик лазерного материала является время жизни верхнего лазерного уровня, определяемое по времени затухания люминесценции. Известно, что перепоглощение (захват излучения) может сильно влиять на измеренное значение времени затухания люминесценции для иттербийсодержащих материалов из-за значительного перекрытия в них полос поглощения и испускания ионов Yb^{3+} . В кристаллах с относительно высоким показателем преломления (кристаллах вольфраматов, молибдатов и др.) перепоглощение наблюдается даже в оптически тонких образцах из-за влияния полного внутреннего отражения. Таким образом, чтобы исключить захват излучения и точно определить время затухания люминесценции в таких материалах, особенно при высоких концентрациях ионов Yb^{3+} , следует применять специальные методы. Известны два основных метода измерений времени затухания люминесценции, позволяющих устранить или существенно снизить влияние перепоглощения. Один из них основан на использовании сменных диафрагм с уменьшающимся диаметром [1], что позволяет ограничить длину пути излучения в исследуемом материале. Но методика определения времени жизни в предельном случае бесконечно малого размера диафрагмы в этом методе недостаточно обоснована. Другим методом, обсуждаемым в работах [2–6], является исполь-

зование для измерений суспензий микропорошков исследуемых материалов. С использованием указанного метода были надежно определены времена жизни ионов Yb^{3+} в кристаллах калий-редкоземельных вольфраматов [3, 4], алюмината иттрия [5] и оксида иттрия [6]. В работах [5, 6] было показано, что влияние перепоглощения важно учитывать и для других редкоземельных ионов (в частности, Er^{3+} и Ho^{3+}) в кристаллах и стеклах, при измерениях времени жизни люминесценции из первого возбужденного электронного состояния.

В данной работе создана экспериментальная установка для измерения времен затухания люминесценции редкоземельных ионов в конденсированных средах (кристаллах, стеклах и растворах) и впервые с использованием метода суспензий микропорошков проведены измерения времени затухания люминесценции ионов Yb^{3+} в кристаллах литий-цинкового молибдата $\text{Yb}^{3+}:\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Yb:LZM).

Методика измерений и образцы кристаллов

Измерения времени затухания люминесценции проводились для суспензий мелкодисперсных порошков монокристаллов в глицерине. Образцы в виде порошков использовались для того, чтобы снизить перепоглощение за счет малых размеров поглощающих (и излучающих) частиц порошка, а глицерин – для выравнивания значений показателей преломления

кристалла и внешней среды, чтобы снизить влияние полного внутреннего отражения на длину пути излучения в частицах кристалла.

Кристаллы Yb:LZM размалывались в порошок, в котором размер зерен составлял несколько десятков микрометров, что на несколько порядков меньше эффективной длины поглощения (величина, обратная коэффициенту поглощения). Именно такой критерий для размеров зерен должен выполняться, чтобы измерения можно было считать корректными, т.к. связь между измеренным временем жизни $t_{\text{изм}}$ и истинным $t_{\text{ист}}$ дается следующим соотношением [5, 6]:

$$t_{\text{изм.}} = t_{\text{ист.}} (1 + kl), \quad (1)$$

где $k = \sigma N$ – коэффициент поглощения в области перекрытия полос поглощения и люминесценции; σ – поперечное сечение поглощения; N – концентрация примесных ионов; l – длина пути излучения в образце.

Длина пути излучения в образце может многократно возрастать за счет эффекта полного внутреннего отражения. Использование глицерина позволяло увеличить угол полного внутреннего отражения для исследованных кристаллов с 27° до 42° .

Для проведения экспериментов кристаллы Yb:LZM выращивались в Институте неорганической химии А.В. Николаева СО РАН. Для этого использовался низкоградиентный метод Чохральского [7]. Были выращены образцы монокристаллов с содержанием ионов иттербия 2 и 10 ат. %. Анализ химического состава кристаллов не выявил наличия посторонних примесей, способных существенно влиять на времена затухания люминесценции ионов Yb³⁺ в выращенных кристаллах.

Для определения спектральных диапазонов возбуждения и регистрации люминесценции были проведены измерения спектров поглощения и люминесценции кристаллов. Спектры поглощения кристаллов Yb:LZM регистрировались с использованием двухлучевого спектрофотометра CARY 5000 при комнатной температуре в поляризованном свете в диапазоне длин волн 800–1050 нм со спектральным разрешением 0,5 нм. Регистрация спектров люминесценции производилась по методу синхронного детектирования при возбуждении излучением лазерного диода в области полос поглощения ионов Yb³⁺. В канале регистрации

использовался монохроматор МДР-12 и фотоприемник на основе InGaAs.

Экспериментальная установка

Для измерения кинетики затухания люминесценции редкоземельных ионов в кристаллах (и других конденсированных средах – стеклах, растворах) была создана экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на рисунке 1.

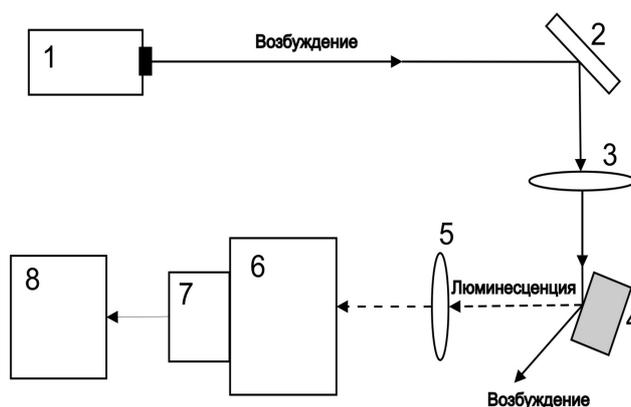


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки для исследования времен затухания люминесценции: 1 – источник возбуждения; 2 – поворотное зеркало; 3 – сферическая линза; 4 – кювета с образцом; 5 – объектив; 6 – монохроматор МДР-12; 7 – фотоприемник; 8 – цифровой осциллограф

Для обеспечения широкого спектрального диапазона возбуждения в качестве источника возбуждающего излучения 1 использовался Nd:YAG лазер, работающий в режиме модуляции добротности (длительность импульсов составляла около 20 нс), с преобразованием частоты излучения (длины волны) в третью гармонику (355 нм) и последующим изменением длины волны в параметрическом генераторе света (ПГС), созданном на основе кристалла ВВО, с диапазоном перестройки длины волны от 400 нм до 2200 нм. Тонкая настройка ПГС для измерений времени затухания люминесценции в кристаллах Yb:LZM осуществлялась по максимальному поглощению излучения в кристалле. Излучение источника возбуждения 1 отражалось плоским зеркалом 2 и фокусировалось сферической линзой 3 на кювету образцом 4 в пятно диаметром 0,2 мм. Для снижения уровня рассеянного излучения кювета устанавливалась таким образом, чтобы отраженное

возбуждающее излучение не попадало в канал регистрации.

Излучение люминесценции собиралось объективом 5 и фокусировалось на входную щель монохроматора 6. Монохроматор МДР-12 со сменными дифракционными решетками, имеющий высокую светосилу, обеспечивал измерения в спектральной области от 600 нм до 3000 нм.

Регистрация сигнала люминесценции осуществлялась быстрым InGaAs фотодиодом 7, работающим в спектральной области от 1000 нм до 2500 нм с временем отклика 0,1 мкс. В качестве фотоприемника в составе установки имелся также быстрый фотодиод на основе кремния, обеспечивающий регистрацию излучения в видимом и ближнем ИК спектральном диапазоне 400–1000 нм с временем отклика около 5 нс. Электрический сигнал с фотодиода подавался на цифровой осциллограф 8 Tektronics TDS-3052 В с полосой пропускания 500 МГц.

Созданная экспериментальная установка обеспечивает спектральный диапазон возбуждения люминесценции 400–2200 нм и спектральный диапазон регистрации кинетики затухания люминесценции 400–2500 нм с временным разрешением 20 нс в диапазоне 400–1000 нм и 0,1 мкс в диапазоне 1000–2500 нм.

Результаты измерений

Результаты измерений спектров поглощения кристаллов Yb:LZM представлены на рисунке 2 (а, б). Полосы наибольшего поглощения в обоих кристаллах наблюдались для поляризации излучения E//a на длинах волн около 972 и 982 нм.

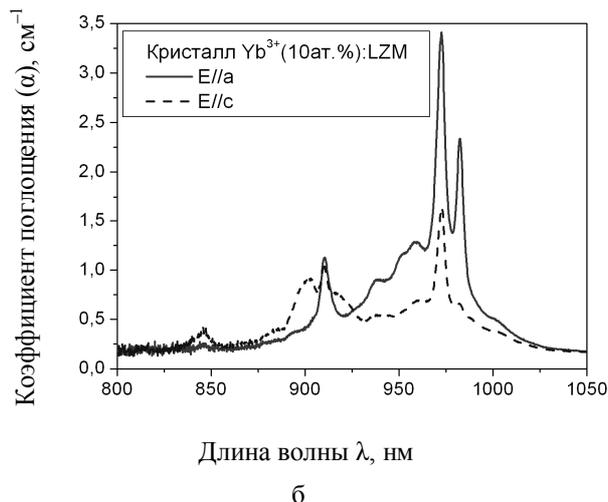
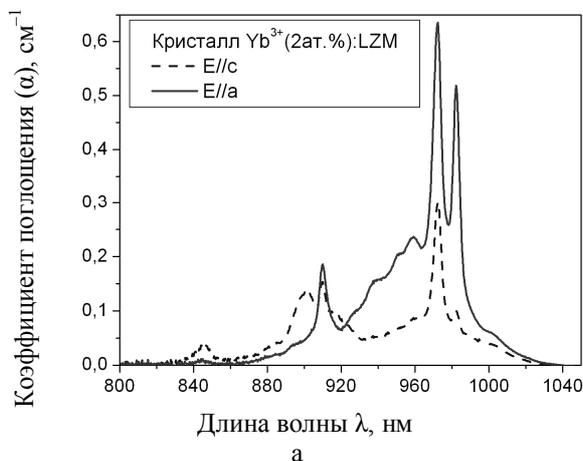


Рисунок 2 – Спектры поглощения кристаллов Yb:LZM с концентрацией ионов иттербия 2 % (а) и 10 % (б)

Для кристалла с содержанием иттербия 2 ат. % максимальное значение коэффициента поглощения в этих полосах составило 0,63 и 0,52 см^{-1} , соответственно. Для кристалла с содержанием активных ионов 10 ат. % коэффициент поглощения на указанных длинах волн достигал 3,37 и 2,32 см^{-1} .

Спектр люминесценции при возбуждении на длине волны 963 нм представляет собой широкую полосу в диапазоне 950–1200 нм полушириной 50 нм с максимумом около 1020 нм (рисунок 3).

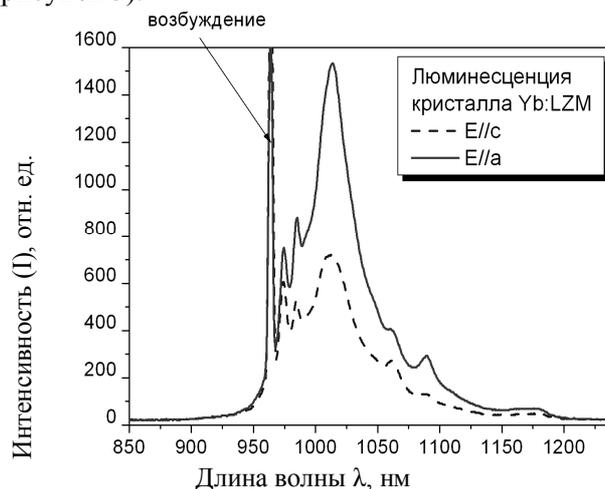


Рисунок 3 – Спектр люминесценции кристалла Yb:LZM

Измерения времени затухания люминесценции ионов Yb³⁺ в кристаллах Yb:LZM проводились на длине волны регистрации в максимуме полосы люминесценции около 1020 нм

при возбуждении в максимуме поглощения на длине волны 972 нм.

Кинетика затухания люминесценции для исследованных образцов хорошо аппроксимировалась моноэкспоненциальной функцией (рисунок 4).

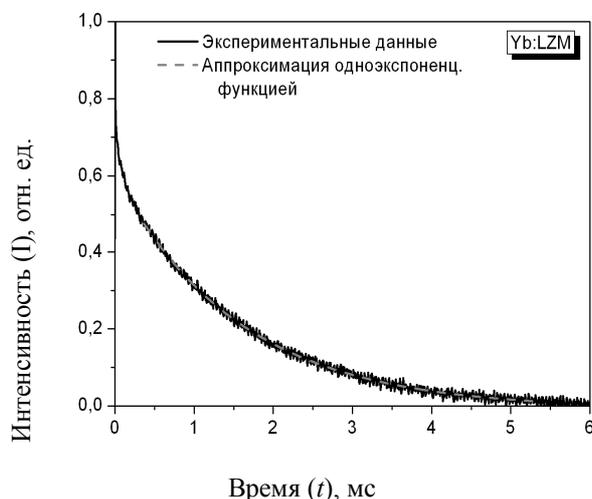


Рисунок 4 – Кинетика затухания люминесценции кристалла Yb (10 %):LZM с аппроксимацией одноэкспоненциальной функцией

Время затухания люминесценции в кристаллах с содержанием иттербия 2 % практически не зависело от весового содержания порошка в суспензии и составляло 1,55 мс.

Для образцов с содержанием иттербия 10% время затухания люминесценции сокращалось по мере снижения весового содержания порошка в суспензии от 1,86 мс для неразбавленного кристаллического порошка (весовое содержание 100 %) до значения около 1,55 мс при весовом содержании порошка в суспензии 10% (рисунок 5).

При дальнейшем разбавлении суспензии значение времени затухания не сокращалось, оставаясь равным 1,55 мс. Различие в значениях измеренного времени жизни (1,86 мс и 1,55 мс) связано с влиянием эффектов перепоглощения в случае неразбавленного порошка.

Таким образом, истинное время затухания люминесценции ионов Yb³⁺ в кристалле литий-цинкового молибдата для обеих концентраций составило 1,55 мс.

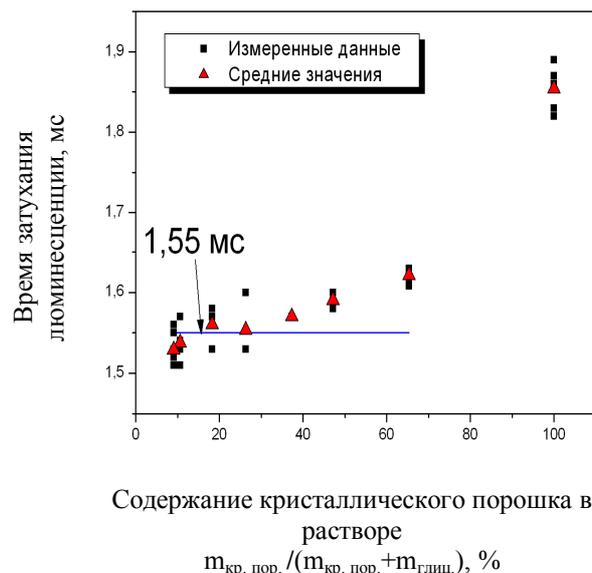


Рисунок 5 – График зависимости времени затухания люминесценции от содержания кристаллического порошка Yb(10 %):LZM в глицерине

Заключение

Создана экспериментальная установка для измерения времени затухания люминесценции редкоземельных ионов в конденсированных средах (кристаллах, стеклах и растворах) в спектральном диапазоне 400–2500 нм с временным разрешением 20 нс в диапазоне 400–1000 нм и 0,1 мкс в диапазоне 1000–2500 нм. С использованием специальной методики (суспензии микропорошков кристаллов в глицерине) проведены измерения времени затухания люминесценции ионов Yb³⁺ в кристаллах литий-цинкового молибдата.

Показано, что для исследованных кристаллов с содержанием примесных ионов иттербия 10 ат. % использование указанной методики позволяет устранить влияние перепоглощения на результат измерения.

Список использованных источников

1. Kuehn, H. Model for the calculation of radiation trapping and description of the pinhole method / H. Kuehn, S. T. Fredrich-Thornton, C. Kraenkel, R. Peters, K. Petermann // Opt. Lett. – 2007. – Vol. 32, № 13. – P. 1908–1910.

2. Sumida, D.S. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media / D.S. Sumida, T.Y. Fan // Optics Letters. – 1994. – № 17. – P. 1343–1345.
3. Pujol, M.C. Growth, optical characterization, and laser operation of a stoichiometric crystal KYb(WO₄)₂ / M.C. Pujol [et al.] // Physical Review B. – 2002. – № 65. – P. 165121–165131.
4. Кисель, В.Э. Люминесцентные и генерационные характеристики кристаллов Yb³⁺: KY(WO₄)₂ с высоким уровнем легирования / В.Э. Кисель [и др.] // Квантовая электроника. – 2006. – №36. – С. 319–323.
5. Boulon, G. Characterization and comparison of Yb³⁺-doped YAlO₃ perovskite crystals (Yb:YAP) with Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ garnet crystals (Yb:YAG) for laser application / G. Boulon, [et al.] // J. Opt. Soc. Am. B. – 2008. – Vol. 25, No 5. – P. 884–896.
6. Auzel, F. Radiation trapping and self-quenching analysis in Yb³⁺, Er³⁺, and Ho³⁺ doped Y₂O₃ / F. Auzel [et al.] // Opt. Mat. – 2003. – Vol. 24, No 2. – P. 103–109.
7. Solodovnikov, S.F. Revised phase diagram of Li₂MoO₄–ZnMoO₄ system, crystal structure and crystal growth of lithium zinc molybdate / S.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, L.I. Yudanova, T.Yu. Kardash, A.A. Pavlyuk, V.A. Nadolnny // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. - № 182. – P. 1935–1943.

Kurilchik S. V., Kisel V. E., Kuleshov N. V., Pavlyuk A. A.

Luminescence lifetime measurements of Yb³⁺ ions in Li₂Zn₂(MoO₄)₃ crystal by using method eliminating reabsorption effect

The experimental setup for luminescence decay time measurements of rear-earth ions in condensed matters (crystals, glasses and solutions) has been developed. Fluorescence decay time of Yb³⁺ ions in Yb:Li₂Zn₂(MoO₄)₃ crystal was measured in the spectral range near 1 μm by using special method eliminating effects of reabsorption.

Поступила в редакцию 01.03.2011.