

02

## Спектрально-люминесцентные свойства $\text{Yb}^{3+}$ в апротонных неорганических жидкостях $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$

© А.С. Бабкин, Е.А. Серёгина, А.А. Серёгин, Г.В. Тихонов

Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,  
249033 Обнинск, Россия  
e-mail: seregina@ippe.ru

Поступила в редакцию 07.06.2018 г.

Зарегистрированы спектры поглощения, люминесценции и время жизни  $\text{Yb}^{3+}$  в растворах при комнатной температуре и спектры люминесценции образцов, охлажденных до 78 К. Получена информация о штарковском расщеплении уровней, сечениях поглощения и вынужденного излучения  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ . Оценена возможность создания лазера на неорганической жидкости  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\text{—Yb}^{3+}$ .

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46703.157-18

### Введение

В развитии твердотельных лазеров (ТТЛ) произошел качественный скачок после появления эффективных лазерных диодов, объединение которых в малогабаритные блоки диодной накачки с выходной мощностью в десятки kW позволило создавать ТТЛ киловаттного уровня с КПД около 50% [1]. Основными трудностями в создании мощных и высокоэнергетических лазеров оказалась организация эффективного теплоотвода. При высоких мощностях возникают внутренние напряжения в твердотельных лазерных матрицах, приводящие к их разрушению. Поэтому появился интерес к созданию мощных лазерных систем с диодной накачкой на апротонных неорганических лазерных жидкостях (НЛЖ), в которых отсутствуют деформации и термические напряжения, что позволит создавать лазерные элементы большого объема с большой плотностью активатора и решать проблему эффективного теплоотвода за счет циркуляции активной среды через резонатор. Кроме того, жидкие лазерные среды значительно дешевле твердотельных матриц, из них можно изготовить элементы практически любых необходимых форм и размеров.

На основе растворов оксихлорида фосфора ( $\text{POCl}_3\text{—SnCl}_4$  и  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ ), активированных  $\text{Nd}^{3+}$ , были изготовлены мощные низкопороговые лазеры с накачкой газоразрядными лампами [2]. Несколько лет назад за рубежом появились предложения по диодной накачке неодимсодержащих НЛЖ [3], а также примеры лазерных устройств на основе жидкостных лазеров с диодной накачкой [4–6]. Однако с точки зрения уменьшения тепловых нагрузок благодаря небольшой разнице в энергиях квантов накачки и генерации более перспективными считаются лазерные среды, активированные  $\text{Yb}^{3+}$ . К достоинствам  $\text{Yb}^{3+}$  можно отнести простую схему уровней энергии (2 мультиплета), что обеспечивает отсутствие потерь на поглощение из возбужденного состояния и на ап-конверсию [7]. Излучательные переходы происходят с нижних штарковских подуровней

единственного возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$  на группу штарковских подуровней основного состояния  $^2F_{7/2}$ . К сожалению, в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные как о спектроскопии, так и о штарковском расщеплении уровней  $\text{Yb}^{3+}$  в апротонных неорганических жидкостях, что не позволяет оценить возможности создания жидкостного иттербиевого лазера на основе апротонных сред.

В настоящей работе приведены результаты измерения и анализа электронных спектров поглощения (ЭСП) и спектров люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в апротонном растворителе  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ . Спектры люминесценции были зарегистрированы как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, что позволило получить более полную информацию о штарковском расщеплении уровней  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ . Найдено время жизни возбужденного состояния, определены сечения поглощения и вынужденного излучения, оценена возможность создания жидкостного иттербиевого лазера.

### Эксперимент

Исследовали образцы  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\text{Yb}^{3+}$  с концентрациями  $\text{Yb}^{3+}$  0.12 mol/l (№ 1) и 0.27 mol/l (№ 2), которые были синтезированы в ГИЦ РФ ФЭИ по методике [8]. Образцы представляли собой растворы  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\text{—Yb}^{3+}$  в кварцевых цилиндрических кюветах с толщиной оптического слоя 1.0 см, с плоско-параллельными окнами и с герметично запаянными заливочными патрубками.

Электронные спектры поглощения растворов  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\text{—Yb}^{3+}$  измеряли на спектрофотометре CARY 500 в режиме регистрации оптической плотности. Бинарный апротонный растворитель  $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$  имеет собственную полосу поглощения в УФ области до 365 nm. В остальном оптическом диапазоне этот растворитель прозрачен. Область поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  находится в диапазоне длин волн 900–1100 nm, в которой и регистрировали оптическую плотность растворов.

Спектры люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  регистрировали на спектрофлуориметре на основе установки СДЛ-2. Измерения люминесценции образцов проводили при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. Схема измерений приведена на рис. 1. Исследуемый образец помещали в криостат. Окна криостата были изготовлены из оптически прозрачного плавленого кварца толщиной 80 мм, с полированными торцевыми поверхностями. Для возбуждения  $\text{Yb}^{3+}$  использовали ксеноновую лампу ДКСШ-150. Длину волны возбуждающего света  $\lambda_{\text{exc}}$ , как правило, 934 нм, выделяли монохроматором МДР-12. Спектры люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  регистрировали через монохроматор МДР-23 фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 в интервале длин волн 940–1200 нм. Сначала измеряли спектр при комнатной температуре 293 К, а затем в криостат заливали жидкий азот и без изменения геометрии образца измеряли спектр люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  при температуре 78 К. Время измерения спектра в области длин волн 965–1070 нм составляло не более 15 мин.

Время жизни  $\tau_{\text{lum}}$  возбужденного состояния  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  измеряли при комнатной температуре на  $\tau$ -метре с использованием импульсной ксеноновой лампы ИСШ-400 с  $\tau_{\text{imp}} \leq 5 \mu\text{s}$ , ФЭУ-62, работающего в интегральном режиме, и запоминающего осциллографа TDS 1012 фирмы Tektronix.

## Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана структура уровней  $\text{Yb}^{3+}$ , отражающая расщепление на штарковские подуровни основного ( $^2F_{7/2}$ ) и возбужденного ( $^2F_{5/2}$ ) состояний. Под действием кристаллического поля (поля лигандов) снимается вырождение, что приводит к расщеплению состояния  $^2F_{7/2}$  на четыре подуровня (1–4) и состояния  $^2F_{5/2}$

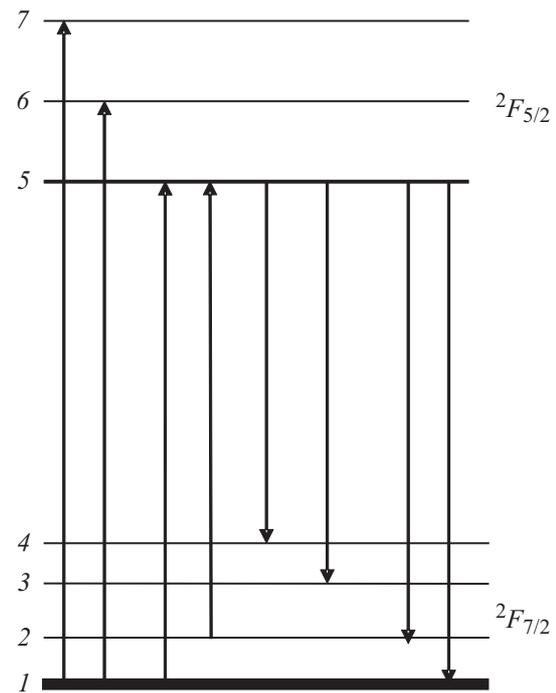


Рис. 2. Структура уровней  $\text{Yb}^{3+}$ .

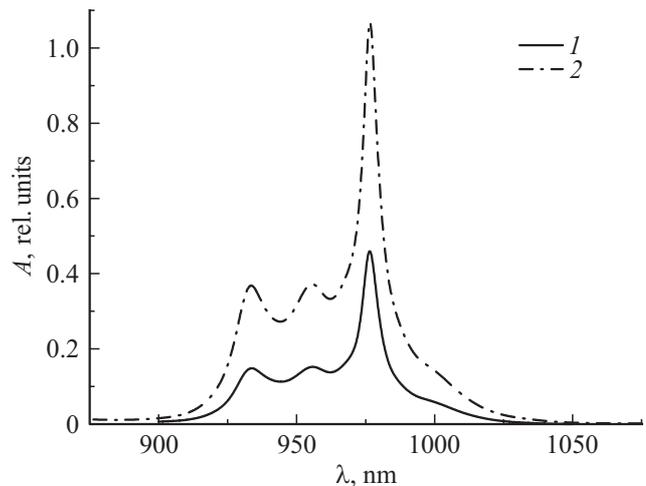


Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$ .  $[\text{Yb}^{3+}] = 0.123$  (1) и  $0.276 \text{ mol/l}$  (2).

на три подуровня (5–7). Информацию о положении и структуре верхних штарковских подуровней получают из анализа ЭСП, а по спектрам люминесценции изучают структуру нижних штарковских подуровней  $\text{Yb}^{3+}$ .

Электронные спектры поглощения растворов  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  показаны на рис. 3. Оптическая плотность описывается законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda)cl, \quad (1)$$

где  $\varepsilon(\lambda)$  — молярный коэффициент поглощения  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $c$  — концентрация  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $l = 1 \text{ cm}$  — толщина светопоглощающего слоя. На рис. 3 видно, что форма ЭСП

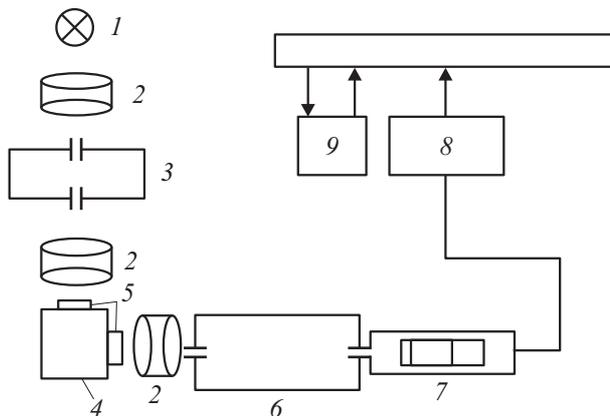
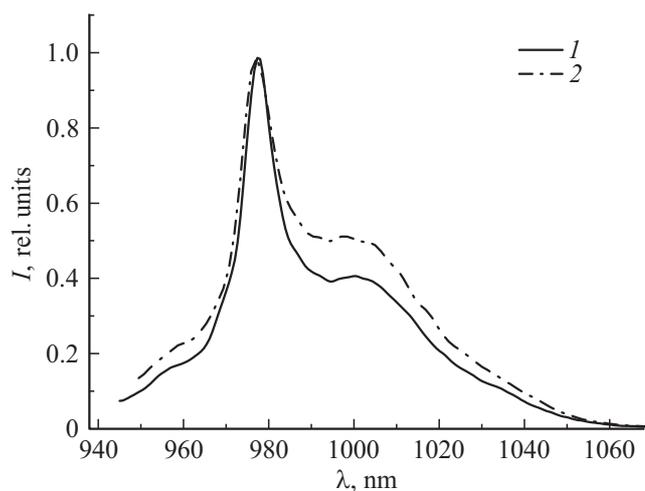
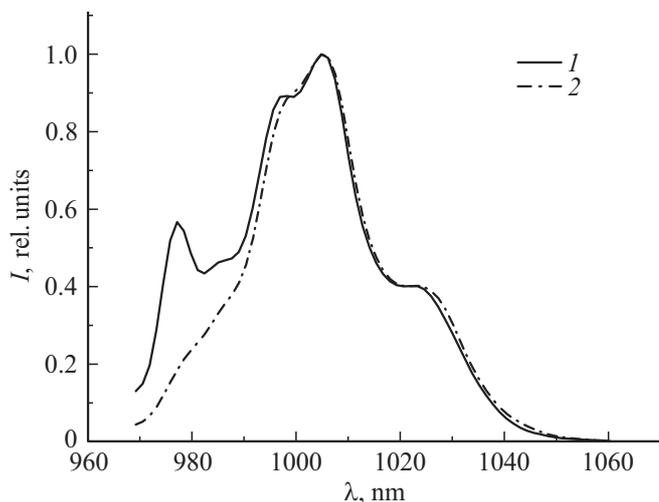


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4$ : 1 — ксеноновая лампа, 2 — система линз, 3 — монохроматор МДР-12, 4 — криостат с образцом, 5 — кварцевые окна, 6 — монохроматор МДР-23, 7 — фотоэлектронный ФЭУ-62, 8 — многоканальный счетчик импульсов, 9 — персональный компьютер.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции растворов  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--Yb}^{3+}$ , нормированные на единицу.  $[\text{Yb}^{3+}] = 0.123$  (1) и  $0.276$  mol/l (2);  $T = 293$  К.



**Рис. 5.** Спектры люминесценции растворов  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--Yb}^{3+}$ , нормированные на единицу.  $[\text{Yb}^{3+}] = 0.123$  (1) и  $0.276$  mol/l (2);  $T = 78$  К.

$\text{Yb}^{3+}$  имеет три выраженных максимума  $\lambda_{\text{max}} = 976, 956$  и  $934$  nm, которые обусловлены переходами  $\text{Yb}^{3+}$  из основного состояния  $^2F_{7/2}$  на штарковские подуровни верхнего возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$ . Эти переходы можно идентифицировать как переходы между нижним подуровнем основного состояния и верхними подуровнями возбужденного состояния:  $1 \rightarrow 5$ ,  $1 \rightarrow 6$  и  $1 \rightarrow 7$  (рис. 2). Зная концентрацию  $\text{Yb}^{3+}$  в образцах и используя выражение (1), рассчитали молярные коэффициенты поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  в растворах  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$ . В максимуме ЭСП  $\lambda_{\text{max}} = 976.5$  nm молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon_{\text{max}} = 3.85 \pm 0.051 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Молярный коэффициент поглощения  $\varepsilon$  связан с сечением поглощения  $\sigma_a$  через число Авогадро  $N_A$ :

$$\sigma_a = (\varepsilon \ln 10) / N_A = (1.46 \pm 0.02) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2.$$

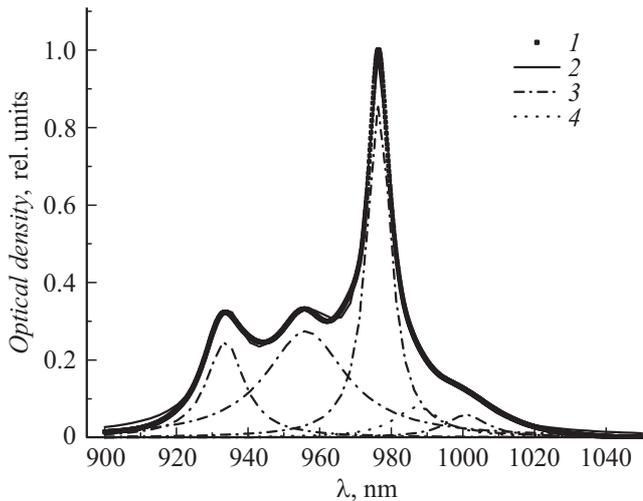
На рис. 4 показаны измеренные при комнатной температуре спектры люминесценции образцов № 1 и № 2, нормированные на единицу. Видно, что формы линий люминесценции подобны, но у образца № 2 с большой концентрацией  $\text{Yb}^{3+}$  левое и особенно правое плечо полосы люминесценции заметно выше, чем у образца № 1. Возможно, что это различие связано с перепоглощением излучения в максимуме поглощения на  $\lambda_{\text{max}} = 977 \pm 1$  nm. Перепоглощение света с увеличением концентрации  $\text{Yb}^{3+}$  в среде увеличивается, а относительная интенсивность люминесценции обр. № 2 при  $\lambda = 977$  nm снижается, что приводит к искажению его формы линии относительно формы линии люминесценции обр. № 1.

Спектры люминесценции, измеренные при охлаждении образцов до температуры жидкого азота, приведены на рис. 5. Спектры люминесценции растворов при разных температурах (рис. 4 и 5) существенно различаются. С целью учета влияния пропускания либо рассеяния света жидким азотом и замороженной матрицей на форму спектров люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  были проведены дополнительные измерения. В криостат на место образца помещали идентичную кварцевую кювету, заполненную раствором  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$  без иттербия, и измеряли спектры в тех же условиях, что и образцы № 1 и № 2. Было установлено, что в пределах точности измерений вклад в спектры от пропускания/рассеяния света жидким азотом и замороженной матрицей не превышал фона и был в  $10^3\text{--}10^4$  раз меньше интенсивности спектров люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  при  $T = 78$  К.

Сравнивая спектры люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  на рис. 4 и 5, можно отметить, что формы спектров для образцов в жидком и замороженном состояниях заметно отличаются друг от друга. При  $\lambda = 977 \pm 1$  nm, соответствующей переходу  $5 \rightarrow 1$  с нижнего подуровня возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$  на нижний подуровень основного состояния  $^2F_{7/2}$ , интенсивность люминесценции максимальна при комнатной температуре, но при  $T = 78$  К резко падает, что особенно заметно для образца № 2. В то же время интенсивность переходов на остальные подуровни состояния  $^2F_{7/2}$  возрастает, достигая максимального значения на  $\lambda = 1005 \pm 2$  nm, соответствующей переходу  $5 \rightarrow 3$  (рис. 2). Вполне вероятно, что на изменения в спектрах люминесценции в жидких и замороженных растворах влияет термодинамически равновесное распределение населенностей по подуровням, которое зависит от температуры среды и описывается выражением

$$N_i = N_1 d_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}, \quad (2)$$

где  $N_1$  — населенность основного подуровня,  $d_i$  — вырождение  $i$ -го подуровня,  $\Delta E_i = E_i - E_1$  — разница в энергиях между  $i$ -м подуровнем и подуровнем 1 основного состояния  $^2F_{7/2}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура среды в кельвинах. Для всех подуровней ионов иттербия  $d_i = 2$ . В условиях термодинамического равновесия выражение (2) справедливо при равенстве



**Рис. 6.** ЭСП раствора  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{Yb}^{3+}$ , нормированный на единицу. 1 — экспериментальные данные, 2 — сумма разложений по лоренцевым функциям, 3 — разложения по лоренцевым функциям, 4 — линия, обусловленная наличием другого типа комплексов  $\text{Yb}^{3+}$ .

суммы населенностей всех подуровней полной концентрации активатора  $N_t$  в растворе. Для  $\text{Yb}^{3+}$

$$N_t = N_1 \sum_{i=1}^7 d_i \exp(-\Delta E_i/kT). \quad (3)$$

Так как концентрация  $\text{Yb}^{3+}$  не зависит от температуры среды, то, согласно выражениям (2) и (3) уменьшение температуры ведет к снижению населенности  $N_i$  штарковских подуровней уровня  ${}^2F_{7/2}$  и одновременно к росту населенности подуровня  $N_1$ .

Для оценки населенностей штарковских подуровней необходимо было определить энергию штарковских подуровней основного и возбужденного состояний  $\text{Yb}^{3+}$ . Информация о положении верхнего состояния  ${}^2F_{5/2}$  и его штарковских подуровней была получена из анализа ЭСП  $\text{Yb}^{3+}$ . Для определения ширины и положения максимумов полос поглощения  $\text{Yb}^{3+}$  экспериментальные спектры аппроксимировали линейной комбинацией функций либо Гаусса, либо Лоренца. Функцию Гаусса рассчитывали по стандартной формуле:

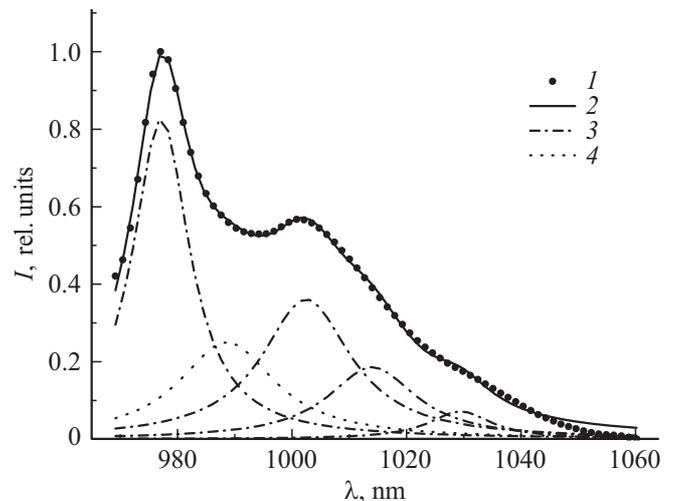
$$A(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{B}{w} \exp\left(-\frac{2(\lambda - \lambda_c)^2}{w^2}\right), \quad (4)$$

для функций Лоренца использовали выражение

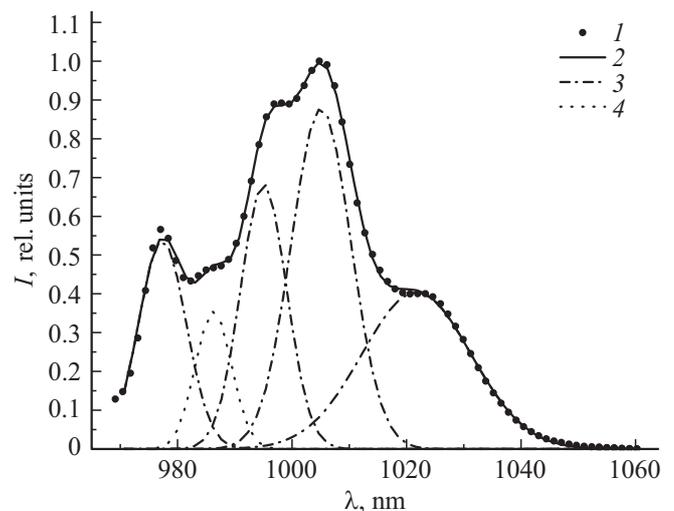
$$A(\lambda) = \frac{2B}{\pi} \frac{w}{4(\lambda - \lambda_c)^2 + w^2}. \quad (5)$$

В выражениях (4) и (5)  $A$  — оптическая плотность,  $B$  — площадь под линией разложения,  $w$  — дисперсия,  $\lambda$  — длина волны;  $\lambda_c$  — длина волны в максимуме распределения.

Расчеты показали, что аппроксимация ЭСП более достоверна при использовании суперпозиции функций Лоренца. На рис. 6 показаны результаты разложения нормированного на единицу ЭСП  $\text{Yb}^{3+}$  образца № 1 по функциям Лоренца. Наилучшая аппроксимация ЭСП была получена описанием суммой пяти функций Лоренца. В табл. 1 для образцов № 1 и № 2 приведены основные параметры расчетов: длина волны в максимуме  $\lambda_c$  и дисперсия распределений  $w$  в нанометрах и эти же величины в обратных сантиметрах  $\nu_c$  и  $\Delta\nu$ , которые соответствуют положению и энергетической ширине возбужденного уровня и его штарковских подуровней



**Рис. 7.** Спектр люминесценции раствора  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  (образец 1) при  $T = 293$  К. 1 — экспериментальные данные, 2 — сумма разложений по лоренцевым функциям, 3 — разложения по лоренцевым функциям, 4 — линия, обусловленная наличием другого типа комплексов  $\text{Yb}^{3+}$ .



**Рис. 8.** Спектр люминесценции раствора  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  (обр. № 1) при  $T = 78$  К. 1 — экспериментальные данные, 2 — сумма разложений по гауссовым функциям, 3 — разложения по гауссовым функциям, 4 — линия, обусловленная наличием другого типа комплексов  $\text{Yb}^{3+}$ .

**Таблица 1.** Параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектр поглощения образцов № 1 и № 2 при  $T = 293 \text{ K}$ 

Номер линии разложения	1				2				3				4				5			
	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
Образец № 1	933.7	12	10710	143	956.2	27	10458	296	976.5	8	10240	94	987.4	16	10128	164	1001.1	14	9989	143
Образец № 2	933.7	12	10710	143	956.4	26	10456	287	976.5	8	10240	94	988	15	10121	150	1001.2	14	9988	143

**Таблица 2.** Параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектры люминисценции образцов № 1 и № 2 при  $T = 293 \text{ K}$ 

Номер линии разложения	1				2				3				4				5			
	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
Образец № 1	977.2	12	10233	126	988.6	20	10115	204	1002.5	19	9751	189	1014	19	9862	185	1029	13	9718	123
Образец № 2	977	11	10235	102	987.8	19	10123	220	1000	20	10000	230	1011.3	19	9888	205	1028.5	16	9723	146

**Таблица 3.** Параметры функций Гаусса, описывающие наилучшим образом спектр люминисценции образцов № 1 и № 2 при  $T = 78 \text{ K}$ 

Номер линии разложения	1				2				3				4				5			
	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$\lambda_c$ , nm	$w$ , nm	$\nu_c$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
Образец № 1	977.4	8	10231	102	986.3	6	10139	74	995.5	8	10051	80	1005	11	9950	128	1021.7	19	9788	218
Образец № 2	981	13	10194	135	990	8	10101	82	996	6.8	10040	69	1005	11	9950	128	1022.8	18.8	9777	180

в шкале энергий. Сравнивая результаты аппроксимаций ЭСП образцов с разными концентрациями  $\text{Yb}^{3+}$ , следует отметить очень хорошее согласие между ними. Первые три линии распределений (№№ 1, 2, 3 в табл. 1) с максимумами на  $\lambda = 934, 956$  и  $976.5 \text{ nm}$  соответствуют переходам с основного подуровня состояния  $^2F_{7/2}$  на штарковские подуровни состояния  $^2F_{5/2}$ . Небольшой пик с максимумом на  $\lambda = 1001 \pm 1 \text{ nm}$  (№ 5 в табл. 1) можно приписать переходу  $2 \rightarrow 5$  (рис. 2). Низкоинтенсивный

пик поглощения с максимумом на  $\lambda = 987 \pm 2 \text{ nm}$  сложно связать с каким-либо переходом между штарковскими подуровнями  $\text{Yb}^{3+}$ . Однако известно, что в растворах на основе оксихлорида фосфора могут существовать несколько типов активных комплексов [2]. Возможно, что зарегистрированная в области максимального поглощения, соответствующего переходу  $1 \rightarrow 5$ , малоинтенсивная полоса связана с поглощением света другими типами комплексов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$ .

По аналогии с ЭСП были обработаны спектры люминесценции растворов  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--Yb}^{3+}$ . Результаты разложения экспериментальных спектров люминесценции образца № 1 показаны на рис. 7 и 8. Спектр люминесценции, измеренный при комнатной температуре, так же как и ЭСП, лучше описывается суперпозицией разложений по функциям Лоренца (рис. 7). Данное обстоятельство свидетельствует об однородном уширении штарковских подуровней, которое может быть связано с динамическим возмущением энергетических уровней из-за колебаний молекул в активных комплексах, и в жидкости оно будет примерно одинаково для всех активных комплексов. Спектры люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$ , измеренные при температуре жидкого азота (рис. 8), лучше описываются распределениями Гаусса, что указывает на преимущественно неоднородное уширение штарковских подуровней основного состояния  $^2F_{7/2}$ . Действительно, в случае низких температур более важную роль начинает играть ближнее окружение активного иона. Незначительные изменения в симметрии окружения иона в разных комплексах приводят к небольшим энергетическим сдвигам в положении штарковских подуровней и как результат к неоднородному уширению суммарной линии перехода.

В табл. 2 и 3 приведены параметры аппроксимации спектров люминесценции суммой разложений по функциям Лоренца и Гаусса. Наибольший интерес представляют положения максимумов интенсивностей полос люминесценции  $\lambda_c$  и их ширина на полувысоте (дисперсия)  $w_c$ . Сравнивая положения максимумов полос люминесценции и их дисперсии для образцов с разными концентрациями  $\text{Yb}^{3+}$ , можно отметить удовлетворительное согласие между описанием спектров люминесценции образцов № 1 и № 2, измеренных при комнатной температуре (табл. 2). Для образца № 1 результаты аппроксимации спектра люминесценции, измеренного при  $T = 78\text{ К}$  (табл. 3), хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными при комнатной температуре. Для образца № 2 результаты аппроксимации спектров люминесценции, измеренных при комнатной температуре и при  $T = 78\text{ К}$ , существенно различаются, особенно сильно искажен низкотемпературный спектр в области  $974\text{--}978\text{ нм}$ , что можно объяснить возросшим перепоглощением света из-за увеличения населенности подуровня  $I$ .

Следует отметить, что в ЭСП и в спектрах люминесценции, измеренных как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота, вблизи перехода  $5 \leftrightarrow 1$   $\lambda = 977 \pm 1\text{ нм}$  обнаружена дополнительная полоса невысокой интенсивности, смещенная примерно на  $10 \pm 2\text{ нм}$  ( $110 \pm 10\text{ см}^{-1}$ ) в ИК область. Как отмечалось выше, в растворах оксихлорида фосфора трехвалентные ионы лантанидов образуют сложные комплексы с продуктами взаимодействия кислоты Льюиса и  $\text{POCl}_3$ . Так, в растворах активированных неодимом, было выявлено и изучено несколько типов активных центров с сильно различающимся ближайшим окружением [2].

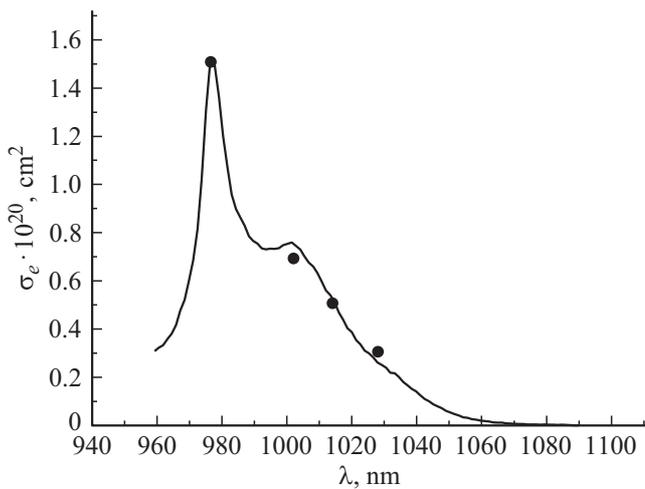
**Таблица 4.** Населенности и энергии подуровней состояния  $^2F_{7/2}$  иона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--Yb}^{3+}$

Номер подуровней	$T = 293\text{ К}$		$T = 78\text{ К}$	
	$E_i, \text{ см}^{-1}$	$N_i/N_t$	$E_i, \text{ см}^{-1}$	$N_i/N_t$
1	0	0.6645	0	0.9661
2	265	0.1809	190	0.0290
3	380	0.1029	290	$4.6 \cdot 10^{-3}$
4	520	0.0517	450	$2.4 \cdot 10^{-4}$

Обнаруженная дополнительная полоса в спектрах поглощения и люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$  может быть объяснена наличием не менее двух типов активных центров с различающимся ближайшим окружением.

Полученные экспериментальные данные были использованы для определения положения штарковских подуровней  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--Yb}^{3+}$ . Энергию верхнего состояния  $^2F_{5/2}$  и его штарковских подуровней определили непосредственно из ЭСП (табл. 1). Энергию штарковских подуровней основного состояния  $^2F_{7/2}$  получили, используя ЭСП и результаты обработки спектров люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  для образцов № 1 и № 2, измеренных при комнатной температуре (табл. 2) и при температуре жидкого азота (табл. 3). Для температуры жидкого азота расчеты были сделаны только для образца № 1, поскольку, как отмечалось выше, спектр люминесценции образца № 2 при  $T = 78\text{ К}$  был искажен из-за высокой концентрации  $\text{Yb}^{3+}$ . Для расчетов энергию подуровня 5 верхнего состояния  $^2F_{5/2}$  брали из ЭСП. Как можно видеть в табл. 1–3, длина волны поглощения и люминесценции основного перехода  $5 \rightarrow 1$  практически не зависит от температуры образца. Поэтому для расчетов энергию уровня 5 полагали равной  $10240\text{ см}^{-1}$  для всех люминесцентных переходов как при комнатной, так и при температуре жидкого азота.

Результаты расчета энергии подуровней основного состояния  $^2F_{7/2}$  представлены в табл. 4. Установлено, что энергия штарковских подуровней  $2 \rightarrow 4$  при температуре жидкого азота на  $70\text{--}90\text{ см}^{-1}$  меньше, чем при комнатной температуре. В табл. 4 приведены в относительных единицах населенности всех подуровней основного состояния  $^2F_{7/2}$ , рассчитанные по формуле (3). Из табл. 4 видно, что при  $T = 78\text{ К}$  населенности подуровней  $2\text{--}4$  меньше, а населенность подуровня  $I$  намного больше, чем при  $T = 293\text{ К}$ . Такое изменение населенностей подуровней приводит к изменению вероятности спонтанного излучения на эти подуровни, а именно, вероятность излучения на подуровни  $2\text{--}4$  возрастает, а на подуровень  $I$  резко падает. По-видимому, перераспределение населенностей нижних подуровней в наибольшей степени влияет на изменения в спектральной зависимости интенсивности люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$  при разных температурах среды. Следует обратить внимание и на то, что существенные изменения



**Рис. 9.** Спектральная зависимость сечения излучения  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$ . Непрерывная линия — эксперимент, точки — расчет.

населенностей штарковских подуровней состояния  $^2F_{7/2}$  при  $T = 78$  и  $293$  К и увеличивающаяся с нагревом среды энергия теплового движения атомов в жидкости могут приводить к различиям во взаимодействии ионов иттербия с ближайшим окружением и, как следствие, к небольшим сдвигам в положении штарковских подуровней, которые были замечены в наших экспериментах.

Для определения сечений вынужденного излучения был использован метод взаимности Мак Камбера [9], который часто применяется для расчета сечений в двухуровневых системах и дает удовлетворительные результаты [10–13]. В этом методе устанавливается связь между сечениями излучения  $\sigma_e$  и поглощения  $\sigma_a$  в терминах энергетических уровней  $E_k$  и их вырождений  $d_k$ . В нашем случае выражение для расчета  $\sigma_e$  имеет следующий вид:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{(E_i - E_j)}{kT}\right), \quad (6)$$

где

$$Z_l = \sum_{k=1}^4 d_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)$$

и

$$Z_u = \sum_{k=5}^7 d_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right).$$

Здесь  $Z_l$  и  $Z_u$  — статистические суммы верхнего и нижнего состояний соответственно.

При комнатной температуре образца сечение излучения в максимуме  $\sigma_e(976.5 \text{ nm}) = 1.51 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . На рис. 9 приведены результаты расчета  $\sigma_e$  по формуле (6) для нескольких длин волн и экспериментально полученная спектральная зависимость сечения излучения

$\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$ . Можно отметить вполне удовлетворительное согласие расчета с экспериментальными данными.

Излучательное время жизни  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$  рассчитывали с учетом связи сечения излучения с вероятностью спонтанного перехода между энергетическими уровнями с использованием формулы Фюхтбауэра–Ладенбурга (ФЛ) для линии люминесценции, имеющей лоренцеву форму [14]:

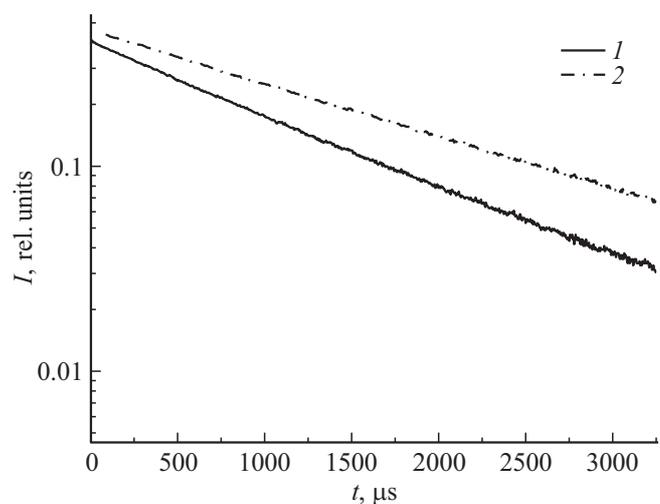
$$\tau_{\text{rad}} = \left(\sum_{i=1}^4 A_{5i}\right)^{-1}, \quad (7)$$

где

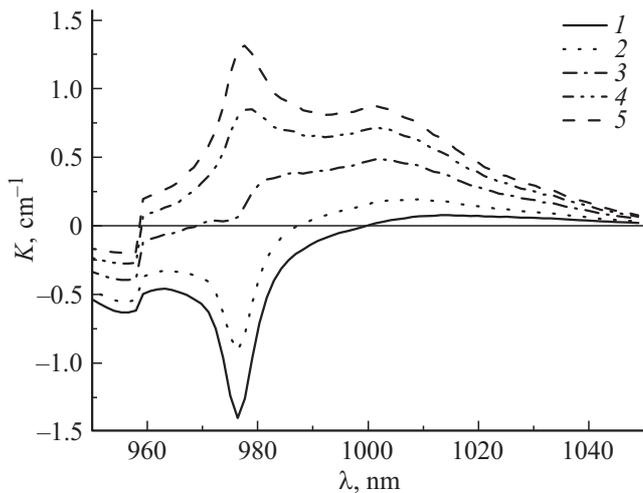
$$A_{5i} = 4\pi^2 n^2 c \frac{\Delta\nu_{5i} \sigma_{5i}}{\lambda_{5i}^2}.$$

В этом выражении  $A_{5i}$  — вероятность излучательного перехода с подуровня 5 возбужденного состояния  $^2F_{5/2}$  на нижележащие  $i$ -подуровни основного состояния  $^2F_{7/2}$ ,  $n$  — коэффициент преломления среды,  $c$  — скорость света,  $\sigma_{5i}$  — сечение вынужденного излучения,  $\lambda_{5i}$  — длина волны и  $\Delta\nu_{5i}$  — ширина линии излучения. Рассчитанное излучательное время жизни  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4$   $\tau_{\text{rad}} = 1125 \mu\text{s}$ .

Экспериментально время затухания люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  было измерено на  $\tau$ -метре. Временные зависимости интенсивности люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  при импульсном облучении образцов показаны на рис. 10. Затухание люминесценции хорошо аппроксимируется одной экспоненциальной функцией как для образца № 1, так и для образца № 2. Время затухания  $\tau$  для образцов № 1 и № 2 составило 1090 и 1650  $\mu\text{s}$  соответственно. Следует отметить, что хорошее совпадение экспериментального  $\tau$  и расчетного  $\tau_{\text{rad}}$  для образца № 1 указывает на высокое качество приготовленного раствора. Для образца № 2 измеренное  $\tau$  значительно больше расчетного



**Рис. 10.** Временные зависимости интенсивности люминесценции растворов  $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{Yb}^{3+}$ .  $[\text{Yb}^{3+}] = 0.123$  (1) и  $0.276 \text{ mol/l}$  (2).



**Рис. 11.** Спектральная зависимость линейного коэффициента усиления — поглощения среды  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  при  $\beta = 0.2$  (1), 0.3 (2), 0.5 (3), 0.65 (4), 0.75 (5). Концентрация иттербия —  $1.66 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

$\tau_{\text{rad}}$ , что связано, скорее всего, с перепоглощением света из-за большой концентрации  $\text{Yb}^{3+}$ .

И, наконец, для оценки возможности получения генерации представляет интерес определить спектральную зависимость линейного коэффициента усиления  $K(\lambda)$  исследуемых растворов в условиях накачки  $\text{Yb}^{3+}$ :

$$K(\lambda) = k_{\text{amp}} - k_{\text{abs}} = N_u \sigma_e(\lambda) - N_l \sigma_a(\lambda),$$

где  $k_{\text{amp}}$  и  $k_{\text{abs}}$  — линейные коэффициенты усиления и поглощения,  $N_u$  и  $N_l$  — населенности всех штатковских подуровней возбужденного  ${}^2F_{5/2}$  и основного  ${}^2F_{7/2}$  состояний в процессе накачки среды,  $\sigma_a(\lambda)$  — сечение поглощения,  $\sigma_e(\lambda)$  — сечение вынужденного излучения. Введя безразмерный коэффициент  $\beta = N_u/N_l$  и заменяя  $N_l$  на  $(N_l - N_u)$ , получаем выражение для расчета линейного коэффициента усиления в следующем виде:

$$K(\lambda) = N_l [\beta(\sigma_e(\lambda) + \sigma_a(\lambda)) - \sigma_a(\lambda)].$$

Здесь  $N_l$  — концентрация  $\text{Yb}^{3+}$  в лазерной жидкости. Зная  $N_l$  и привлекая спектральные зависимости для сечений  $\sigma_e(\lambda)$  и  $\sigma_a(\lambda)$ , рассчитали спектральные зависимости  $K(\lambda)$  для различных значений  $\beta$  (рис. 11). На рис. 11 видно, что, начиная с  $\beta > 0.2$ , усиление становится больше поглощения в области  $\lambda = 1000\text{--}1040 \text{ nm}$ . С ростом  $\beta$   $K(\lambda)$  растет, расширяется и смещается в коротковолновую область. С увеличением мощности накачки в коротковолновую область смещается также и максимум  $K(\lambda)$ . При  $\beta > 0.5$  область усиления расширяется от 980 до 1040 nm, что указывает на возможность создания на этой среде перестраиваемых лазеров с диодной накачкой. Таким образом, большой коэффициент усиления в широкой области длин волн делает перспективными среды на  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  для изготовления прокачных

жидкостных лазеров с диодной накачкой, работающих при комнатной температуре.

## Заключение

Измерены и проанализированы спектральные зависимости поглощения и люминесценции  $\text{Yb}^{3+}$  в растворах  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$ . Исследована структура штатковских подуровней основного состояния  ${}^2F_{7/2}$  при комнатной температуре и при температуре жидкого азота. В замороженных растворах обнаружен энергетический сдвиг штатковских подуровней в сторону меньших энергий на  $70\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению с энергией подуровней в жидких растворах. Получены экспериментальные данные о сечениях поглощения и вынужденного излучения переходов  ${}^2F_{7/2} \leftrightarrow {}^2F_{5/2}$ . Сечения в максимумах составили:  $\sigma_a(976.5 \text{ nm}) = 1.46 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  и  $\sigma_e(976.5 \text{ nm}) = 1.51 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . По полученным данным рассчитаны спектральные зависимости коэффициента усиления для разных значений относительной заселенности верхнего возбужденного уровня  ${}^2F_{5/2}$ . Установлено, что спектры коэффициента усиления для растворов  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  зависят от плотности накачки и представляют собой широкую полосу от 980 до 1050 nm.

Таким образом, генерация на неорганических жидкостях  $\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$  с использованием диодной накачки при комнатной температуре может быть получена на переходе  ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  в области 980–1040 nm. Для эффективной генерации необходимо обеспечить высокие плотности энергии накачки и равномерную прокачку лазерной жидкости через резонатор.

## Список литературы

- [1] Глухих И.В., Димаков С.А., Курунов Р.Ф., Поликарпов С.С., Фролов С.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 8. С. 70.
- [2] Аникиев Ю.Г., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б. Лазеры на неорганических жидкостях. М.: Наука, 1986. 248 с.
- [3] Ault Earl R., Comaskey Brian J., Kuklo Thomas C. High Average Power Laser Using a Transverse Flowing Liquid Host: U.S. Patent 6600766 B1. 2003.
- [4] Zheng X., Yi S., Chunling L., Mi L., Xiufang X., Liqing L., Yali W., Feng Y., Deyong W., Jianfeng J., Bo T., Wenqiang L(U). // High Power Laser and Particle Beams. 2006. V. 18. N 12. P. 1941.
- [5] Zheng X., Mi L., Chunling L., Yali W. // Acta Optica Sinica. 2010. V. 30. N 9. P. 2620.
- [6] Mi L., Yali W., Chunling L., Jiao W., Liqing L. // Acta Optica Sinica. 2011. V. 31. N 2. P. 135.
- [7] Boulon G. // J. All. Comp. 2008. V. 451. P. 1.
- [8] Тихонов Г.В., Бабкин А.С., Серёгина Е.А., Серёгин А.А. // Неорг. матер. 2017. Т. 53. № 10. С. 1122. doi 10.7868/S0002337X17100165; Tikhonov G.V., Babkin A.S., Seregina E.A., Seregin A.A. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. N 10. P. 1097. doi 10.1134/S0020168517100168
- [9] McCumber D. E. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. A954.

- [10] DeLoach Laura D., Payne Stephen A., Chase L.L., Smith Larry K., Kway Wayne L., Krupke William F. // IEEE J. Quant. Electron. 1993. V. 29. N 4. P. 1179.
- [11] Мелькумов М.А., Буфетов И.А., Кравцов К.С., Шубин А.В., Дианов Е.М. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 9. С. 843.
- [12] Шукшин В.Е. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. 2008. Т. 64. С. 3.
- [13] Демеш М.П., Гусакова Н.В., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В., Григорьев С.В., Крот Ю.А., Космына М.Б., Шеховцов А.Н. // Приборы и методы измерений. 2015. Т. 6. № 2. С. 211.
- [14] Каменский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.