

Спектрально-люминесцентные свойства Yb^{3+} в $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3$

© Е.А. Серегина, А.А. Серегин, Г.В. Тихонов

АО „ГНЦ РФ–ФЭИ“,
249033 Обнинск, Калужская обл., Россия
e-mail: seregina@ipre.ru

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

В окончательной редакции 23.04.2020 г.

Принята к публикации 02.06.2020 г.

Измерены спектры поглощения, люминесценции и люминесцентное время жизни возбужденного состояния Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$. Получена информация о штарковском расщеплении энергетических уровней, сечениях поглощения и вынужденного излучения Yb^{3+} в $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3$. Рассмотрена возможность создания иттербиевого лазера на неорганической жидкости $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ с диодной накачкой.

Ключевые слова: иттербий, тионилхлорид, поглощение, люминесценция, штарковское расщепление энергетических уровней, сечение вынужденного излучения.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50012.305-20

Введение

Появление эффективных лазерных диодов и их объединение в малогабаритные блоки диодной накачки с выходной мощностью в десятки кВ позволило создавать твердотельные лазеры киловаттного уровня с оптическим КПД около 50% [1]. Основной трудностью в работе мощных лазеров является организация эффективного теплоотвода для уменьшения возникающих внутренних напряжений, которые приводят к разрушению твердотельных лазерных матриц. Поэтому и появился интерес к лазерным жидкостям, в которых отсутствуют деформации и термические напряжения, что позволяет создавать лазерные элементы большого объема с большой плотностью активатора и решить проблему эффективного теплоотвода за счет циркуляции активной среды через резонатор [2]. Кроме того, разрабатываются новые методы продольной диодной накачки активных сред для существенного уменьшения влияния тепловой линзы на параметры выходного излучения, что приводит к снижению расходимости вплоть до дифракционного предела [3–5].

Несколько лет назад появились предложения по диодной накачке неодимсодержащих апротонных неорганических лазерных жидкостей [3], а также примеры лазерных устройств [6–8]. С точки зрения уменьшения тепловых нагрузок более перспективными являются лазерные среды, активированные Yb^{3+} , у которых благодаря существенно меньшей разнице в энергии квантов накачки и генерации тепловые потери в 3–4 раза меньше, чем у сред, активированных Nd^{3+} . К достоинствам Yb^{3+} можно отнести простую схему энергетических уровней (2 мультиплета), что обеспечивает отсутствие потерь на поглощение из возбужденного состояния и на апконверсию [9]. Излучательные переходы в Yb^{3+} происходят с нижних штарковских подуровней единственного

возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на группу штарковских подуровней основного состояния $^2F_{7/2}$. К настоящему времени нам известны только работы [10,11], в которых приведены экспериментальные данные о спектроскопии и штарковского расщепления уровней Yb^{3+} в апротонном растворителе $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ и показана возможность создания жидкостного иттербиевого лазера с диодной накачкой на этой среде. Однако оксихлорид фосфора (POCl_3) является высокотоксичным веществом, и работа с ним требует специальных мер безопасности.

Менее токсичные лазерные жидкости, активированные ионами неодима, были разработаны на основе растворителей с низкими донорным числом и диэлектрической проницаемостью за счет введения сильных электроноакцепторов [12]. В настоящей работе представлены результаты исследования такого растворителя на основе тионилхлорида, а именно $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3$, активированного Yb^{3+} . Были проведены измерения и анализ электронных спектров поглощения и люминесцентных характеристик Yb^{3+} в этом растворителе и сделана оценка возможности создания жидкостного иттербиевого лазера на $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$.

Эксперимент

Устойчивые жидкости $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ с концентрацией $[\text{Yb}^{3+}] > 0.1 \text{ mol/l}$ были приготовлены растворением соединений иттербия в $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3$ по методике [11]. В некоторых образцах концентрация Yb^{3+} достигала 1 mol/l, что в 3–4 раза больше, чем в растворах $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4$ [10].

Электронные спектры поглощения растворов $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ измеряли на спектрофотометре CARY 500 в режиме регистрации оптической плотности. Бинарный апротонный растворитель $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3$

имеет собственную полосу поглощения от дальнего ультрафиолета до 365 nm. В остальном оптическом диапазоне растворитель прозрачен. Область поглощения Yb^{3+} находится в диапазоне длин волн 900–1100 nm, в которой и регистрировали оптическую плотность растворов.

Спектры люминесценции Yb^{3+} измеряли на спектрофлуориметре на основе установки СДЛ-2. Для возбуждения Yb^{3+} использовали ксеноновую лампу ДКСШ-150. Длина волны возбуждающего света λ_{exc} , которую выделяли монохроматором МДР-12, была, как правило, 942 ± 4.8 nm. Спектры люминесценции Yb^{3+} регистрировали через монохроматор МДР-23 фотоэлектронным умножителем ФЭУ-62 в интервале длин волн 950–1200 nm. Фотокатод ФЭУ-62 охлаждали парами жидкого азота, что позволило резко снизить уровень темнового тока и существенно повысить отношение сигнала к шуму. Спектральное разрешение, определяемое шириной выходной щели монохроматора МДР-23, составляло ≤ 2.5 nm. Люминесцентное время жизни τ_{lum} возбужденного состояния Yb^{3+} в $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ измеряли на τ -метре с использованием импульсной ксеноновой лампы ИСП-400 с $\tau_{\text{imp}} \leq 5 \mu\text{s}$, ФЭУ-62, который работал в интегральном режиме, и запоминающего осциллографа TDS 1012 фирмы Tektronix.

Все измерения с растворами $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ проводили при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Для удобства анализа экспериментальных данных на рис. 1 схематично показана структура уровней Yb^{3+} , отражающая расщепление на штарковские подуровни основного $^2F_{7/2}$ - и возбужденного $^2F_{5/2}$ -состояний. Штарковская структура уровней иона иттербия образуется под действием окружающих ионов — поля лигандов, которое снимает вырождение энергетических уровней Yb^{3+} , что приводит к расщеплению состояния $^2F_{7/2}$ на четыре подуровня (1–4), а состояния $^2F_{5/2}$ на три подуровня (5–7) (рис. 1). Информацию о положении верхних штарковских подуровней получают из анализиспектров поглощения. Положение нижних штарковских подуровней Yb^{3+} определяют из совместного анализа спектров люминесценции и спектров поглощения.

В отличие от растворов оксихлорида фосфора [10,11] в растворах тионилхлорида спектрально-люминесцентные свойства Yb^{3+} , такие как люминесцентное время жизни τ_{lum} , спектры поглощения и люминесценции, зависели не только от состава растворителя, но и от исходного соединения иттербия. Так, в свежеприготовленных растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ из хлорида иттербия (YbCl_3) (как безводного, так и кристаллогидрата) τ_{lum} Yb^{3+} было больше, чем в растворах из трифторацетата иттербия ($\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$). Для образцов с толщиной оптического пути $l \sim 0.5$ см и $[\text{Yb}^{3+}] < 0.2$ mol/l кинетика затухания люминесценции Yb^{3+} подчинялась экспоненциальному

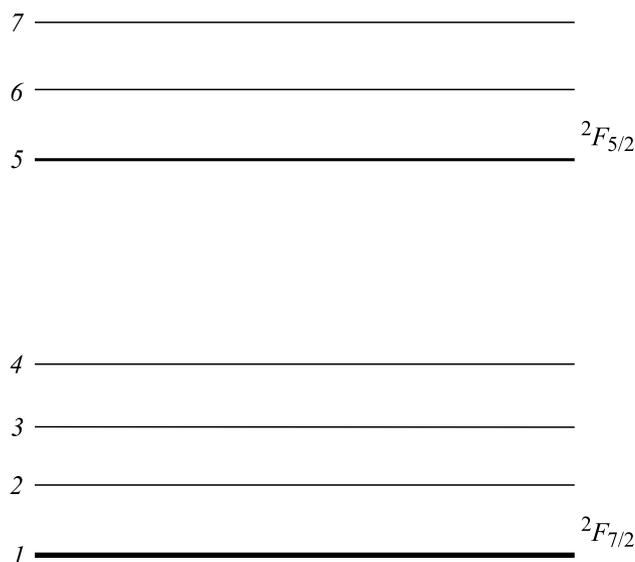


Рис. 1. Структура уровней Yb^{3+} в конденсированных средах.

закону независимо от исходного соединения иттербия. Здесь важно отметить, что при более высоких концентрациях Yb^{3+} и больших толщинах образцов перепоглощение света приводит к отклонению временной зависимости затухания интенсивности люминесценции от экспоненциального закона. В этих случаях при определении τ_{lum} необходимо вводить поправку на эффект перепоглощения света [13].

На рис. 2 приведены спектральные зависимости оптической плотности $A(\lambda)$ растворов $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 с концентрациями $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1$ mol/l. Несмотря на одинаковые концентрации иттербия, поглощение раствора из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ заметно больше, чем растворов из YbCl_3 . На рис. 2 видно, что спектры обоих растворов подобны по форме, имеют четко выраженные максимумы на $\lambda = 979$ nm и два слабо выраженных максимума в области длин волн 940–965 nm, которые обусловлены электронными переходами Yb^{3+} из основного состояния $^2F_{7/2}$ на штарковские подуровни верхнего возбужденного состояния $^2F_{5/2}$.

Одним из простых способов определения положения слабовыраженных максимумов в спектральных зависимостях является двойное дифференцирование спектральных зависимостей по длинам волн. После двойного дифференцирования проявляются минимумы, которые в спектрах поглощения соответствуют положениям максимумов, т. е. положениям штарковских подуровней возбужденного состояния $^2F_{5/2}$. Результаты такого дифференцирования приведены на вставке рис. 2. Положения минимумов 1–3 (все меньше нуля) соответствуют положениям уровней 7, 6 и 5 возбужденного состояния. Минимум, возможно, обусловлен переходом с уровня 2 на уровень 5 (рис. 1).

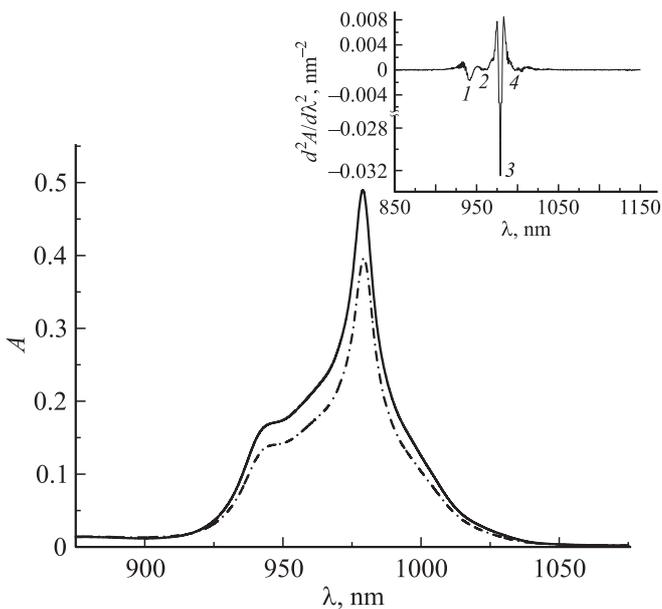


Рис. 2. Оптическая плотность растворов $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (—) и YbCl_3 (---). $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$; $l = 1 \text{ cm}$. На вставке дважды дифференцированная кривая оптической плотности раствора $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$. Положение нерегулярностей: 1 — 941 nm, 2 — 962.5 nm, 3 — 979 nm, 4 — 996.5 nm.

Для получения информации о ширине уровней и уточнения положения слабо выраженных максимумов спектральные зависимости $A(\lambda)$ аппроксимировали линейной комбинацией функций либо Гаусса, либо Лоренца. Функцию Гаусса рассчитывали по стандартной формуле

$$A(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{B}{w} \exp\left(-\frac{2(\lambda - \lambda_c)^2}{w^2}\right), \quad (1)$$

для функций Лоренца использовали выражение

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

В выражениях (1) и (2) B — площадь под линией разложения, w — дисперсия, λ — длина волны, λ_c — длина волны в максимуме распределения.

Расчеты показали, что аппроксимация спектров поглощения $A(\lambda)$ более достоверна при использовании суперпозиции функций Лоренца. На рис. 3 и в табл. 1 приведены результаты аппроксимации спектров поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Такие параметры аппроксимации, как положение максимумов функций Лоренца и их ширины, приведены как функции длины волны λ в nm, так и как функции частоты ν (энергии фотона) в cm^{-1} . Для обоих растворов наилучшее описание $A(\lambda)$ достигается при положении максимумов функций Лоренца на длинах волн 944, 963

и 979 nm, что соответствует положению уровней 10595, 10380 и 10215 cm^{-1} . Полученные максимумы функций Лоренца указывают на расположение штарковских подуровней верхнего возбужденного состояния и соответствуют переходам Yb^{3+} из основного состояния $^2F_{7/2}$ на подуровни возбужденного состояния $^2F_{5/2}$: $1 \rightarrow 7$, $1 \rightarrow 6$ и $1 \rightarrow 5$ (рис. 1). Полоса поглощения с $\lambda_c = 995.2 \text{ nm}$ (10047 cm^{-1}) наиболее вероятно соответствует переходу $2 \rightarrow 5$. Штарковский подуровень 2 расположен наиболее близко к основному состоянию и при комнатной температуре имеет, по-видимому, достаточно большую равновесную населенность, что позволило экспериментально зарегистрировать поглощение с этого подуровня (рис. 3). Обращает на себя внимание большая ширина штарковских подуровней, которая приводит к их частичному перекрытию. Лучшее описание спектров суперпозицией функций Лоренца свидетельствует об однородном уширении штарковских подуровней, которое

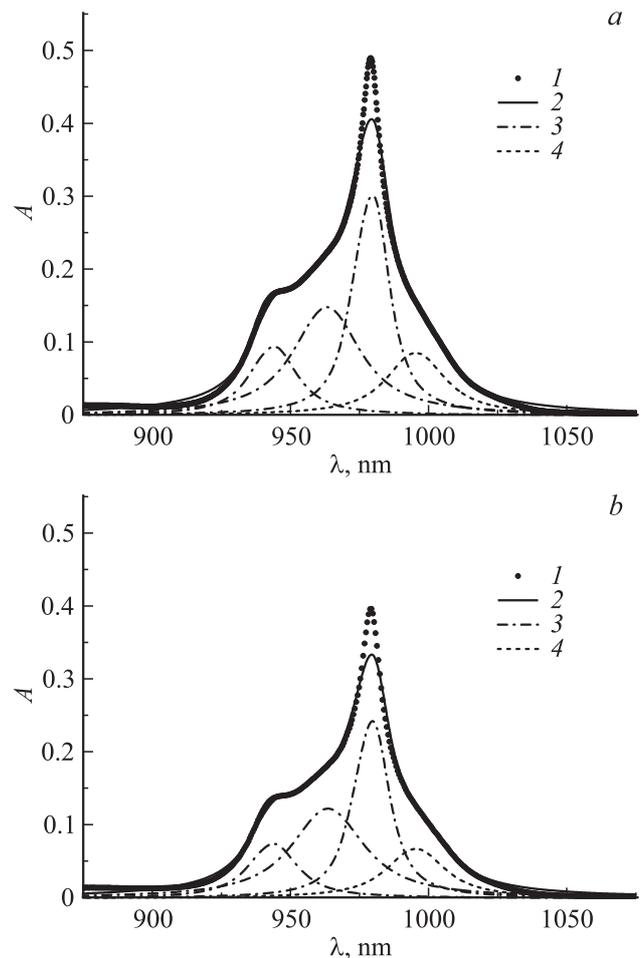


Рис. 3. Спектры поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (a) и YbCl_3 (b): 1 — экспериментальные данные; 2 — сумма разложений по лоренцевым функциям; 3 — разложения по лоренцевым функциям, соответствующим поглощению с подуровня 1 на штарковские подуровни 5, 6, 7; 4 — линия, соответствующая переходу $2 \rightarrow 5$. $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$; $l = 1 \text{ cm}$.

Таблица 1. Параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектры поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$

Переходы между уровнями	$\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$		YbCl_3	
	Параметры, nm	Параметры, cm^{-1}	Параметры, nm	Параметры, cm^{-1}
$1 \rightarrow 7$	$\lambda_c = 943.7 \pm 0.1$ $w = 17.2 \pm 0.5$	$\nu_c = 10595.9 \pm 1.7$ $\Delta\nu = 205 \pm 6$	$\lambda_c = 943.8 \pm 0.2$ $w = 17.9 \pm 0.9$	$\nu_c = 10594.6 \pm 3.0$ $\Delta\nu = 214 \pm 11$
$1 \rightarrow 6$	$\lambda_c = 963.0 \pm 0.2$ $w = 26.4 \pm 0.9$	$\nu_c = 10380.9 \pm 1.9$ $\Delta\nu = 286 \pm 11$	$\Delta\nu_c = 963.7 \pm 0.3$ $w = 29.3 \pm 1.4$	$\nu_c = 10373.3 \pm 3.9$ $\Delta\nu = 317 \pm 18$
$1 \rightarrow 5$	$\lambda_c = 978.9 \pm 0.1$ $w = 11.6 \pm 0.1$	$\nu_c = 10215.0 \pm 0.3$ $\Delta\nu = 121.7 \pm 1.5$	$\lambda_c = 979.3 \pm 0.1$ $w = 11.4 \pm 0.2$	$\nu_c = 10210.9 \pm 0.5$ $\Delta\nu = 119.8 \pm 2.4$
$2 \rightarrow 5$	$\lambda_c = 995.2 \pm 0.2$ $w = 22.6 \pm 0.5$	$\nu_c = 10047.3 \pm 2.0$ $\Delta\nu = 217 \pm 5$	$\lambda_c = 995.5 \pm 0.3$ $w = 22.6 \pm 0.1$	$\nu_c = 10044.2 \pm 3.4$ $\Delta\nu = 212 \pm 10$

может быть связано с динамическим возмущением энергетических уровней из-за колебаний молекул в активных комплексах, и оно будет примерно одинаково для всех активных комплексов в жидкости.

Сечение поглощения света $\sigma_a(\lambda)$ связано с оптической плотностью $A(\lambda)$ соотношением

$$\sigma_a(\lambda) = \ln 10 A(\lambda) / (l N_t), \quad (3)$$

где $l = 1 \text{ cm}$ — длина оптического пути, N_t — концентрация ионов иттербия в 1 cm^3 раствора $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$. Используя выражение (3), рассчитали максимальные значения $\sigma_a(979, \text{ nm})$ Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 , которые составили $1.86 \cdot 10^{-20}$ и $1.45 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ соответственно.

На рис. 4 показаны спектры люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 . Здесь спектры поправлены на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры и нормированы на единицу. На рисунке видно, что формы спектров люминесценции подобны и имеют слабо выраженную структуру шарковских подуровней основного состояния $^2F_{7/2}$. Для спектров люминесценции, так же как и для спектров поглощения, провели процедуру двойного дифференцирования. На вставке на рис. 4 показаны результаты двойного дифференцирования, и минимумы 1–4, которые соответствуют переходам с нижнего уровня 5 возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на подуровни 1–4 основного состояния $^2F_{7/2}$.

Для получения информации о ширине и уточнения положения шарковских подуровней состояния $^2F_{7/2}$ спектры люминесценции аппроксимировали комбинацией функций Лоренца (2). На рис. 5 показан спектр люминесценции Yb^{3+} и результаты разложения спектра по функциям Лоренца. В соответствии со схемой уровней (рис. 1) к люминесцентным переходам с подуровня 5 на нижележащие подуровни основного состояния

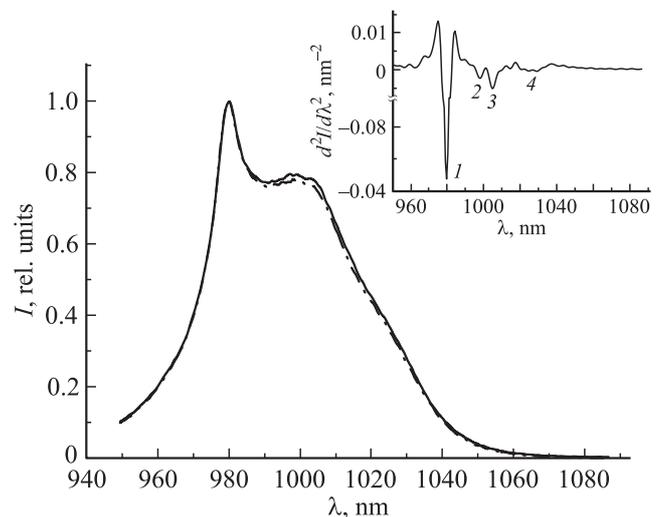
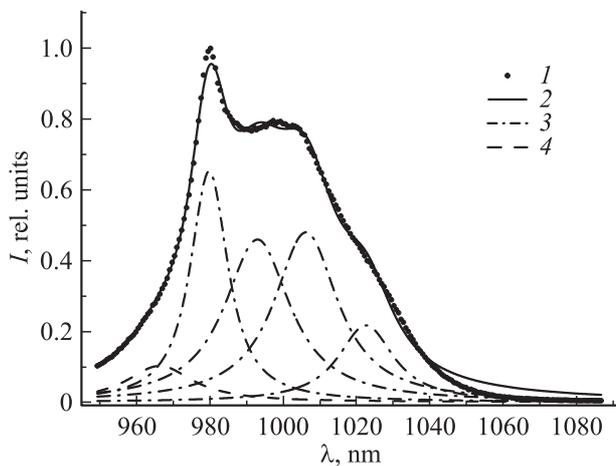


Рис. 4. Спектры люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, нормированные на единицу. Исходные соединения иттербия: $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (—) и YbCl_3 (---). $[\text{Yb}^{3+}] = 0.17 \text{ mol/l}$ и $[\text{Yb}^{3+}] = 0.19 \text{ mol/l}$ соответственно. На вставке дважды дифференцированный спектр люминесценции раствора $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$. Положение минимумов: 1 — 979.5, 2 — 997, 3 — 1004, 4 — 1025 nm.

относятся линии разложения 3 (рис. 5) с максимумами на длинах волн λ_c и дисперсиями w , указанными в табл. 2. В табл. 2 приведены параметры функций Лоренца, наилучшим образом описывающие спектры люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$. Положение максимумов функций Лоренца λ_c и их дисперсий w представлены и как функции λ в nm, и как функции ν (энергии фотона) в cm^{-1} . Из табл. 2 видно, что в пределах расчетных ошибок параметры функций Лоренца совпадают для растворов, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 . При обработке спектров люминесценции учитывали, что основной вклад в спектр люминесценции вносят переходы с нижнего подуровня

Таблица 2. Параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектры люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$

Переходы между уровнями	$\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$		YbCl_3	
	Параметры, nm	Параметры, cm^{-1}	Параметры, nm	Параметры, cm^{-1}
$5 \rightarrow 1$	$\lambda_c = 979.9 \pm 0.1$ 11.5 ± 0.7	$\nu_c = 10205.6 \pm 1.5$ $\Delta\nu = 124 \pm 8$	$\lambda_c = 979.7 \pm 0.1$ $w = 11.3 \pm 0.8$	$\nu_c = 10206.4 \pm 1.5$ $\Delta\nu = 122 \pm 8$
$5 \rightarrow 2$	$\lambda_c = 992.9 \pm 0.7$ $w = 21.2 \pm 4.1$	$\nu_c = 10067.4 \pm 7.6$ $\Delta\nu = 209 \pm 41$	$\lambda_c = 992.5 \pm 0.7$ $w = 20.4 \pm 3.1$	$\nu_c = 10068.9 \pm 7.5$ $\Delta\nu = 209 \pm 40$
$5 \rightarrow 3$	$\lambda_c = 1006.2 \pm 0.7$ $w = 20.8 \pm 5.2$	$\nu_c = 9936.3 \pm 6.8$ $\Delta\nu = 201 \pm 32$	$\lambda_c = 1005.8 \pm 0.7$ $w = 20.6 \pm 3.1$	$\nu_c = 9937.2 \pm 6.6$ $\Delta\nu = 197 \pm 31$
$5 \rightarrow 4$	$\lambda_c = 1022.6 \pm 0.6$ $w = 17.6 \pm 1.8$	$\nu_c = 9777.7 \pm 5.8$ $\Delta\nu = 168 \pm 17$	$\lambda_c = 1022.4 \pm 0.6$ $w = 17.4 \pm 1.9$	$\nu_c = 9779.2 \pm 5.8$ $\Delta\nu = 165 \pm 17$

**Рис. 5.** Спектр люминесценции Yb^{3+} в растворе $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленного из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$: 1 — экспериментальные данные; 2 — сумма разложений по лоренцевым функциям; 3 — разложения по лоренцевым функциям, соответствующим люминесцентным переходам с подуровня 5 на нижележащие штарковские подуровни, а 4 — переход с уровня 6 на уровень 1.**Таблица 3.** Энергия и населенности подуровней состояния $^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3

№ подуровней	$\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$		YbCl_3	
	E_i, cm^{-1}	N_i/N_t	E_i, cm^{-1}	N_i/N_t
1	9	0.527	5	0.527
2	148	0.268	142	0.268
3	279	0.141	274	0.140
4	437	0.064	432	0.065

на возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на все нижележащие подуровни основного состояния.

На основе полученных экспериментальных данных о положении штарковских подуровней возбужденного уровня (табл. 1) и энергии фотонов люминесценции (табл. 2) рассчитали положение штарковских подуровней основного состояния $^2F_{7/2}$ для растворов $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 . Результаты расчёта приведены в табл. 3. Зная положения штарковских подуровней, рассчитали их населенности. Термодинамически равновесное распределение населенностей по подуровням N_i зависит от температуры среды и описывается выражением

$$N_i = N_t d_i \exp(-\Delta E_i/kT) / \sum_{i=1}^7 d_i \exp(\Delta E_i/kT),$$

где N_t — концентрация ионов иттербия в 1 cm^3 , d_i — вырождение по проекции момента количества движения i -го подуровня, $\Delta E_i = E_i - E_1$ — разность энергий i -го подуровня и подуровня 1 основного состояния $^2F_{7/2}$, k — постоянная Больцмана, T — температура среды в кельвинах. Для всех подуровней Yb^{3+} $d_i = 2$. В табл. 3 приведены результаты расчета относительных населенностей N_i/N_t штарковских подуровней основного состояния $^2F_{7/2}$. Для возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ равновесные относительные населенности штарковских подуровней N_i/N_t ($i = 5, 6, 7$) составляют 10^{-20} и менее, т.е. с высокой точностью равны нулю.

Спектры люминесценции желательно представлять не в относительных единицах, а в виде зависимости сечения перехода от длины волны, поскольку сечение перехода — одна из объективных величин, характеризующих лазерный материал. С этой целью используют метод взаимности Мак Камбера [14] и формулы Фюхтбауэра-Ладенбурга [15]. В методе взаимности устанавливается связь между сечениями излучения σ_e и сечениями поглощения σ_a в терминах энергетических уровней E_k и их вырождений по проекции момента количества движения d_i . Выражение для расчета σ_e имеет следующий

вид:

$$\sigma_e(v) = \sigma_a(v) \frac{Z_l}{Z_u} \exp((E_i - E_j)/kT), \quad (4)$$

где

$$Z_l = \sum_{i=1}^4 d_i \exp(-E_i/kT), \quad Z_u = \sum_{i=5}^7 d_i \exp(-E_i/kT)$$

— статистические суммы нижнего и верхнего состояний соответственно.

Вероятность спонтанного излучения A_{ji} и излучательное время жизни возбужденного состояния τ_r можно рассчитать по классической формуле Фюхтбауэра-Ладенбурга, используя зависимости сечения поглощения от длины волны [16]:

$$1/\tau_r = A_{if} = \frac{g_f}{g_l} \frac{8\pi n^2 c}{\lambda_0^4} \int \sigma_{fi}(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

где g_i и g_f — вырождение начального и конечного состояний ионов иттербия ($g_i = 8$ для ${}^2F_{7/2}$ и $g_f = 6$ для ${}^2F_{5/2}$); n — показатель преломления лазерной жидкости; $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с — скорость света; λ_0 — длина волны, соответствующая пику поглощения. Для нахождения сечения вынужденного излучения, зная τ_r , использовали соотношение [17]

$$\sigma_e(\lambda_0) = \frac{\lambda_0^4}{8\pi c n^2} \frac{1}{\tau_r} \frac{I(\lambda_0)}{\int I(\lambda) d\lambda}, \quad (6)$$

где $I(\lambda)$ — интенсивность излучения.

В результате обработки спектров поглощения и люминесценции с использованием соотношений (4)–(6) были получены спектральные зависимости сечений люминесценции и излучательные времена жизни Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 . На рис. 6 видно, что расчеты методом Фюхтбауэра-Ладенбурга и расчеты по методу взаимности Мак Камбера дают согласованные результаты в пределах $\pm 5\%$. Следует отметить, что τ_r ионов иттербия в растворах из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и из YbCl_3 отличаются примерно на 25% и составляют 530 и 675 μs соответственно.

У Yb^{3+} есть особенность, связанная с перекрытием полос поглощения и люминесценции в широкой области длин волн. Поэтому для оценки возможности получения генерации особый интерес представляет спектральная зависимость линейного коэффициента усиления $K(\lambda)$ исследуемых растворов в условиях накачки Yb^{3+} , которую можно представить как

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

Здесь k_{amp} и k_{abs} — линейные коэффициенты усиления и поглощения в возбужденной среде, 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

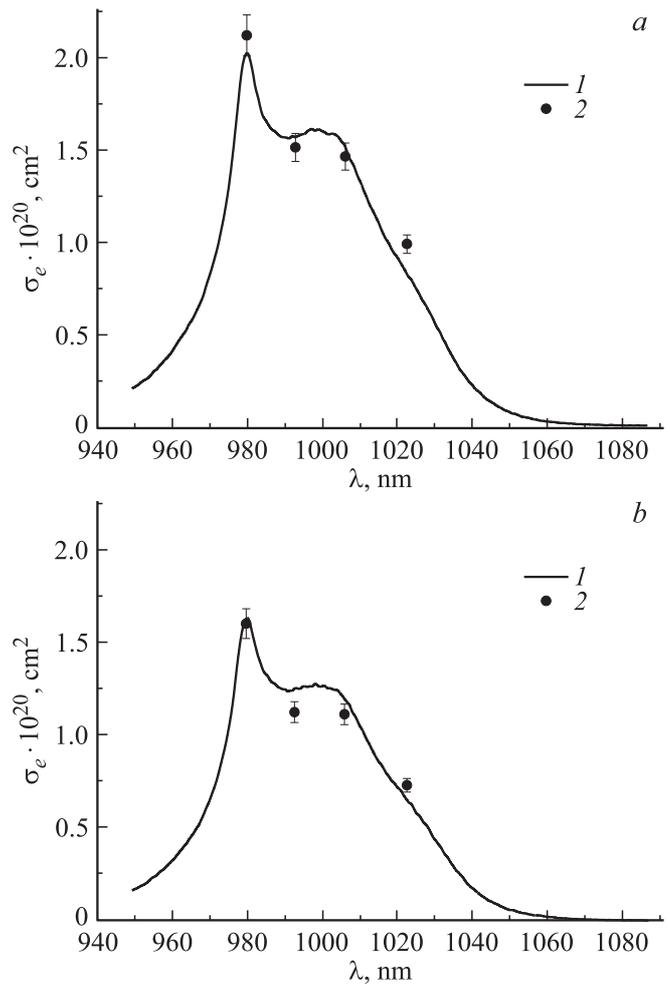


Рис. 6. Сечения вынужденного излучения Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (a) и YbCl_3 (b). Сплошные линии — расчеты методом Фюхтбауэра-Ладенбурга, точки — расчеты по методу взаимности МакКамбера.

вынужденного излучения. Вводя безразмерный коэффициент $\beta = N_u/N_l$ (относительная инверсная населенность верхнего уровня в процессе накачки) и заменяя N_l на $(N_l - N_u)$, получаем выражение для расчета $K(\lambda)$ в следующем виде:

$$K(\lambda) = N_l [\beta(\sigma_e(\lambda) + \sigma_a(\lambda)) - \sigma_a(\lambda)]. \quad (7)$$

Перейдем от коэффициента усиления к сечению усиления как к более универсальной характеристике лазерной среды. Разделив $K(\lambda)$ на N_l , в (7) получим выражение для расчета спектральной зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ при разных значениях относительной инверсной населенности β :

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

Используя спектральные зависимости для сечений $\sigma_e(\lambda)$ и $\sigma_a(\lambda)$, рассчитали спектральные зависимости

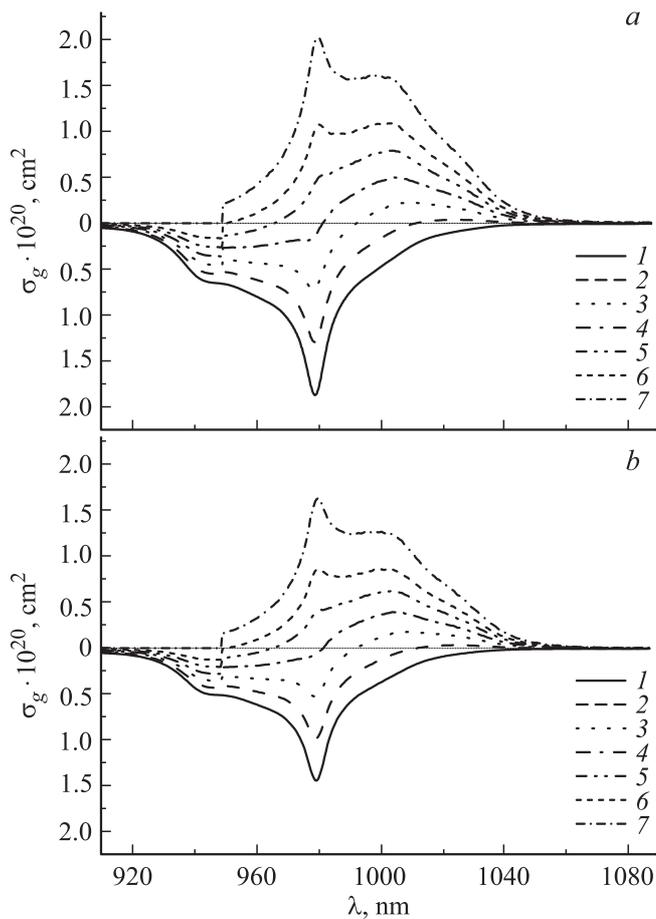


Рис. 7. Спектральная зависимость сечения усиления Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (а) и из YbCl_3 (б), при разных значениях относительной инверсной населенности β : 0 (1), 0.15 (2), 0.3 (3), 0.45 (4), 0.6 (5), 0.75 (6), 1 (7).

сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ для разных значений относительной инверсной населенности β в процессе накачки среды. Результаты расчётов для растворов показаны на рис. 7. На рисунке видно, что, начиная с $\beta = 0.15$, сечение усиления становится положительным в области $\lambda = 1015\text{--}1035$ нм. С ростом β область усиления расширяется, максимальные значения $\sigma_g(\lambda)$ увеличиваются, и положение максимумов сечений усиления смещается в коротковолновую область. Так, при $\beta = 0.45$ область усиления расширяется от 980 до 1050 нм. При мощности накачки $\beta = 0.75$ в области длин волн 998.5–1004.5 нм появляются широкий максимум с $\sigma_g(\lambda) = 1.08 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ и второй максимум $\sigma_g(\lambda) = 1.07 \cdot 10^{20} \text{ cm}^2$ на $\lambda = 980$ нм. Таким образом, расчеты сечения усиления при заданном значении инверсной населенности β позволяют определить как значения усиления на выбранной длине волны, так и границы области возможной перестройки длины волны генерации.

Полученные значения сечений усиления растворов $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ близки к советующим данным для монокристаллов, например $\text{YVO}_4\text{:Yb}^{3+}$ [18,19], и для разупорядоченных кристаллов типа кальций-ниобий-галлиевый гранат (KNGG:Yb^{3+}) [17], которые используют в качестве активных сред твердотельных лазеров. Таким образом, сравнительно большое сечение усиления делает растворы $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ перспективными для создания прокачных жидкостных лазеров с диодной накачкой.

Заключение

Измерены и проанализированы спектральные зависимости поглощения и люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Определена структура штарковских подуровней основного $^2F_{7/2}$ - и возбужденного $^2F_{5/2}$ -состояний при комнатной температуре. Положение штарковских подуровней состояния $^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} в растворителе $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3$ практически не зависит от исходного соединения иттербия. Получены экспериментальные данные о сечениях поглощения и вынужденного излучения переходов $^2F_{7/2} \leftrightarrow ^2F_{5/2}$. Сечения в максимумах составили $\sigma_a(979) = 1.84 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ и $\sigma_e(980.5) = 2.03 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ для растворов из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\sigma_a(979) = 1.45 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ и $\sigma_e(980.5) = 1.64 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ для растворов из YbCl_3 .

Рассчитаны спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ для разных значений относительной инверсной населенности верхнего возбужденного уровня $^2F_{5/2}$. Установлено, что $\sigma_g(\lambda)$ для растворов $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ зависят от плотности накачки и представляют собой широкую полосу от 980 до 1050 нм.

Таким образом, неорганические жидкости $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ могут быть рекомендованы для создания прокачных жидкостных лазеров с диодной накачкой в области длин волн 980–1040 нм. Более перспективными являются растворы $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленные из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$. Для эффективной генерации необходимо обеспечить высокие плотности энергии накачки и равномерную прокачку лазерной жидкости через резонатор.

Финансирование работы

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (научный проект № 19-43-400004). Работа выполнялась в рамках Единого отраслевого тематического плана Госкорпорации „Росатом“ (Договор 313/1662-Д).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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] Аникеев 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] Кузнецов И.И., Мухин И.Б., Вадимова О.Л., Палашиов О.В. // Квант. электрон. 2015. Т. 43. № 3. С. 207.
- [5] Бульканов А.М., Николаев Д.А., Цветков В.Б., Шаматова А.И., Щербаков И.А. // Квант. электрон. 2018. Т. 48. № 5. С. 468.
- [6] 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.
- [7] Zheng X., Mi L., Chunling L., Yali W. // Acta Optica Sinica. 2010. V. 30. N 9. P. 2620. doi 10.3788/AOS20103009.2620
- [8] Mi L., Yali W., Chunling L., Jiao W., Liqing L. // Acta Optica Sinica. 2011. V. 31. N 2. P. 135. doi 10.3788/AOS20113102.0214004
- [9] Boulon G. // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 451. P. 1. doi 10.1016/j.jallcom.2007.04.148
- [10] Бабкин А.С., Серёгина Е.А., Серёгин А.А., Тихонов Г.В. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 4. С. 507–515. doi 10.21883/OS.2018.10.46703.157-18; Babkin A.S., Seregina E.A., Seregin A.A., Tikhonov G.V. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 4. P. 528. doi 10.1134/S0030400X18100053
- [11] 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. // Inorganic Materials. 2017. V. 53. N 10. P. 1097. doi 10.1134/S0020168517100168
- [12] Мочалов И.В., Бондарева Н.П., Бондарев А.С., Марковцов С.А. // Квант. электрон. 1982. Т. 9. С. 1024.
- [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; Demesh M.P., Gusakova N.V., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Grigor'ev S.V., Krot Y.A., Kosmyna M.B., Shekchotsov A.N. // Devices and Methods of Measurement. 2015. V. 6. N 2. P. 211.
- [14] McCumber D.E. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. A954.
- [15] DeLoach Laura D., Payne Stephen A., Chase L.L., Smith Larry K., Kway Wayne L., Krupke William F. // IEEE J. Quantum Electron. 1993. V. 29. N 4. P. 1179.
- [16] Boulon G., Guyot Y., Canbano H., Hraïech S., Yoshikawa A. // J. Opt. Soc. Am. B. 2008. V. 25. N 5. P. 884.
- [17] Шукшин В.Е. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. 2008. Т. 64. С. 3.
- [18] Воронько Ю.К., Кочурихин В.В., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Шукшин В.Е. // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 10. С. 1234.
- [19] Breck Hitz. Diode-Pumped Yb:YVO4 Laser Generates Femtosecond Pulses // Photonics Spectra Jul 2005. https://www.photonics.com/Articles/Diode-Pumped_YbYVO4_Laser_Generates_Femtosecond/a22206