

02

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

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

АО „ГНЦ РФ — ФЭИ“,
249033 Обнинск, Калужская обл., Россия
e-mail: seragina@ippe.ru

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

В окончательной редакции 23.08.2021 г.

Принята к публикации 07.09.2021 г.

Измерены спектры поглощения, люминесценции и время жизни Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ при комнатной температуре. Получены данные о штарковском расщеплении уровней, сечениях поглощения и вынужденного излучения Yb^{3+} . Анализ спектральной зависимости сечения усиления указывает на перспективность раствора $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ в качестве активной среды жидкостного иттербиевого лазера.

Ключевые слова: иттербий, сульфурилхлорид, поглощение, люминесценция, штарковское расщепление, сечение усиления, диодная накачка.

DOI: 10.21883/OS.2021.12.51735.1883-21

Введение

Основной трудностью в создании и работе твердотельных лазеров (ТТЛ) киловаттной мощности является организация эффективного охлаждения активной среды [1]. При высоких мощностях и высоких температурах в твердотельных лазерных матрицах возникают внутренние напряжения, приводящие к их разрушению. Лазерные среды на неорганических лазерных жидкостях (НЛЖ) не имеют этих недостатков. Использование НЛЖ позволяет создавать лазерные элементы большого объема с большой плотностью активатора и улучшать эффективность охлаждения за счет циркуляции активной среды через резонатор. Отметим, что жидкие лазерные среды значительно дешевле твердотельных матриц, из них можно изготовить элементы практически любых необходимых форм и размеров. В то же время традиционные жидкостные лазеры с поперечной ламповой накачкой имеют большую угловую расходимость лазерного излучения, что сдерживает их широкое применение [2]. Для уменьшения расходимости лазерного излучения в конденсированных средах получили развитие современные методы продольной диодной накачки [3–5], что принципиально важно для создания мощных жидкостных лазеров.

В последние годы появились предложения по диодной накачке неодимсодержащих НЛЖ [3], а также примеры лазерных устройств на основе жидкостных лазеров с диодной накачкой [6–8]. С точки зрения уменьшения тепловых нагрузок лазерные среды, активированные трехвалентными ионами иттербия (Yb^{3+}), являются более перспективными. Ионы Yb^{3+} имеют меньшую разницу в энергиях квантов накачки и генерации по сравнению с ионами Nd^{3+} . Излучательные переходы в Yb^{3+} происходят с нижних штарковских под-

уровней единственного возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на группу штарковских подуровней основного состояния $^2F_{7/2}$ [9].

Отдельные сведения о спектрально-люминесцентных свойствах Yb^{3+} в НЛЖ можно найти в работах Батяева И.М. с сотрудниками [10–13]. К сожалению, в этих работах не приведены сечения поглощения и вынужденного излучения, времена жизни возбужденного состояния Yb^{3+} , за исключением времени затухания люминесценции Yb^{3+} в образце $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$, $\tau = 260 \mu\text{s}$ [12]. Недостаток информации и возросший интерес к НЛЖ, активированным ионами Yb^{3+} , побудил начать работы по синтезу и исследованию свойств иттербия в апротонных неорганических растворителях [14]. Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств Yb^{3+} представлены для растворов $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\text{—Yb}^{3+}$ [15] и $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ [16] с соотношением $[\text{GaCl}_3]/[\text{Yb}^{3+}] = 12$. В этих работах получены данные о сечении поглощения и вынужденного излучения, о квантовом выходе люминесценции, о штарковском расщеплении верхнего $4F_{5/2}$ - и основного $4F_{7/2}$ - состояний Yb^{3+} , показана перспективность использования этих растворов в качестве активных сред жидкостных лазеров с диодной накачкой. Следует отметить, что НЛЖ отличаются по сложности синтеза, по токсичности и коррозионной активности [14,17,18]. НЛЖ на основе тионилхлорида (SOCl_2) и сульфурилхлорида (SO_2Cl_2) существенно менее токсичны, чем лазерные среды на основе оксихлорида фосфора (POCl_3). Настоящая работа посвящена исследованию спектральных и люминесцентных свойств наименее токсичных и агрессивных лазерно-активных жидкостей $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$.

Эксперимент

Отличительной особенностью SO_2Cl_2 относительно SOCl_2 является устойчивость к окислительным процессам благодаря высшей степени окисления серы. Это свойство расширяет возможности сульфурилхлорида в случае введения в него компонент, склонных к восстановлению, и за счет меньшей агрессивности к конструкционным материалам и другим веществам.

Для приготовления растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ применили четыре разных способа синтеза, использовали сульфурилхлорид 98,5%, „Acros“, дополнительно очищенный методом двукратной дистилляции; галлий(III) хлорид, GaCl_3 , 99,999%, „Ланхит“; соединения иттербия(III): оксид, Yb_2O_3 , 99,999%, „Ланхит“; хлорид, YbCl_3 , 99,99%, „Ланхит“, а также приготовленные из Yb_2O_3 перхлорат, $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$; трифторацетат, $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; трифторметансульфонат $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_3$.

Готовые растворы заливали в специальные спектрометрические кюветы через патрубки, которые запаивали для герметизации образцов и проведения дальнейших исследований. В зависимости от концентрации Yb^{3+} использовали кюветы (в том числе фирмы Hellma) из оптического кварца или термостойкого стекла с толщиной оптического слоя 0,2, 0,5 или 1,0 см.

Измерения спектрально-люминесцентных характеристик растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ проводили при комнатной температуре. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали спектрофотометром CARY 500 в диапазоне длин волн 900–1100 нм в области полосы поглощения Yb^{3+} . Спектры люминесценции и время жизни τ_{lum} возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} измеряли на спектрофлуориметре PFI QuantaMaster 8000 фирмы HORIBA. Для возбуждения Yb^{3+} при измерении спектров люминесценции использовали ксеноновую лампу OB-75X Arc Lamp, при измерении τ_{lum} — импульсную ксеноновую лампу Type L4633, НАММАМАТСУ с длительностью импульса $2\ \mu\text{s}$ и частотой 200 Hz.

Кювету с исследуемой жидкостью помещали в блок образцов. Свет от источника возбуждения проходил через монохроматор № 1 и подавался перпендикулярно поверхности кюветы. Для возбуждения Yb^{3+} длину волны λ_{exc} устанавливали, как правило, $940 \pm 5\ \text{nm}$. Люминесценция образца направлялась на вход монохроматора № 2, расположенного под углом 90° к монохроматору № 1. Детектор излучения (фотодиод на основе кристалла InGaAs — модель DSS — IGA020L/100 KHZ) имеет два режима работы: режим сканирования излучения по длинам волн и режим работы с импульсными сигналами для регистрации временных распределений интенсивности люминесценции образца. В режиме сканирования ширину входных и выходных щелей монохроматоров устанавливали одинаковыми: для возбуждения — 5 nm, для регистрации люминесценции — 1 nm. Спектры люминесценции измеряли в диапазоне длин

волн 945–1200 nm. При импульсном возбуждении образцов кинетику затухания люминесценции измеряли на $\lambda = 980 \pm 5\ \text{nm}$ при ширине щелей монохроматора № 1 10 nm, монохроматора № 2 5 nm и частоте следования импульсов возбуждения 200 Hz.

Управление работой спектрофлуориметра осуществлялось с помощью программы FelixGX 4.2.2.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана структура уровней Yb^{3+} . Под действием окружающих Yb^{3+} лигандов происходит расщепление основного состояния $^2F_{7/2}$ на четыре подуровня (1–4) и возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на три подуровня (5–7).

Устойчивые растворы $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с концентрацией $[\text{Yb}^{3+}] > 0,05\ \text{mol/l}$ и квантовым выходом люминесценции $\eta > 0,5$ были приготовлены из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, YbCl_3 , и $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$. Типичные спектры поглощения и люминесценции таких растворов представлены на рис. 2. Значительные отличия спектров Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из разных исходных соединений иттербия, указывают, что лиганды исходного соединения могут удерживаться в координационной сфере Yb^{3+} и существенным образом влиять на интенсивности переходов между штатковскими подуровнями состояний $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$.

В процессе изготовления образцов из растворов перхлората иттербия выпадал неидентифицированный осадок. В связи с этим не удалось получить достоверную информацию о молярных коэффициентах поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$. Поэтому основное внимание было уделено растворам $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленным из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 с соотношением $[\text{GaCl}_3]/[\text{Yb}^{3+}] = 12$.

На рис. 3 представлены результаты измерения τ_{lum} Yb^{3+} . Для растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с $[\text{Yb}^{3+}] = 0,1\ \text{mol/l}$ кинетика затухания люминесценции подчинялась экспоненциальному закону независимо

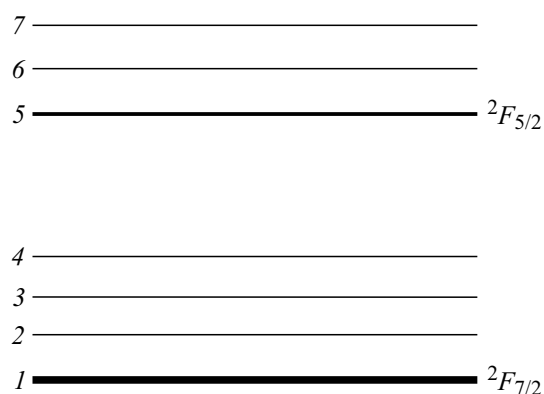


Рис. 1. Схематическая структура уровней Yb^{3+} в конденсированных средах.

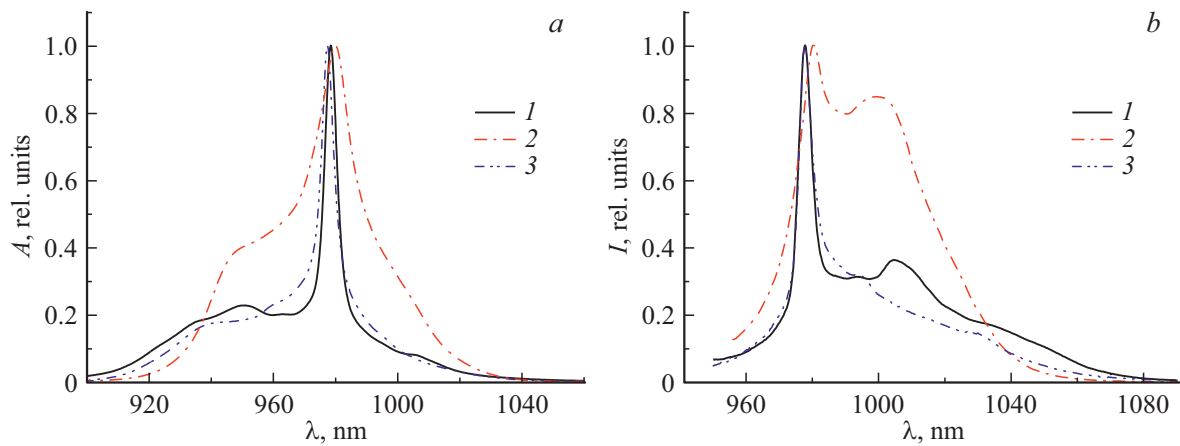


Рис. 2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (b) растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (1), YbCl_3 (2) и $\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3$ (3).

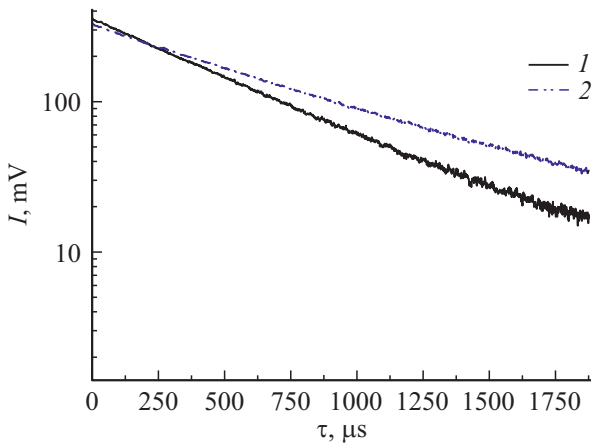


Рис. 3. Кинетика затухания люминесценции растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (1), $\tau_{\text{lum}} = 545 \mu\text{s}$; YbCl_3 (2), $\tau_{\text{lum}} = 722 \mu\text{s}$. $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$; $l = 0.5 \text{ cm}$.

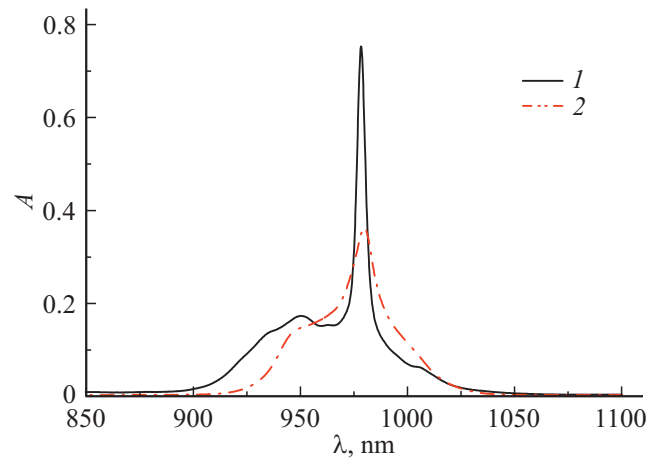


Рис. 4. Оптическая плотность растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (1), YbCl_3 (2). $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$; $l = 1 \text{ cm}$.

от исходного соединения иттербия. Следует отметить, что в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, как и в $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, при $[\text{Yb}^{3+}] < 0.2 \text{ mol/l}$ и длине оптического пути $l = 0.5 \text{ cm}$ перепоглощения света не наблюдали [16].

На рис. 4 приведены спектральные зависимости оптической плотности $A(\lambda)$ растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 , с $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$. Видно, что исходные соединения существенным образом влияют на поглощение иттербия в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$.

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

$$\sigma_a(\lambda) = \ln 10A(\lambda)/lN_t, \quad (1)$$

где l — длина оптического пути; N_t — концентрация Yb^{3+} в 1 cm^{-3} раствора. Зная спектральную зависимость

сечения поглощения света $\sigma_a(\lambda)$, рассчитали излучательное время жизни τ_r возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$, используя известное выражение [19]

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

где A_{if} — вероятность спонтанного излучения, g_i и g_f — вырождение начального и конечного состояний Yb^{3+} ($g_i = 8$ для ${}^2F_{7/2}$ и $g_f = 6$ для ${}^2F_{5/2}$); n — показатель преломления лазерной жидкости; $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ — скорость света; λ_0 — длина волны, соответствующая максимуму интенсивности полосы поглощения; $\sigma_{fi}(\lambda)$ — сечение поглощения с длиной волны λ .

Излучательное время жизни Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 , составило 640 и 750 μs , и квантовый выход

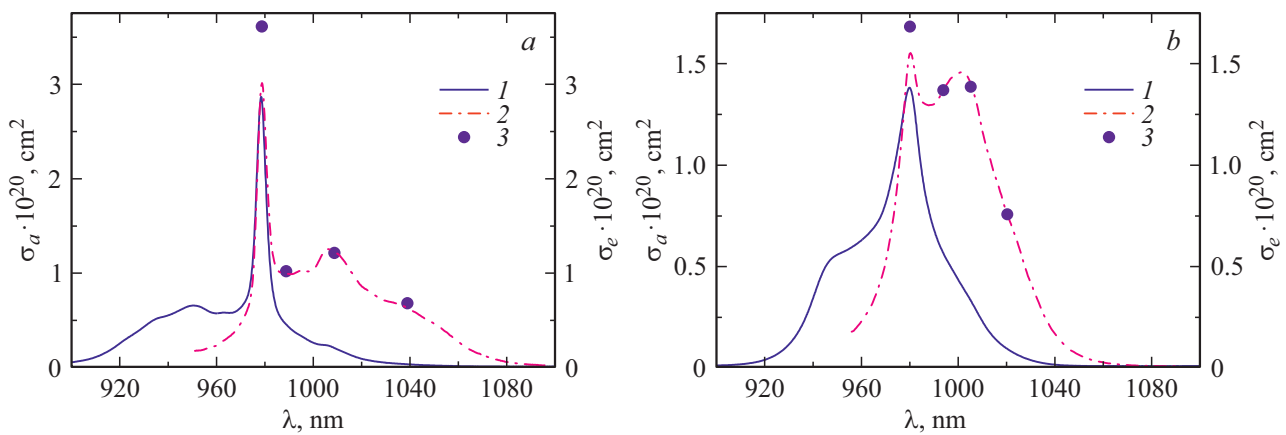


Рис. 5. Спектральные зависимости сечений поглощения (1) и излучения (2, 3) Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (a) и из YbCl_3 (b); расчет σ_e — по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга (2) и методом взаимности МакКамбера (3).

люминесценции $\eta = 0.85$ и 0.96 соответственно, что указывает на высокое качество приготовления образцов.

Сечение вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$ ионов Yb^{3+} определяли двумя способами: с использованием выражения Фюхтбауэра–Ладенбурга и методом взаимности МакКамбера [20–23]. В первом способе входными параметрами служили спектральная зависимость интенсивности люминесценции $I(\lambda)$, теоретическое время жизни τ_r и показатель преломления среды n ,

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi c n^2} \frac{1}{\tau_r} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}. \quad (3)$$

С использованием выражений (1)–(3) были проведены расчеты и получены спектральные зависимости сечений поглощения $\sigma_a(\lambda)$ и сечений вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$ ионов иттербия в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 (рис. 5). Для обоих видов растворов наибольшие значения сечений поглощения и люминесценции зарегистрированы на длине волны $\lambda_m = 979 \pm 1$ nm и соответствуют переходам между штарковскими подуровнями $1 \rightarrow 5$ и $5 \rightarrow 1$. При этом значения $\sigma_a(\lambda_m)$ и $\sigma_e(\lambda_m)$ для растворов из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ в 2 раза больше, чем для растворов из YbCl_3 . В других областях спектров значения $\sigma_a(\lambda)$ и $\sigma_e(\lambda)$ ионов Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из разных исходных соединений иттербия, отличаются не столь значительно. Следует отметить, что состав исходного соединения иттербия существенно влияет на спектральные зависимости $\sigma_a(\lambda)$ и $\sigma_e(\lambda)$ Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$.

Для определения сечения вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$ ионов Yb^{3+} методом взаимности МакКамбера необходима информация о положении штарковских подуровней как верхнего ${}^2F_{5/2}$, так и нижнего ${}^2F_{7/2}$ -состояний Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Данные о положении штарковских подуровней состояния ${}^2F_{5/2}$ получали из анализа спектральных зависимостей $\sigma_a(\lambda)$

ионов Yb^{3+} . С этой целью спектры $\sigma_a(\lambda)$ аппроксимировали линейной комбинацией функций либо Гаусса, либо Лоренца. Процедура аппроксимации спектров подробно описана в работах [15,16].

Наилучшая аппроксимация $\sigma_a(\lambda)$ была получена описанием спектров суммой шести функций Лоренца. На рис. 6 показаны результаты разложения спектров $\sigma_a(\lambda)$ ионов Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Здесь спектры поглощения Yb^{3+} представляют собой суперпозицию полос поглощения, обусловленных не менее чем тремя переходами с нижнего наиболее населенного подуровня 1 и тремя переходами с ближайшего к 1 подуровня 2 основного состояния ${}^2F_{7/2}$ на три подуровня 5, 6 и 7 возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$. В табл. 1 приведены длины волн в максимумах этих полос поглощения и их дисперсии.

Информацию о штарковском расщеплении основного состояния ${}^2F_{7/2}$ получали из совместного анализа спектров поглощения и люминесценции ионов Yb^{3+} . Спектры люминесценции, нормированные на единицу, с высокой точностью аппроксимировали четырьмя функциями Лоренца, которые соответствовали переходам с нижнего подуровня 5 возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ на нижележащие подуровни 1, 2, 3 и 4 основного состояния ${}^2F_{7/2}$ (рис. 7). В табл. 2 приведены параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектры люминесценции Yb^{3+} в $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$.

Энергию штарковских подуровней состояния ${}^2F_{7/2}$ определяли вычитанием длины волны люминесценции ν_c , соответствующей переходу 1, 2, 3 и 4, из энергии подуровня 5. В табл. 3 приведены значения энергий штарковских подуровней основного ${}^2F_{7/2}$ - и возбужденного ${}^2F_{5/2}$ -состояний Yb^{3+} .

Зная положение всех подуровней состояний ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$, определили их населенности при комнатной температуре. При термодинамическом равновесии распределение населенностей по подуровням N_i описывается

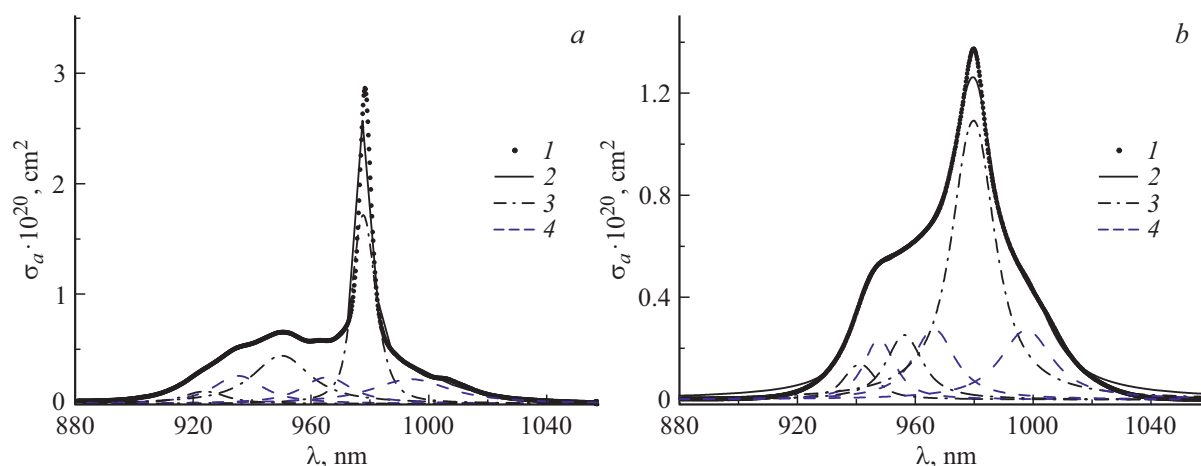


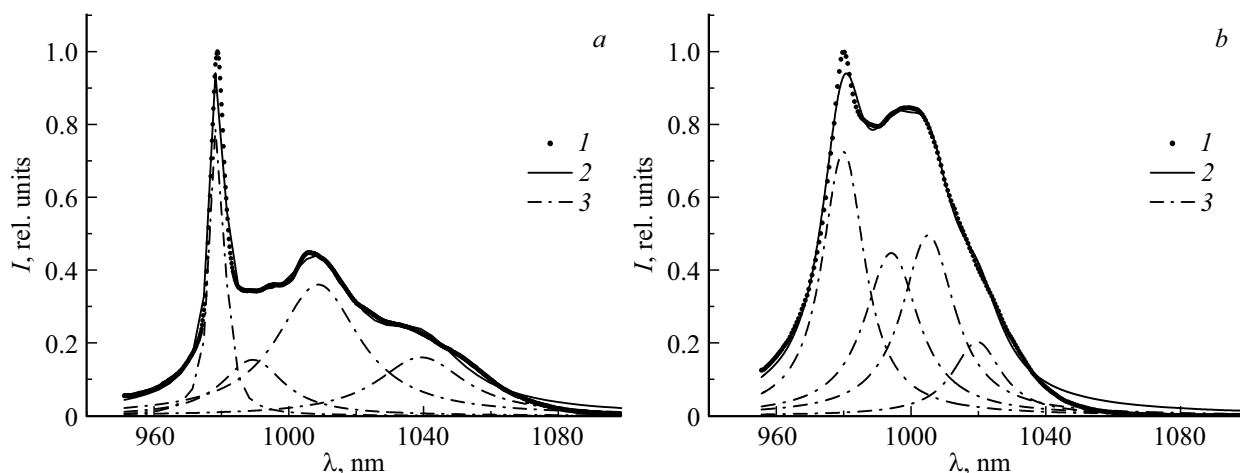
Рис. 6. Спектральные зависимости сечений поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (a) и YbCl_3 (b): экспериментальные данные (1); 2 — сумма разложений по лоренцовым функциям; 3 — разложения по лоренцовым функциям, соответствующим электронным переходам с подуровня 1 на штарковские подуровни 5, 6, 7; 4 — линии, соответствующие переходам 2 → 5, 6, 7.

Таблица 1. Параметры функций Лоренца, описывающих наилучшим образом спектры сечений поглощения Yb^{3+} в $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$

| Переходы между подуровнями состояний ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | Параметры | Исходное соединение Yb^{3+} | |
|--|-------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| | | $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ | YbCl_3 |
| $1 \rightarrow 7$ | λ_c, nm | 928.2 | 941.3 |
| | ν_c, cm^{-1} | 10773.0 | 10623.6 |
| | w, nm | 14.3 | 9.6 |
| | $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 167.5 | 108.3 |
| $2 \rightarrow 7$ | λ_c, nm | 940.4 | 947.9 |
| | ν_c, cm^{-1} | 10634.0 | 10549.6 |
| | w, nm | 17.6 | 9.9 |
| | $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 201.2 | 110.2 |
| $1 \rightarrow 6$ | λ_c, nm | 953.0 | 956.4 |
| | ν_c, cm^{-1} | 10493.0 | 10445.9 |
| | w, nm | 21 | 12.2 |
| | $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 232.7 | 133.4 |
| $2 \rightarrow 6$ | λ_c, nm | 966.0 | 966.4 |
| | ν_c, cm^{-1} | 10352.0 | 10347.8 |
| | w, nm | 17.5 | 14.4 |
| | $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 187.8 | 154.2 |
| $1 \rightarrow 5$ | λ_c, nm | 978.5 | 979.8 |
| | ν_c, cm^{-1} | 10219.5 | 10206 |
| | w, nm | 5.0 | 15.3 |
| | $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 52.2 | 159.3 |
| $2 \rightarrow 5$ | λ_c, nm | 992.0 | 997.8 |
| | ν_c, cm^{-1} | 10081.5 | 10022.0 |
| | w, nm | 30.5 | 19.8 |
| | $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 308.8 | 198.8 |

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

| Переходы между подуровнями состояний ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ | Параметры | Исходное соединение Yb^{3+} | |
|--|--|--------------------------------------|------------------|
| | | $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ | YbCl_3 |
| $5 \rightarrow 1$ | $\lambda_c, \text{nm};$ ν_c, cm^{-1} | 978.8 10216.5 | 980.2 10202 |
| | w, nm $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 4.5 47 | 13.0 135.3 |
| $5 \rightarrow 2$ | $\lambda_c, \text{nm};$ ν_c, cm^{-1} | 989.0 10111.2 | 994 10060.2 |
| | w, nm $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 24.8 253.6 | 19.2 194.3 |
| $5 \rightarrow 3$ | $\lambda_c, \text{nm};$ ν_c, cm^{-1} | 1008.8 9912.5 | 1005.4 9946.3 |
| | w, nm $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 28.7 282 | 18.8 186 |
| $5 \rightarrow 4$ | $\lambda_c, \text{nm};$ ν_c, cm^{-1} | 1039 9624.5 | 1020.5 9799.0 |
| | w, nm $\Delta\nu_c, \text{cm}^{-1}$ | 30.3 280.7 | 17.7 170 |

**Рис. 7.** Спектры люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (а) и YbCl_3 (б): экспериментальные данные (1); сумма разложений по лоренцовым функциям (2); разложения по лоренцовым функциям, соответствующим электронным переходам с подуровня 5 возбужденного состояния на штарковские подуровни 1, 2, 3 и 4 основного состояния (3). $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$; $l = 0.2 \text{ cm}$.

выражением

$$N_i = N_1 d_i \exp(-\Delta E/kT) / \sum_{i=1}^7 d_i \exp(-\Delta E_i/kT),$$

где N_i — концентрация Yb^{3+} в растворе, d_i — вырождение i -го подуровня, $\Delta E_i = E_i - E_1$ — разность 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 Yb^{3+} вырождение $d_i = 2$. В табл. 3 приведены рассчитанные населенности подуровней 1–4 основного состояния ${}^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} при комнатной температуре. Энергия возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ более 10000 cm^{-1} , и поэтому населенность его штарковских подуровней 5–7 практически равна нулю.

Метод взаимности МакКамбера применяют для расчета сечений вынужденного излучения как для активи-

рованных ионами РЗЭ твердотельных матриц [23–25], так и для НЛЖ [15,16]. В этом методе устанавливается связь между сечениями вынужденного излучения σ_e и сечениями поглощения σ_a в терминах энергетических уровней E_k и их вырождений d_k . Выражение для расчета σ_e имеет следующий вид:

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

где

$$Z_l = \sum_{k=1}^4 d_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right) \quad (5)$$

и

$$Z_u = \sum_{k=5}^7 d_k \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \quad (6)$$

Здесь Z_l и Z_u — статистические суммы нижнего и верхнего состояний соответственно; $d_k = 2$ для всех подуровней основного и возбужденного состояний Yb^{3+} .

Далее, используя измеренные в работе спектральные зависимости сечений поглощения σ_a и выражения (4)–(6), рассчитали сечения вынужденного излучения Yb^{3+} . Результаты расчета σ_e методом взаимности показаны на рис. 5 вместе с расчетами по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга для Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{–GaCl}_3\text{–Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (рис. 5, а) и из YbCl_3 (рис. 5, б). На рисунках видно, что результаты расчетов обоими методами хорошо согласуются между собой.

Спектральные зависимости сечений поглощения $\sigma_a(\lambda)$ и вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$ ионов Yb^{3+} перекрываются в широкой области спектра (рис. 5). Другими словами, при возбуждении лазерной среды одновременно происходит и излучение, и поглощение света, что может приводить к увеличению порога или даже прекращению генерации в зависимости от соотношения $\sigma_e(\lambda)$ и $\sigma_a(\lambda)$ при заданной интенсивности накачки. Поэтому для количественных оценок генерационных характеристик иттербиевой среды важно получить данные о спектральной зависимости сечения усиления Yb^{3+} .

Для расчета спектральной зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ использовали ранее полученные нами выражения из работы [16]:

$$\sigma_g(\lambda) = \beta[\sigma_e(\lambda) + \sigma_a(\lambda)] - \sigma_a(\lambda), \quad (7)$$

где β — относительная инверсная населенность верхнего уровня $^2F_{7/2}$ в процессе накачки. По формуле (7) рассчитали спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ для разных значений относительной инверсной населенности β . На рис. 8 представлены результаты этих расчетов для растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{–GaCl}_3\text{–Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и из YbCl_3 . Из рисунка видно, что в обоих растворах с увеличением β область усиления расширяется и максимальные значения $\sigma_g(\lambda)$ растут. При этом положения максимумов сечений усиления

Таблица 3. Энергия и населенности подуровневой состояния $^2F_{7/2}$ иона Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{–GaCl}_3\text{–Yb}^{3+}$, 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 | 3 | 0.53 | 4 | 0.52 |
| 2 | 108 | 0.32 | 146 | 0.26 |
| 3 | 307 | 0.12 | 260 | 0.15 |
| 4 | 595 | 0.03 | 407 | 0.07 |
| 5 | 10220 | $8.7 \cdot 10^{-23}$ | 10206 | $9.2 \cdot 10^{-23}$ |
| 6 | 10493 | $8.7 \cdot 10^{-23}$ | 10206 | $9.2 \cdot 10^{-23}$ |
| 7 | 10773 | $5.8 \cdot 10^{-24}$ | 10624 | $1.2 \cdot 10^{-23}$ |

смещаются в коротковолновую область. При мощности накачки $\beta \geq 0.6$ наряду с широким максимумом $\sigma_g(\lambda)$ в области длин волн 1000–1010 нм появляется еще один максимум на $\lambda = 980 \pm 1$ нм.

На основе расчетов сечения усиления при заданном значении инверсной населенности β можно выбрать как длину волны, так и границы области возможной перестройки длины волны лазерного излучения, что важно для создания жидкостных перестраиваемых иттербиевых лазеров.

Практический интерес представляет сравнение сечений усиления в области максимумов для разных НЛЖ. Результаты сравнения $\sigma_g(\lambda)$ на длинах волн λ_1 (первый максимум) и λ_2 (второй максимум) при относительной инверсной населенности $\beta = 0.75$ приведены в табл. 4. Из таблицы видно, что сечения усиления Yb^{3+} в растворах на основе тионилхлорида и сульфурилхлорида изменяются в диапазоне от $1.5 \cdot 10^{-20}$ до $0.9 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$, что примерно в 1.5 раза больше сечения усиления Yb^{3+} в растворах на основе оксихлорида фосфора.

Полученные в работе значения сечений усиления растворов $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{–GaCl}_3\text{–Yb}^{3+}$ близки к рекомендованным данным для фторидных и некоторых оксидных монокристаллов [21,26] и для разупорядоченных кристаллов типа кальций–ниобий–галлиевый гранат ($\text{KNGG}:\text{Yb}^{3+}$) [24,27], которые используют в качестве активных сред твердотельных лазеров. Сравнительно большое сечение усиления, малые токсичность и агрессивность делают растворы $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{–GaCl}_3\text{–Yb}^{3+}$ перспективными для создания прокачных жидкостных лазеров с диодной накачкой.

Заключение

Измерены спектры поглощения, люминесценции и время жизни возбужденного состояния Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{–GaCl}_3\text{–Yb}^{3+}$. Получены экспериментальные данные о сечениях поглощения $\sigma_a(\lambda)$ и вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$ переходов $^2F_{7/2} \leftrightarrow ^2F_{5/2}$. Сечения в максимумах составили $\sigma_a(978.5 \text{nm}) = 2.86 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$

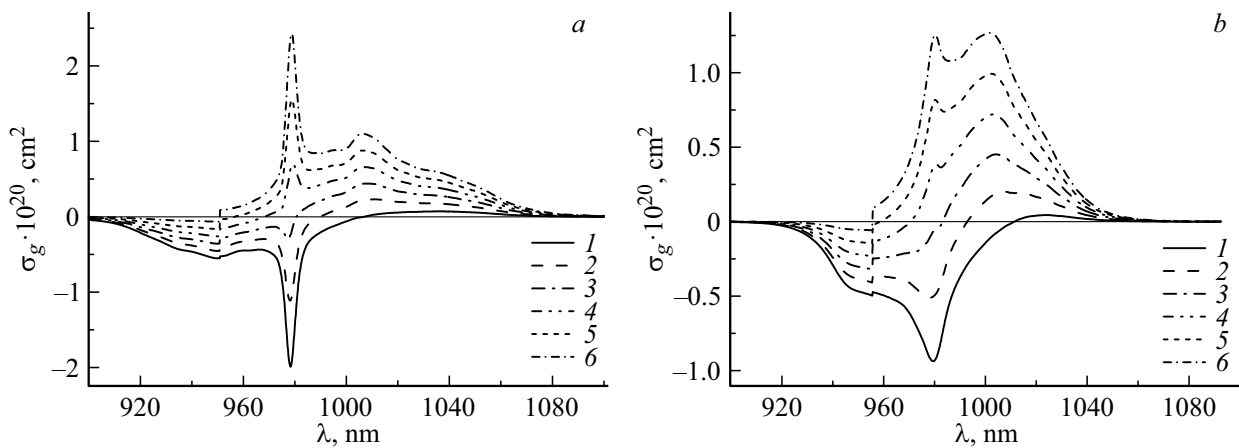


Рис. 8. Спектральные зависимости сечений усиления Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (a) и из YbCl_3 (b), при разных значениях относительной инверсной населенности β : 0.15 (1), 0.3 (2), 0.45 (3), 0.6 (4), 0.75 (5), 0.9 (6).

Таблица 4. Сечение усиления лазерного излучения при относительной инверсной населенности $\beta = 0.75$ для разных НЛЖ

| НЛЖ | Соединение иттербия | λ_1 , nm | $\sigma_{g1} \cdot 10^{20}$, cm^2 | λ_2 , nm | $\sigma_{g2} \cdot 10^{20}$, cm^2 | Источник |
|---|--------------------------------------|------------------|---|------------------|---|----------|
| $\text{POCl}_3\text{--ZrCl}_4\text{--Yb}^{3+}$ | $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ | 977.6 | 0.844 | 1004.0 | 0.560 | [15] |
| $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ | $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ | 980.5 | 1.070 | 1000.5 | 1.082 | [16] |
| | YbCl_3 | 980.0 | 0.871 | 1000.5 | 0.860 | |
| $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ | $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ | 979.0 | 1.557 | 1006.0 | 0.880 | |
| | YbCl_3 | 980.4 | 0.817 | 1002.6 | 0.991 | |

и $\sigma_e(978.8 \text{ nm}) = 3.01 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ в растворах, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, и $\sigma_a(979.8 \text{ nm}) = 1.37 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ и $\sigma_e(980.2 \text{ nm}) = 1.55 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ в растворах, приготовленных из YbCl_3 . Квантовый выход люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 составил 0.85 и 0.96 соответственно. Определена структура штарковских подуровней основного $^2F_{7/2}$ - и возбужденного $^2F_{5/2}$ -состояний при комнатной температуре. Для разных значений относительной инверсной населенности возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ получены спектральные зависимости сечений усиления. Установлено, что сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} в $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ различны для растворов, приготовленных из $\text{Yb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и YbCl_3 , зависят от плотности накачки и представляют собой широкую полосу в области длин волн от 980 до 1040 nm.

Таким образом, неорганические жидкости $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ можно рекомендовать для создания активных сред прокачных лазеров в области длин волн 980–1040 nm. Для эффективной генерации необходимо обеспечить высокие плотности энергии накачки и равномерную прокачку лазерной жидкости через резонатор.

Благодарности

Авторы благодарят А.В. Подкопаева и Я.В. Кривошеева за помощь в проведении измерений.

Финансирование работы

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Калужской области (научный проект № 19-43-400004).

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] Анисеев 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., Палаишов 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] Батяев И.М., Данильчук Н.В., Кабацкий Ю.А., Шаповалов В.Н., Шилов С.М. // ЖПС. 1989. Т. 51. № 6. С. 929–932.
- [11] Батяев И.М., Данильчук Н.В., Кабацкий Ю.А., Шаповалов В.Н., Шилов С.М. // ЖПС. 1990. Т. 53. № 2. С. 336.
- [12] Батяев И.М., Морев С.Ю. // Опт. и спектр. 1995. Т. 79. № 6. С. 954.
- [13] Батяев И.М., Морев С.Ю. // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 1. С. 85.
- [14] 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
- [15] Бабкин А.С., Серёгина Е.А., Серёгин А.А., Тихонов Г.В. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 4. С. 507. 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
- [16] Серёгина Е.А., Серёгин А.А., Тихонов Г.В. // Опт. и спектр. 2020. Т. 128. № 10. С. 1441. doi 10.21883/OS.2020.10.50012.305-20; Seregina E.A., Seregin A.A., Tikhonov G.V. // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. N 10. P. 1551. doi 10.1134/S0030400X20100240
- [17] Мочалов И.В., Бондарева Н.П., Бондарев А.С., Марков С.А. // Квант. электрон. 1982. Т. 9. № 5. С. 1024.
- [18] Батяев И.М. // ЖТФ. 1994. Т. 64. № 6. С. 125.
- [19] Boulon G., Guyot Y., Cambano H., Hraiech S., Yoshikawa A. // J. Opt. Soc. Am. B. 2008. V. 25. N 5. P. 884.
- [20] Mc Cumber D.E. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. A954.
- [21] De Loach 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.
- [22] Мелькумов М.А., Буфетов И.А., Кравцов К.С., Шубин А.В., Дианов Е.М. // Квант. электрон. 2004. Т. 34. № 9. С. 843.
- [23] Мелькумов М.А., Буфетов И.А., Кравцов К.С., Шубин А.В., Дианов Е.М. // Препринт № 5. ИЦВО ИОФ РАН. М., 2004.
- [24] Шукишин В.Е. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. 2008. Т. 64. С. 3.
- [25] Демеш М.П., Гусакова Н.В., Ясюкевич А.С., Кулешиов Н.В., Григорьев С.В., Крот Ю.А., Костына М.Б., Шеховцов А.Н. // Приборы и методы измерений. 2015. Т. 6. № 2. С. 211.
- [26] Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Федоров П.П. // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 10. С. 934.
- [27] Воронько Ю.К., Кочурихин В.В., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Шукишин В.Е. // Неорг. матер. 2004. Т. 40. № 10. С. 1234.