

02

Спектральные и люминесцентные свойства Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$

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

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

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

В окончательной редакции 30.11.2022 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

С целью создания новой малотоксичной лазерной жидкости приготовлены растворы $\text{CCl}_4\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ и исследованы их спектрально-люминесцентные свойства. Измерены спектры поглощения, люминесценции и времена жизни возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} в этих растворах. Получена информация о сечениях поглощения и вынужденного излучения, о квантовом выходе люминесценции и о штарковском расщеплении уровней иона Yb^{3+} . Рассчитаны спектральные зависимости сечения усиления для разной относительной инверсной населенности возбужденного состояния $^2F_{5/2}$. На основе анализа экспериментальных данных сделан вывод о перспективности применения растворов $\text{CCl}_4\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ в качестве активной среды жидкостного иттербиевого лазера с диодной накачкой.

Ключевые слова: четыреххлористый углерод, иттербий, поглощение, люминесценция, время жизни, штарковское расщепление, сечение усиления.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55382.3532-22

Введение

При создании и работе высокоэнергетичных твердотельных лазеров киловаттной мощности крайне существенна организация эффективного охлаждения активной среды, что значительно усложняет конструкцию лазера и ограничивает его возможности [1]. В отличие от твердотельных лазерных матриц использование неорганических лазерных жидкостей (НЛЖ) в качестве активных сред позволяет создавать лазерные элементы большого объема с большой плотностью активатора и значительно улучшать эффективность теплоотвода за счет циркуляции активной среды через резонатор. Жидкие лазерные среды дешевле твердотельных матриц, из них можно изготовить элементы практически любых необходимых форм и размеров. Однако жидкие среды по сравнению с твердотельными имеют более высокие значения термооптической постоянной и, как следствие, большую угловую расходимость лазерного излучения [2]. Для уменьшения расходимости излучения лазеров на конденсированных средах развивают методы продольной диодной накачки [3–5]. Эти методы особенно актуальны для жидкостных лазерных сред и для создания на их основе мощных высокоэнергетичных прокачных лазерных систем [6–8].

С точки зрения уменьшения тепловых нагрузок лазерные среды, активированные трехвалентными ионами иттербия (Yb^{3+}), более перспективны, чем самые распространенные неодимовые материалы [9]. Действительно, по сравнению с ионами Nd^{3+} ионы Yb^{3+} имеют существенно (в ~ 5 раз) меньшую разность между энергиями квантов накачки и генерации.

Отдельные сведения о спектрально-люминесцентных свойствах Yb^{3+} в НЛЖ можно найти в работах И.М. Батяева и его сотрудников [10–13]. Тем не менее возросший интерес к лазерным жидкостям и явный недостаток информации побудил нас начать работы по синтезу и исследованию свойств Yb^{3+} в апротонных неорганических растворителях [14]. Результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств Yb^{3+} опубликованы для растворов $\text{POCl}_3\text{—ZrCl}_4\text{—Yb}^{3+}$ [15], $\text{SOCl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ [16] и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{—GaCl}_3\text{—Yb}^{3+}$ [17]. В этих работах представлены данные о сечениях поглощения, излучения и усиления Yb^{3+} , о квантовых выходах 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 исследованные НЛЖ отличаются по сложности синтеза, токсичности, коррозионной активности и физическим свойствам [14, 18–20]. Из известных НЛЖ наименее токсичными и агрессивными являются растворы на основе $\text{CCl}_4\text{—GaCl}_3$ [19, 20]. В отличие от неорганических апротонных растворителей четыреххлористый углерод состоит из неполярных молекул и имеет очень низкую диэлектрическую проницаемость. Добавление к четыреххлористому углероду сильного электрооакцептора GaCl_3 позволило создать лазерную жидкость, активированную Nd^{3+} [20]. В работе [20] приведены спектрально-люминесцентные и генерационные свойства $\text{CCl}_4\text{—GaCl}_3\text{—Nd}^{3+}$, при этом отмечена низкая растворимость солей неодима ($[\text{Nd}^{3+}] < 0.05 \text{ mol/l}$). Здесь важно заметить, что растворимость соединений иттер-

бия в бинарных апротонных неорганических растворителях, как правило, заметно меньше, чем соединений неодима [14].

Целью настоящей работы является создание малотоксичных иттербийсодержащих жидких сред для прокачных лазеров с диодной накачкой. Предстояло разработать методику синтеза и приготовить растворы $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с необходимыми параметрами, а именно с концентрацией активатора $[\text{Yb}^{3+}] \geq 0.1 \text{ mol/l}$, с квантовым выходом люминесценции $\eta > 0.5$ и с неактивными потерями меньше 10^{-2} cm^{-1} .

Эксперимент

Для приготовления апротонного растворителя $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3$ использовали четыреххлористый углерод, CCl_4 , квалификации „ОСЧ ОП-3“, дополнительно очищенный методом двукратной дистилляции, галлий(III) хлорид, GaCl_3 , 99.999%, „Ланхит“. Соединения иттербия(III) готовили из оксида, Yb_2O_3 , 99.999%, „Ланхит“. Разработанным способом были приготовлены более 20 растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с концентрациями Yb^{3+} от 0.05 до 0.3 mol/l.

Готовые растворы заливали в специальные спектрометрические кюветы через патрубки, которые запаивали для герметизации образцов и проведения дальнейших исследований. Использовали кюветы из оптического кварца фирмы Hellma с толщиной оптического слоя 0.2, 0.5 или 1.0 cm в зависимости от концентрации Yb^{3+} и планируемых экспериментов.

Измерения спектрально-люминесцентных характеристик растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ проводили при постоянной температуре $T = 293 \pm 1 \text{ K}$. Спектры поглощения регистрировали спектрофотометром CARY 500 в режиме оптической плотности в диапазоне 850–1200 nm. Для учета влияния кювет на результаты измерения оптической плотности один и тот же раствор заливали в кюветы разной толщины и использовали разностный метод обработки результатов измерений. Это позволило оценить неактивные потери света в области $1.1 < \lambda < 1.2 \mu\text{m}$, где отсутствует собственное поглощение Yb^{3+} .

Спектры люминесценции и время жизни τ_{lum} возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} измеряли на спектрофлуориметре PTI QuantaMaster 8000. При измерении спектров люминесценции для возбуждения Yb^{3+} использовали непрерывный источник света — ксеноновую лампу OB-75X Arg. Для измерения τ_{lum} ионы Yb^{3+} возбуждали импульсной ксеноновой лампой с длительностью импульса $2 \mu\text{s}$ и частотой 200 Hz. В обоих случаях Yb^{3+} возбуждали светом с длиной волны $\lambda = 943 \pm 1 \text{ nm}$. Спектры люминесценции измеряли в диапазоне длин волн 945–1200 nm. Кинетику затухания люминесценции измеряли на $\lambda = 1004 \pm 5 \text{ nm}$. Управление работой спектрофлуориметра осуществлялось про-

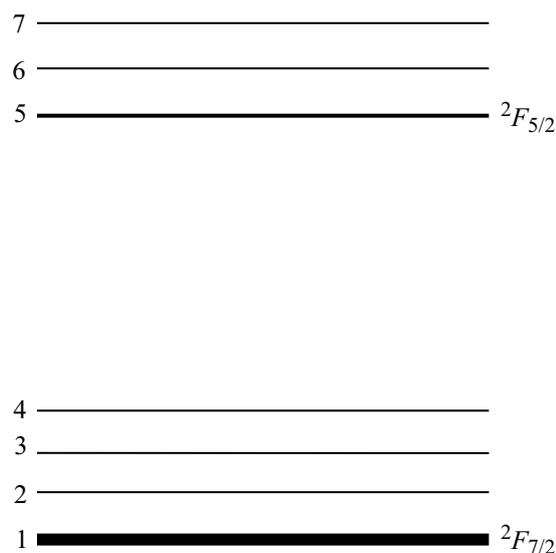


Рис. 1. Схематическая структура уровней Yb^{3+} в конденсированных средах.

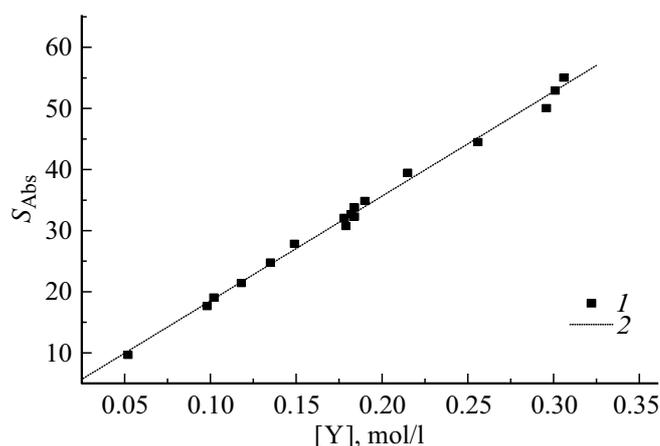


Рис. 2. Зависимость площади полосы поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ от концентрации Yb^{3+} . 1 — эксперимент, 2 — линейная аппроксимация.

граммой FelixGX 4.2.2. Более детально методика измерения изложена в работе [17].

Результаты и обсуждение

Трехвалентные ионы иттербия имеют простую схему энергетических уровней — всего два состояния: основное ${}^2F_{7/2}$ и возбужденное ${}^2F_{5/2}$, что обеспечивает отсутствие потерь энергии на поглощение из возбужденного состояния и на ап-конверсию [9]. В растворах под влиянием внутримолекулярного поля (поля лигандов) происходит расщепление основного ${}^2F_{7/2}$ и возбужденного ${}^2F_{5/2}$ состояний Yb^{3+} на штарковские подуровни, которые схематически показаны на рис. 1.

Спектры поглощения обусловлены переходами между штарковскими подуровнями основного ${}^2F_{7/2}$ и возбуж-

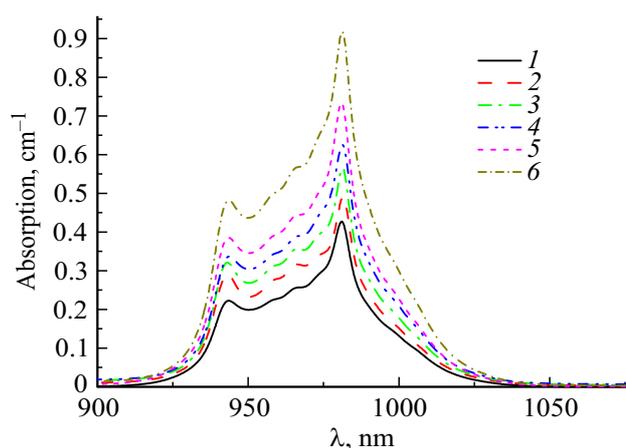


Рис. 3. Спектры поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ с $[\text{Yb}^{3+}]$: 0.102 (1), 0.118 (2), 0.135 (3), 0.149 (4), 0.178 (5) и 0.215 (6) mol/l.

денного ${}^2F_{5/2}$ состояний (рис. 1). Интенсивность поглощения света в растворах $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ была пропорциональна концентрации Yb^{3+} (рис. 2). Интенсивность полосы поглощения определяли суммированием спектров по длинам волн в области 900–1100 nm. Для лучших образцов оценили неактивные потери в области 1.1–1.2 μm , которые были меньше $5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

На рис. 3 приведены типичные спектры поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$. В представленном диапазоне концентраций 0.05–0.20 mol/l спектры поглощения Yb^{3+} были близки по форме. Наибольшие значения поглощения на $\lambda_m = 981.0 \text{ nm}$ соответствовали переходу $1 \rightarrow 5$ (рис. 1). Этот переход определяет энергию нижнего штарковского подуровня 5 состояния ${}^2F_{5/2}$ с $\nu_5 = 10194 \text{ cm}^{-1}$. Второй по интенсивности максимум на $\lambda = 943.6 \pm 0.2 \text{ nm}$ можно отнести к переходу $1 \rightarrow 7$ с наибольшей энергией $\nu_7 = 10598 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. На рис. 3 хорошо видно, что полосы поглощения, связанные с переходами между остальными подуровнями, слабо выражены.

Как правило, для идентификации таких спектров используют математические методы обработки [21]. Привлечение априорной информации о спектре и метод дифференцирования спектра позволяют оценить количество полос и их положение. Зная эту информацию, можно смоделировать экспериментальный спектр набором перекрывающихся гауссианов или лоренцианов, а затем минимизировать невязку модельного и экспериментального спектров. Проведение этой операции позволяет более точно определить положение и ширину полос поглощения. Эти методики были нами использованы для обработки спектров Yb^{3+} в растворах $\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ [16] и в настоящей работе.

На рис. 4 представлены результаты обработки спектра поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$. Двойное дифференцирование спектра выявило положение не менее семи полос поглощения Yb^{3+} , которые

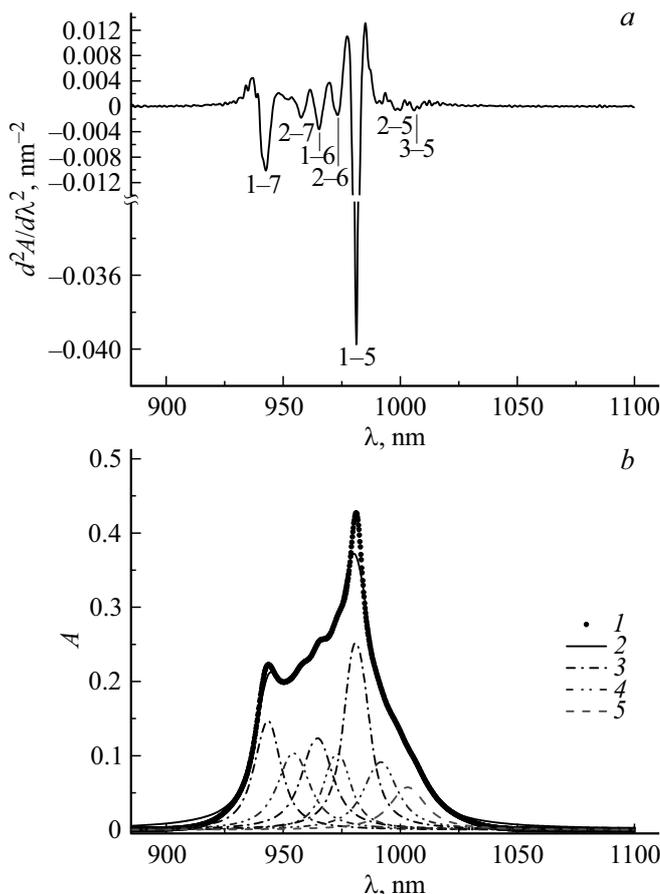


Рис. 4. Дважды дифференцированный спектр поглощения Yb^{3+} в $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ (a). Аппроксимация спектра поглощения лоренцианами (b): 1 — экспериментальные данные; 2 — сумма разложений по лоренцианам; 3 — лоренцианы, соответствующие электронным переходам с подуровня 1 на штарковские подуровни 5, 6, 7; 4 — лоренцианы, соответствующие переходам с подуровня 2 на подуровни 5, 6, 7; 5 — переход с подуровня 3 на подуровень 5.

можно идентифицировать как переходы с подуровней 1 и 2 на подуровни 5, 6, 7 возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ (рис. 4, a). Седьмая полоса соответствует переходу с подуровня 3 на подуровень 5. Для уточнения положения слабовыраженных максимумов и получения информации о ширине полос поглощения спектр аппроксимировали линейной комбинацией функций Лоренца, используя выражение

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

Здесь B — площадь под линией разложения, λ_c — длина волны в максимуме распределения, $\Delta\lambda$ — дисперсия. Результаты аппроксимации приведены на рис. 4, b и в табл. 1. В табл. 1 полосы поглощения и их дисперсии, соответствующие переходам с подуровней основного состояния ${}^2F_{7/2}$ на подуровни возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$, представлены не только как функции λ в nm,

Таблица 1. Параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектры поглощения Yb^{3+} в $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$

Переходы между подуровнями состояний ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	Параметры			
	λ_c , nm	$\Delta\lambda$, nm	ν_c , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}
1 \rightarrow 7	943.1	10.8	10604	121
2 \rightarrow 7	954.2	14.0	10479	154
1 \rightarrow 6	964.3	13.4	10370	143
2 \rightarrow 6	972.9	10.6	10278	112
1 \rightarrow 5	981.1	9.2	10193	96
2 \rightarrow 5	991.4	14.7	10087	150
3 \rightarrow 5	1003.0	16.0	9970	159

но и как функции ν в cm^{-1} ; ν_c — энергия в максимуме интенсивности полосы поглощения соответствует энергии штарковских подуровней, а $\Delta\nu$ — дисперсия полосы в cm^{-1} .

Спектры поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, измеренные в режиме оптической плотности $A(\lambda)$, были использованы для расчета спектральной зависимости сечения поглощения $\sigma_a(\lambda)$. При этом $\sigma_a(\lambda)$ и $A(\lambda)$ связаны соотношением

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

где l — длина оптического пути, см; N_l — концентрация Yb^{3+} , cm^{-3} . Наибольшее сечение поглощения Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ составило $1.63 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ на длине волны 981 nm, которая соответствует поглощению света с энергией 10194 cm^{-1} и обусловлена переходом 1 \rightarrow 5 между нижними штарковскими подуровнями основного ${}^2F_{7/2}$ и возбужденного ${}^2F_{5/2}$ состояний соответственно (рис. 1). Спектральные зависимости $\sigma_a(\lambda)$ Yb^{3+} для всех растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ совпадали в пределах экспериментальных ошибок, $\pm 5\%$.

Информацию о $\sigma_a(\lambda)$ Yb^{3+} использовали для расчета излучательного времени жизни τ_{rad} возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} согласно выражению [22]

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

где A_{if} — вероятность спонтанного излучения; g_i и g_f — вырождения начального и конечного состояний Yb^{3+} ($g_f = 4$ для ${}^2F_{7/2}$ и $g_i = 3$ для ${}^2F_{5/2}$); $n = 1.47$ — показатель преломления; $c = 3 \cdot 10^{10}$ — скорость света, cm/s ; λ_0 — длина волны, соответствующая максимуму интенсивности полосы поглощения, см; $\sigma_{fi}(\lambda)$ — сечение поглощения света с длиной волны λ , cm^2 . В результате расчетов среднее значение τ_{rad} составило $624 \pm 30 \mu\text{s}$.

Кинетика затухания люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ подчинялась экспоненциальному закону

$$I(t) = I(0) \exp(-t/\tau_{\text{lum}}),$$

где $I(0)$ — амплитуда интенсивности люминесценции в начальный момент времени, τ_{lum} — время жизни возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$. На рис. 5 в логарифмическом масштабе приведены типичные кривые затухания люминесценции Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Следует отметить, что при $[\text{Yb}^{3+}] < 0.2 \text{ mol/l}$ в кюветках с $l \leq 0.5 \text{ cm}$ реабсорбция излучения Yb^{3+} практически не влияла на значение τ_{lum} , так же как и в растворах $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ [16] и $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ [17]. При более высоких концентрациях Yb^{3+} и больших толщинах образцов перепоглощение света может приводить к завышению значений τ_{lum} . В таких случаях следует использовать более тонкие кюветы или вводить поправку на перепоглощение света [23].

Используя измеренные значения τ_{lum} и значение $\tau_{\text{rad}} = 624 \mu\text{s}$, получили информацию о квантовом выходе люминесценции $\eta = \tau_{\text{lum}}/\tau_{\text{rad}}$ для Yb^{3+} в приготовленных растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Полученные результаты для высококачественных образцов с устойчивыми характеристиками представлены в табл. 2. Как видно в таблице, $\eta \geq 0.9$ в большинстве образцов, как и в других известных иттербийсодержащих НЛЖ [14–17,24].

Спектры люминесценции растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с разной концентрацией Yb^{3+} , скорректированные на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры, представлены на рис. 6. В отличие от спектров поглощения форма спектров люминесценции зависит от концентрации Yb^{3+} . Наиболее вероятно, что различия в форме спектров связаны с эффектом реабсорбции люминесценции, который пропорционален коэффициенту поглощения Yb^{3+} в растворе и приводит к занижению

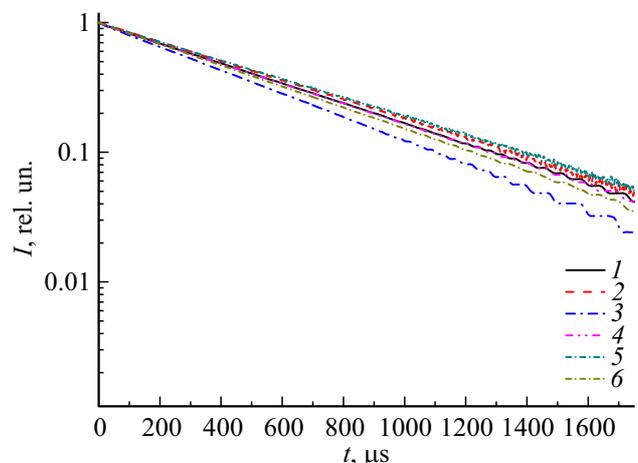
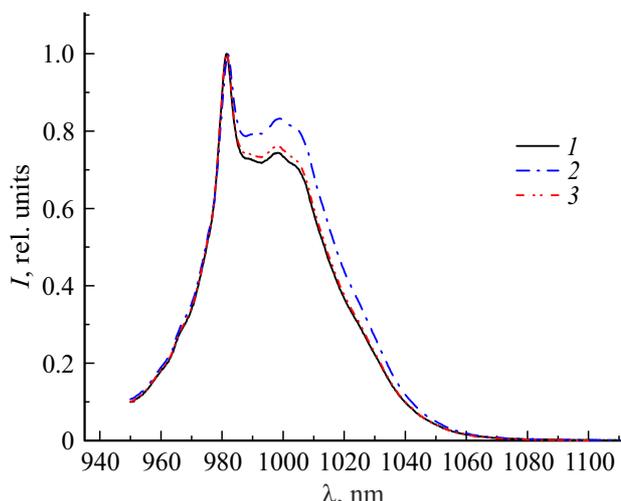


Рис. 5. Нормированные на $I(0) = 1$ временные зависимости интенсивности люминесценции при импульсном возбуждении растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$; $[\text{Yb}^{3+}]$: 0.052 (1), 0.102 (2), 0.118 (3), 0.149 (4), 0.178 (5), 0.214 (6) mol/l.

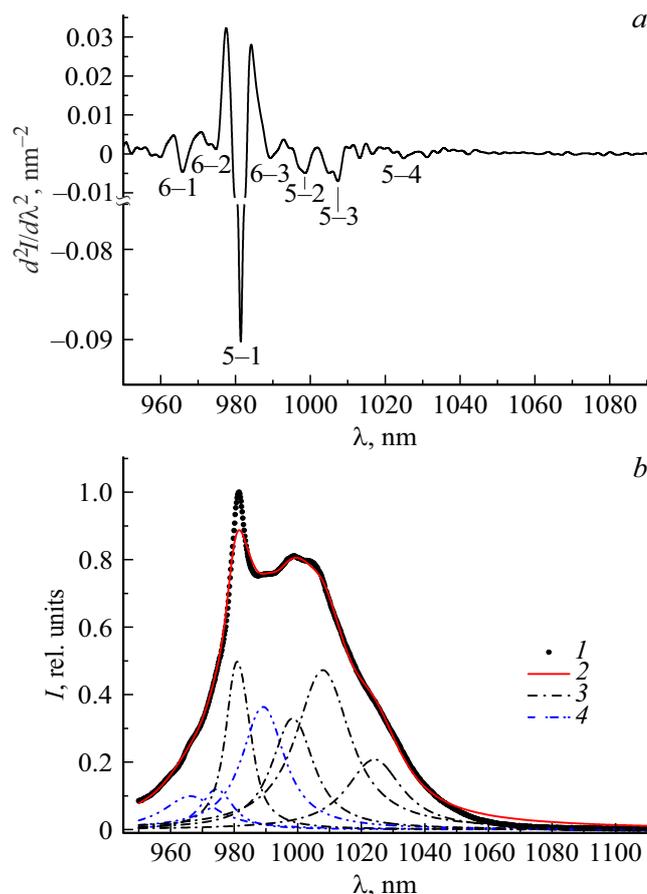
Таблица 2. Концентрации, τ_{lum} и η Yb^{3+} в образцах растворов $CCl_4-GaCl_3-Yb^{3+}$

№ п/п	[Yb], mol/l	$N_{Yb} \cdot 10^{-20}$, cm^{-3}	τ_{lum} , μs	η
1	0.052	0.313	565	0.90
2	0.098	0.590	610	0.97
3	0.102	0.614	584	0.93
4	0.118	0.711	480	0.77
5	0.135	0.813	457	0.73
6	0.149	0.897	562	0.90
7	0.178	1.072	611	0.98
8	0.179	1.078	620	0.99
9	0.182	1.096	618	0.99
10	0.184	1.108	590	0.94
11	0.214	1.288	532	0.85
12	0.256	1.542	606	0.96
13	0.296	1.783	450	0.72
14	0.301	1.813	615	0.98
15	0.306	1.843	397	0.64

**Рис. 6.** Спектры люминесценции Yb^{3+} в растворах $CCl_4-GaCl_3-Yb^{3+}$. $[Yb^{3+}] = 0.102$ (1) и 0.179 (2, 3) mol/l; без поправки (2) и с поправкой на реабсорбцию (3); $l = 0.2$ cm.

интенсивности люминесценции прежде всего в максимуме интенсивности на $\lambda = 981.6$ nm. Влияние реабсорбции на $I_{lum}(\lambda)$ учитывали, вводя поправку на поглощение собственного излучения. Для растворов с $[Yb^{3+}] \leq 0.1$ mol/l и $l \leq 0.2$ cm эффект реабсорбции был незначителен и слабо влиял на форму спектров люминесценции Yb^{3+} в $CCl_4-GaCl_3-Yb^{3+}$.

Интенсивность спектров люминесценции $I_{lum}(\lambda)$ обусловлена электронными переходами Yb^{3+} из возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ на штарковские подуровни основного состояния $^2F_{7/2}$. Максимум люминесценции на $\lambda = 981.6$ nm связан с переходом $5 \rightarrow 1$ между штарковскими подуровнями возбужденного $^2F_{5/2}$ и основного $^2F_{7/2}$ состояний. Переходы между другими подуровнями слабо выражены (рис. 6). Для идентификации излу-

**Рис. 7.** Дважды дифференцированный спектр люминесценции (a) и спектр люминесценции Yb^{3+} в растворах $CCl_4-GaCl_3-Yb^{3+}$ (b): 1 — экспериментальные данные; 2 — сумма разложений по лоренцианам; 3 — лоренцианы, соответствующие электронным переходам с подуровня 5 на штарковские подуровни 1, 2, 3, 4; 4 — лоренцианы, соответствующие электронным переходам с подуровня 6 на штарковские подуровни 1, 2, 3.

чительных переходов между штарковскими подуровнями возбужденного $^2F_{5/2}$ и основного $^2F_{7/2}$ состояний воспользовались двойным дифференцированием и аппроксимацией спектра люминесценции лоренцианами. На рис. 7 представлены результаты обработки спектра люминесценции Yb^{3+} в растворах $CCl_4-GaCl_3-Yb^{3+}$. Двойное дифференцирование спектра выявило положение не менее семи полос люминесценции, которые можно приписать переходам с подуровня 5 на подуровни 1, 2, 3, 4 и с подуровня 6 на подуровни 1, 2, 3 основного состояния $^2F_{7/2}$ (рис. 7, a). На рис. 7, b и в табл. 3 представлены результаты аппроксимации типичного спектра люминесценции Yb^{3+} в растворе $CCl_4-GaCl_3-Yb^{3+}$. В табл. 3 приведены параметры лоренцианов, сумма которых наилучшим образом моделирует спектр люминесценции Yb^{3+} . Положения максимумов лоренцианов λ_c и их дисперсии $\Delta\lambda$ представлены

Таблица 3. Параметры функций Лоренца, описывающие наилучшим образом спектры люминесценции Yb^{3+} в $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$

Переходы между подуровнями состояний ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$	Параметры			
	λ_c, nm	$\Delta\lambda, \text{nm}$	ν_c, cm^{-1}	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$
6 \rightarrow 1	966.2	19.3	10350	207
6 \rightarrow 2	974.5	10.2	10261	107.4
5 \rightarrow 1	981.3	6.7	10190	70
6 \rightarrow 3	989.2	14.6	10109	149.2
5 \rightarrow 2	998.5	14.3	10015	143
5 \rightarrow 3	1008.0	19.4	9920	191
5 \rightarrow 4	1024.1	19.9	9765	190

Таблица 4. Энергия и относительные населенности подуровней основного ${}^2F_{7/2}$ и возбужденного ${}^2F_{5/2}$ состояний Yb^{3+} в $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$

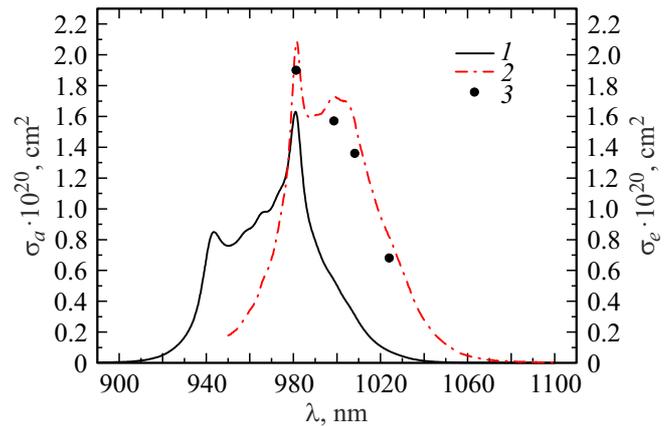
Энергетические уровни Yb^{3+}	Штарковские подуровни	$\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$	
		ν_i, cm^{-1}	N_i/N_t
${}^2F_{7/2}$	1	3	$5.5 \cdot 10^{-1}$
	2	178	$2.3 \cdot 10^{-1}$
	3	273	$1.5 \cdot 10^{-1}$
	4	428	$6.8 \cdot 10^{-2}$
	5	10193	$1.0 \cdot 10^{-22}$
${}^2F_{5/2}$	6	10370	$4.3 \cdot 10^{-23}$
	7	10604	$1.4 \cdot 10^{-23}$

как функции длин волн λ в nm и как функции энергии фотонов ν в cm^{-1} .

Зная энергию фотонов люминесценции (табл. 3) и энергию подуровня 5 верхнего возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ (табл. 1), определили положение штарковских подуровней основного состояния Yb^{3+} (табл. 4). Учитывая, что термодинамически равновесное распределение населенностей по подуровням зависит от температуры среды и энергии подуровня, рассчитали населенности штарковских подуровней Yb^{3+} как

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

где N_t — концентрация Yb^{3+} в 1 cm^{-3} раствора; d_i — вырождение по проекции момента количества движения i -го подуровня; $\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_1$ — разность в энергиях между i -м подуровнем и подуровнем 1 основного состояния ${}^2F_{7/2}$; $k = 0.695 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ — постоянная Больцмана; T — температура среды, К. Для всех подуровней Yb^{3+} $d_i = 2$. Из табл. 4 видно, что в условиях термодинамического равновесия при комнатной температуре населенность подуровня 1 состояния ${}^2F_{7/2}$ составляет немногим более половины N_t , а остальная часть распределена по штарковским подуровням 2–4. Даже на подуровне 4

**Рис. 8.** Спектральные зависимости сечений поглощения (1) и вынужденного излучения (2, 3) Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$; расчеты σ_e по формуле Фюхтбауэра–Ладенбурга (2) и методом взаимности МакКамбера (3).

относительная населенность составляет $\sim 7\%$. Что касается возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$, то благодаря большому энергетическому зазору относительные населенности штарковских подуровней N_i/N_t ($i = 5, 6, 7$) фактически равны нулю ($\leq 10^{-22}$).

Зная спектры люминесценции, можно определить спектральное распределение сечения вынужденного излучения σ_e двумя способами: методом взаимности МакКамбера и с использованием уравнения Фюхтбауэра–Ладенбурга [17,25–27].

В методе взаимности устанавливается связь между сечениями вынужденного излучения σ_e и поглощения σ_a в терминах энергетических уровней ν_k и их вырождений по проекции момента количества движения d_i . Выражение для расчета σ_e имеет следующий вид:

$$\sigma_e(\nu) = \sigma_a(\nu) \frac{Z_l}{Z_u} \exp((\nu_i - \nu_j)/kT), \quad (3)$$

где

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

— статистические суммы нижнего и верхнего состояний соответственно, $d_i = 2$.

Уравнение Фюхтбауэра–Ладенбурга позволяет получить спектральные зависимости сечений вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$, используя известные параметры,

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi c n^2} \frac{1}{\tau_r} \frac{I(\lambda)}{\int \lambda I(\lambda) d\lambda}. \quad (4)$$

Здесь $I(\lambda)$ — спектр люминесценции Yb^{3+} в растворе $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ с $[\text{Yb}^{3+}] = 0.1 \text{ mol/l}$ (рис. 4); λ — длина волны в данной точке спектра, см; $n = 1.47$ — показатель преломления раствора; $\tau_{\text{rad}} = 6.24 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ —

Таблица 5. Максимумы сечений усиления излучения при относительной инверсной населенности $\beta = 0.75$ для иттербийсодержащих НЛЖ и некоторых твердотельных сред

НЛЖ	λ_1, nm	$\sigma_{g1} \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$	λ_2, nm	$\sigma_{g2} \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$
$\text{POCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-Yb}^{3+}$ [15]	977.6	0.844	1004.0	0.560
$\text{SOCl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ [16]	980.5	1.070	1000.5	1.082
$\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ [17]	979.0	1.557	1006.0	0.880
$\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$	981.6	1.163	1004.0	1.173
Твердотельные среды	λ_1, nm	$\sigma_{g1} \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$	λ_2, nm	$\sigma_{g2} \cdot 10^{20}, \text{cm}^2$
$\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ [28]	982	≈ 1.6	1010.0	≈ 1.9
$\text{KNGG}:\text{Yb}^{3+}$ [27, с.10–17]	975	≈ 0.65	1030	≈ 0.82
$\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ [27, с.29–33]	980	≈ 0.25	1006.0	0.880
$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ [29]	992	$\approx 0.35^1$	1035.0	$\approx 0.21^1$
$\text{Yb,In:KLuW} - E \parallel N_m$ [30]	981	$\approx 3.8^2$	1030	$\approx 1.6^2$
$\text{Yb,In:KLuW} - E \parallel N_p$ [30]	981	$\approx 0.4^2$	1030	$\approx 0.9^2$

¹ $\beta = 0.40$; ² $\beta = 0.60$.

излучательное время жизни возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+} ; $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ — скорость света. Результаты расчетов $\sigma_e(\lambda)$ Yb^{3+} по формулам (3) и (4) и спектральная зависимость сечения поглощения $\sigma_a(\lambda)$, рассчитанная по формуле (1), показаны на рис. 8. Из рис. 8 видно, что результаты расчетов $\sigma_e(\lambda)$ Yb^{3+} обоими методами удовлетворительно согласуются. Максимальные значения $\sigma_a(\lambda)$ и $\sigma_e(\lambda)$ зарегистрированы на длине волны $981.0 \pm 1.0 \text{ nm}$ и соответствуют переходам между штарковскими подуровнями $1 \rightarrow 5$ и $5 \rightarrow 1$. Обращает на себя внимание перекрытие в широкой области длин волн сечений поглощения и вынужденного излучения. При возбуждении лазерной среды такое перекрытие полос поглощения и излучения приводит к увеличению пороговой энергии накачки или даже к прекращению генерации в зависимости от соотношения $\sigma_e(\lambda)$ и $\sigma_a(\lambda)$ на длине волны генерации. Поэтому для количественных оценок генерационных характеристик активной среды $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ важно получить данные о сечении усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} .

Зная $\sigma_e(\lambda)$ и $\sigma_a(\lambda)$ Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$, рассчитали спектральную зависимость сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} с использованием выражения [16,17]

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

где $\beta = N_u/N_l$ — относительная инверсная населенность; N_u — инверсная населенность всех штарковских подуровней возбужденного состояния $^2F_{5/2}$ в процессе накачки; N_l — концентрация Yb^{3+} . Результаты расчета спектральных зависимостей сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} для разных значений относительной инверсной населенности β представлены на рис. 9. С ростом β значения $\sigma_g(\lambda)$ увеличиваются, а максимум смещается с $\lambda = 1030 \text{ nm}$ при $\beta = 0.1$ в сторону меньших длин волн. При $\beta > 0.5$ в области максимальной интенсивности сечения вынужденного излучения Yb^{3+} на $\lambda \approx 981 \text{ nm}$

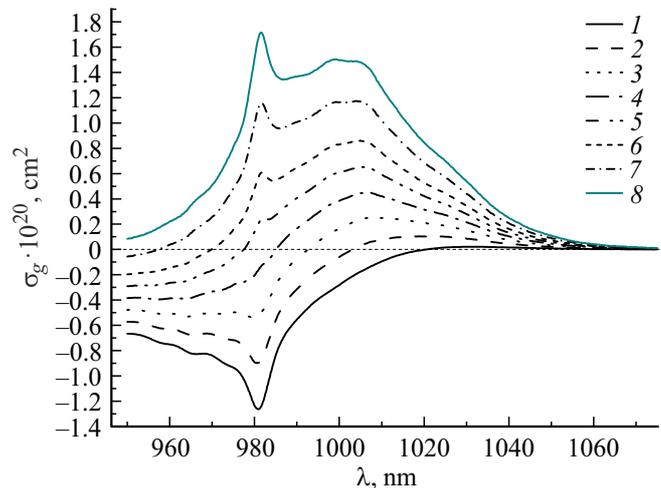


Рис. 9. Спектральные зависимости сечений усиления Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ при разных значениях относительной инверсной населенности β : 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6), 0.75 (7), 0.9 (8).

в спектре $\sigma_g(\lambda)$ появляется еще один максимум, который растет с увеличением относительной инверсной населенности β . Следует отметить плавное изменение зависимости сечения усиления от длины волны и большую спектральную ширину контура усиления $\Delta\sigma_g$, возрастающую с ростом инверсной населенности от 35 nm при $\beta = 0.3$ до 47 nm при $\beta \geq 0.6$. Эти свойства Yb^{3+} в $\text{CCl}_4\text{-GaCl}_3\text{-Yb}^{3+}$ важны для создания жидкостных перестраиваемых лазеров с диодной накачкой.

В табл. 5 представлены значения максимумов сечений усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} в НЛЖ при относительной инверсной населенности $\beta = 0.75$ и $\sigma_g(\lambda)$ в некоторых иттербийсодержащих твердотельных средах. Значения максимумов $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} в изученных НЛЖ находятся в диапазоне $0.56 \cdot 10^{-20} - 1.56 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ при $\beta = 0.75$. Как

видно из табл. 5, для исследованных НЛЖ $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} близки и даже превышают соответствующие значения $\sigma_g(\lambda)$ некоторых твердотельных иттербийсодержащих сред — монокристаллов [25,28,29], неупорядоченных кристаллов и твердых растворов [27,30], иттербиевых стекол с большими коэффициентами усиления [31,32], на которых получена генерация на Yb^{3+} при диодной накачке.

Важно отметить, что недавно впервые была получена лазерная генерация на Yb^{3+} в жидких средах при продольной диодной накачке НЛЖ $\text{SOCl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ и $\text{POCl}_3\text{--SnCl}_4\text{--Yb}^{3+}$ [33].

Большие значения $\sigma_g(\lambda)$ и η , стабильность спектрально-люминесцентных свойств указывают на перспективность использования растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ в качестве активной среды для создания прокачных высокоэнергетических жидкостных лазеров с диодной накачкой.

Заключение

Измерены спектры поглощения, люминесценции и времена жизни возбужденного состояния Yb^{3+} в растворах $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$. Получены экспериментальные данные о сечениях поглощения $\sigma_a(\lambda)$ и вынужденного излучения $\sigma_e(\lambda)$ Yb^{3+} . Максимальные значения составили $\sigma_a = 1.63 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ на $\lambda = 981.0 \text{ nm}$ и $\sigma_e = 2.08 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ на $\lambda = 981.6 \text{ nm}$. Для высококачественных растворов $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ квантовый выход люминесценции $\eta > 0.9$. Неактивные потери света в области $1.1\text{--}1.2 \mu\text{m}$ составляют $\approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$.

Рассчитаны спектральные зависимости сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ Yb^{3+} для разных значений относительной инверсной населенности β возбужденного состояния $^2F_{5/2}$. Установлено, что $\sigma_g(\lambda)$ в $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ зависит от относительной инверсной населенности и представляет собой широкую полосу в области длин волн от 980 до 1040 nm. При $\beta > 0.7$ значения двух максимумов $\sigma_g(\lambda)$ в $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ примерно равны и даже превышают соответствующие значения в НЛЖ, на которых получена генерация лазерного излучения при диодной накачке.

Таким образом, лазерную жидкость $\text{CCl}_4\text{--GaCl}_3\text{--Yb}^{3+}$ можно рекомендовать для использования в качестве активной среды прокачных лазеров с диодной накачкой в области длин волн 980–1040 nm.

Благодарности

Авторы благодарят 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] И.В. Глухих, С.А. Димаков, Р.Ф. Курунов, С.С. Поликарпов, С.В. Фролов. ЖТФ, **81** (8), 70 (2011).
- [2] Ю.Г. Аникеев, М.Е. Жаботинский, В.Б. Кравченко. *Лазеры на неорганических жидкостях* (Наука, М., 1986).
- [3] E.R. Ault, V.J. Comaskey, T.C. Kuklo. *High Average Power Laser Using a Transverse Flowing Liquid Host*: U. S. Patent 6600766 B1(2003).
- [4] И.И. Кузнецов, И.Б. Мухин, О.Л. Вадимова, О.В. Палашов. Квант. электрон., **43** (3), 207 (2015).
- [5] А.М. Бульканов, Д.А. Николаев, В.Б. Цветков, А.И. Шаматова, И.А. Щербаков. Квант. электрон., **48** (5), 468 (2018).
- [6] X. Zheng, S. Yi, L. Chunling, L. Mi, X. Xiufang, L. Liqing, W. Yali, Y. Feng, W. Deyong, J. Jianfeng, T. Bo, L(U) Wenqiang. *High Power Laser and Particle Beams*, **18** (12), 1941 (2006).
- [7] X. Zheng, L. Mi, L. Chunling, W. Yali. *Acta Optica Sinica*, **30** (9), 2620 (2010). DOI: 10.3788/AOS20103009.2620
- [8] Li Mi, Wang Yali, Li Chunling, Wang Jiao, Liu Liqing. *Acta Optica Sinica*, **31** (2), 135 (2011). DOI: 10.3788/AOS20113102.0214004
- [9] G. Boulon. *J. Alloys and Compounds*, **451** (1–2), 1 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.04.148
- [10] И.М. Батяев, Н.В. Данильчук, Ю.А. Кабацкий, В.Н. Шаповалов, С.М. Шилов. *Журн. прикл. спектр.*, **53** (2), 336 (1990).
- [11] И.М. Батяев, С.Ю. Морев. *Опт. и спектр.*, **79** (6), 954 (1995).
- [12] Ю.А. Кабацкий. *Физико-химические и генерационные свойства неорганических люминесцентных материалов, активированных Nd, Yb, Er*. Автореф. канд. дис. (РГПИ, Л., 1990).
- [13] С.М. Шилов. *Люминесцентно-спектральные свойства соединений редкоземельных элементов в хлоридных системах и пористых средах*. Автореф. докт. дис. (РГПУ, СПб., 2009).
- [14] Г.В. Тихонов, А.С. Бабкин, Е.А. Серегина, А.А. Серегин. *Неорганические материалы*, **53** (10), 1122 (2017). DOI: 10.7868/S0002337X17100165 [G.V. Tikhonov, A.S. Babkin, E.A. Seregina, A.A. Seregin. *Inorganic Materials*, **53** (10), 1097 (2017). DOI: 10.1134/S00020168517100168
- [15] А.С. Бабкин, Е.А. Серегина, А.А. Серегин, Г.В. Тихонов. *Опт. и спектр.*, **125** (4), 507 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.10.46703.157-18 [A.S. Babkin, E.A. Seregina, A.A. Seregin, G.V. Tikhonov. *Opt. Spectrosc.*, **125** (4), 528 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18100053].
- [16] Е.А. Серегина, А.А. Серегин, Г.В. Тихонов. *Опт. и спектр.*, **128** (10), 1441 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.10.50012.305-20 [E.A. Seregina, A.A. Seregin, G.V. Tikhonov. *Opt. Spectrosc.*, **128** (10), 1551 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20100240].

- [17] Е.А. Серегина, А.А. Серегин, Г.В. Тихонов. Опт. и спектр., **129** (12), 1484 (2021). DOI: 10.21883/OS.2021.12.51735.1883-21
- [18] И.В. Мочалов, Н.П. Бондарева, А.С. Бондарев, С.А. Маркосов. Квант. электрон., **9** (5), 1024 (1982).
- [19] И.М. Батяев. ЖТФ, **64** (6), 125 (1994).
- [20] И.М. Батяев, Ю.А. Кабацкий. Неорган. матер., **27** (9), 1928 (1991).
- [21] В.С. Сизиков, А.В. Лавров. Опт. и спектр., **124** (6), 723 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.06.46071.28-18
- [22] G. Boulon, Y. Guyot, H. Canbano, S. Hraiech, A. Yoshikawa. J. Opt. Soc. Am. B., **25** (5), 884 (2008).
- [23] С.В. Курильчик, В.Э. Кисель, Н.В. Кудешов, А.А. Павлюк. Приборы и методы измерений, **1** (2), 59 (2011).
- [24] Г.В. Тихонов, Е.А. Серегина. „Современная химическая физика“. XXXII симпозиум. Туансе, 2020. Сборник тезисов (Доблесть, М., 2020), с. 70–71.
- [25] Laura D. DeLoach, Stephen A. Payne, L.L. Chase, Larry K. Smith, Wayne L. Kway, William F. Krupke. IEEE J. Quantum Electron., **29** (4), 1179 (1993).
- [26] D.E. McCumber. Phys. Rev., **136** (4a), A954 (1964).
- [27] В.Е. Шукшин. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, **64** (2008).
- [28] Ю.К. Воронько, В.В. Кочурихин, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков, В.Е. Шукшин. Неорган. матер., **40** (10), 1234 (2004).
- [29] Martin Kahle, Jörg Körner, Joachim Hein, Malte C. Kaluza. Optics & Laser Technology, **92**, 19–23 (2017). DOI: 10.1016/j.optlastec.2016.12.025
- [30] J.M. Serres, X. Mateos, P. Loiko, U. Griebner, V. Petrov, K. Yumashev, M. Aguiló, F. Díaz. J. Lumin., **183**, 391 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.11.018
- [31] Ju H. Choi, Alfred Margaryan, Ashot Margaryan, Frank G. Shi. J. Alloys and Compounds, **396**, 79 (2005).
- [32] Shujiang Liu, Anxian Lu. Hindawi Publishing Corporation Laser Chemistry (2008). ID 656490. DOI: 10.155/2008/656490
- [33] И.А. Денежкин, Ю.А. Дюжов, О.Ф. Кухарчук, Е.А. Серегина, В.Н. Смольский, А.А. Суворов, Г.В. Тихонов. „Современная химическая физика“. XXXIII симпозиум. Туансе 2021. Сборник тезисов (Доблесть, М., 2021), с. 306.