

Проблемы поиска новых твердотельных активных сред ультрафиолетового и вакуумно-ультрафиолетового диапазонов спектра: роль фотодинамических процессов

© В.В. Семашко

Казанский государственный университет,
420008 Казань, Россия

E-mail: vadim.semashko@ksu.ru

Анализируется влияние индуцированных излучением накачки фотодинамических процессов (ФДП) в кристаллах, активированных редкоземельными ионами (РЗИ), на возможность получения на их основе стимулированного излучения в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах спектра. Показано, что наряду с объективными факторами одной из основных причин, препятствующих достижению эффекта лазерной генерации на межконфигурационных $4f^{n-1}5d-4f^n$ -переходах РЗИ, является недостаточный учет последствий ФДП при проведении экспериментов. Предлагается скорректировать методики проведения лазерных тестов и „rump-probe“-экспериментов при работе с активными средами указанных диапазонов. Сформулированы дополнительные критерии, которыми следует руководствоваться при поисковых исследованиях новых активных материалов для УФ/ВУФ твердотельных лазеров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 03-02-17361 и BRHE REC-007).

1. Введение

Одним из наиболее привлекательных способов получения перестраиваемого излучения в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумно-ультрафиолетовом (ВУФ) диапазонах спектра является использование разрешенных по четности межконфигурационных $4f^{n-1}5d^1-4f^n(5d-4f)$ -переходов редкоземельных ионов (РЗИ) в широкозон-

ных диэлектрических кристаллах. Однако до сих пор УФ и ВУФ вынужденное излучение получено лишь на нескольких кристаллических матрицах, активированных трехвалентными ионами церия и неодима (см. таблицу, [1–13]). Другие многочисленные попытки осуществить УФ и ВУФ лазерную генерацию на $5d-4f$ -переходах других ионов и в других кристаллах потерпели неудачу. Более того, даже в уже обнаружен-

Сводная таблица известных УФ и ВУФ кристаллических активных сред (АС) на основе межконфигурационных $4f^{n-1}5d^1-4f^n$ -переходов трехвалентных РЗИ

Активная среда	Дата обнаружения	Дата воспроизведения результатов лазерных тестов	Примечания
$\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$	Ehrlich et. al., 1979 [1]	Dubinskii et. al., 1994 [4]	Соляризация образцов, непродолжительная лазерная генерация.
$\text{LaF}_3:\text{Ce}^{3+*}$	Ehrlich et. al., 1980 [2]	Не воспроизведена	Сильная соляризация образцов.
$\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+*}$	Waynant et. al., 1985 [3]	Dubinskii et. al., 1991 [9]	Фоторефрактивный эффект, в некоторых лабораториях не воспроизведен.
$\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$	Dubinskii et. al., 1994 [4]	Sarukura et. al., 1995 [10] Rambaldi et. al., 1998 [11]	Соляризация, дифференциальный КПД до 55%.
$\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$	Dubinskii et. al., 1993 [5]	Marshall et. al., 1994 [12]	Соляризация не наблюдается, дифференциальный КПД до 46%. Единственная УФ АС, используемая для производства серийных УФ лазеров.
$\text{LiSrAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$	Pinto et. al., 1994 [6]	Marshall et. al., 1994 [12]	Соляризация, дифференциальный КПД до 47%.
$\text{LiLu}_{0.99}\text{Yb}_{0.01}\text{F}_4:\text{Ce}^{3+}$	Semashko et. al., 2000 [7]	Laroche et. al., 2003 [13]	Улучшенная фотохимическая стабильность по сравнению с $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$, дифференциальный КПД до 62%.
$\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ce}^{3+*}$	Semashko et. al., 2001 [8]	Нет данных	Соляризация образцов, непродолжительная лазерная генерация.

* Результаты лазерных тестов зависят от технологии выращивания кристаллов и методики проведения экспериментов.

ных УФ и ВУФ активных средах воспроизвести результаты лазерных тестов удастся не всегда. В настоящее время однозначно установлено, что эффективность УФ/ВУФ лазерной генерации и даже сама возможность ее возбуждения зависит от множества зачастую плохо контролируемых факторов, включая микроскопическое качество кристаллических образцов, их предысторию и даже их происхождение.

В настоящей работе анализируются основные факторы, определяющие судьбу лазерных и „pump-probe“-тестов твердотельных активных сред, использующих в качестве рабочих переходов межконфигурационные $5d-4f$ -переходы РЗИ.

2. Результаты и их обсуждение

Основная причина невоспроизводимости результатов исследований, направленных на возбуждение УФ или ВУФ лазерной генерации, заключается в индуцированных интенсивным излучением накачки фотодинамических процессах (ФДП) в УФ активных средах на основе кристаллов, активированных РЗИ. К этим процессам относятся (рис. 1): нелинейное двухступенчатое поглощение излучения накачки, поглощение из возбужденных $4f^{n-1}5d$ -состояний (ПВС) на частотах лазерной генерации, многофотонная фотоионизация и восстановление активаторных ионов, а также процессы миграции свободных носителей заряда обоих знаков, процессы их захвата дефектами кристаллической решетки (образование центров окраски (ЦО)) и различные виды рекомбинации. Образовавшиеся под действием резонансной с $4f-5d$ межконфигурационными переходами РЗИ в кристаллах УФ накачки ЦО обладают различными временами жизни. Они могут накапливаться в объеме образца, а также фотообесцвечиваться как излучением возбуждения, так и излучением лазерной генерации. Динамическое равновесие между этими процессами определяет величину наведенных накачкой потерь в активных средах, которые в свою очередь обуславливают снижение эффективности УФ и ВУФ лазерной генерации или даже полностью

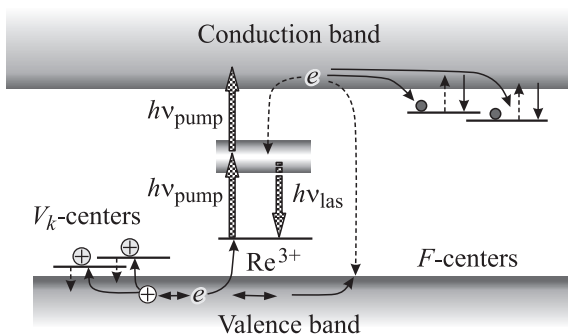


Рис. 1. Упрощенная модель индуцированных излучением накачки фотодинамических процессов в УФ/ВУФ активных средах, использующих в качестве лазерных переходов межконфигурационные $5d-4f$ -переходы трехвалентных РЗИ.

исключают преодоление порога ее возбуждения. Кроме того, при проведении поисковых исследований, направленных на оценку перспективности тех или иных кристаллов, активированных РЗИ в качестве новых УФ/ВУФ активных сред, оказываются крайне важными методика постановки лазерных тестов и степень понимания экспериментаторами природы ФДП, происходящих в активных материалах в условиях накачки и лазерной генерации. В частности, из-за накопления наведенных излучением накачки ЦО в активных средах оказывается важным учет предыстории экспериментов и последовательность действий экспериментатора [8].

Влияние ФДП на результаты лазерных тестов анализировались вероятностным методом с использованием модели, представленной на рис. 2. В основу модели положена обычная четырехуровневая схема лазерного генератора (состояния 1-4), в которой дополнительно учтены упомянутые выше ФДП в активной среде. При этом состояния 5 и 6 имеют смысл соответственно зоны проводимости матрицы-основы и основного состояния ЦО. При импульсной накачке активной среды, помещенной в высокочастотный лазерный резонатор, населенность каждого из состояний в момент времени t и плотность фотонов стимулированного излучения U_{las} определяется системой балансных кинетических уравнений (1)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} n_1 &= -R(t) \cdot \sigma_{pump} \cdot n_1 + P_{31} \cdot n_3 + P_{41} \cdot n_4 + P_{51} \cdot n_5, \\ \frac{d}{dt} n_2 &= R(t) \cdot \sigma_{pump} \cdot n_1 - (P_{23} + \sigma_{ion} \cdot R(t)) \cdot n_2 + P_{52} \cdot n_5, \\ \frac{d}{dt} n_3 &= P_{23} \cdot n_2 - \left[P_{31} + \sigma_{ion} \cdot R(t) + \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + (\sigma_{las} - \sigma_{las}^{ESA}) \cdot c \cdot U_{las} \right) \right] \cdot n_3 + \sigma_{las} \cdot c \cdot U_{las} \cdot n_4, \\ \frac{d}{dt} n_4 &= \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \sigma_{las} \cdot c \cdot U_{las} \right) \cdot n_3 - (P_{41} + \sigma_{las} \cdot c \cdot U_{las}) \cdot n_4, \\ \frac{d}{dt} n_5 &= R(t) \cdot \sigma_{ion} \cdot n_2 + (R(t) \cdot \sigma_{ion} + \sigma_{las}^{ESA} \cdot c \cdot U_{las}) \cdot n_3 - (P_{51} + P_{52} + P_{56}) \cdot n_5 + \left(\sigma_{pump}^{cc} \cdot R(t) + \sigma_{las}^{cc} \cdot c \cdot U_{las} + \frac{1}{\tau_{cc}} \right) \cdot n_6, \\ \frac{d}{dt} n_6 &= P_{56} \cdot \frac{N_{def} - n_6}{N_{def}} \cdot n_5 - \left(\sigma_{pump}^{cc} \cdot R(t) + \sigma_{las}^{cc} \cdot c \cdot U_{las} + \frac{1}{\tau_{cc}} \right) \cdot n_6, \\ \frac{d}{dt} U_{las} &= (U_{las} + 1) \cdot \left[\sigma_{las} \cdot (n_3 - n_4) - \sigma_{las}^{ESA} \cdot n_3 - \left(\rho_0 + \sigma_{las}^{cc} \cdot n_6 + \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R} \right) \right) \right] \cdot c, \end{aligned} \quad (1)$$

где n_1-n_6 — мгновенные населенности соответствующих состояний, $R(t)$ — плотность фотонов накачки

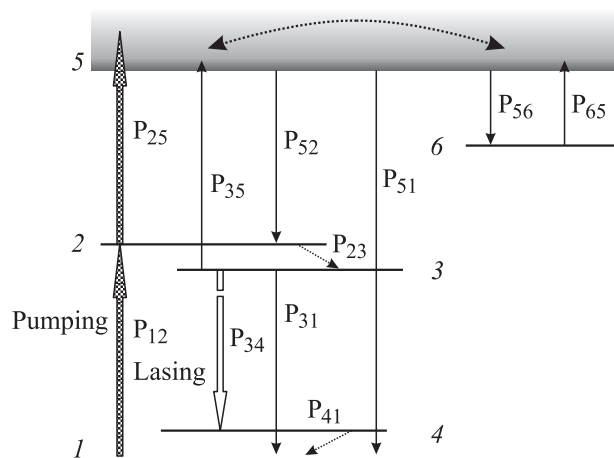


Рис. 2. Вероятностная модель фотодинамических процессов в УФ активных средах на основе кристаллов, активированных редкоземельными ионами.

(временной профиль импульса накачки), σ_{pump} и σ_{ion} — соответственно сечения поглощения и ионизации активаторного иона на частоте излучения накачки, σ_{las} и $\sigma_{\text{las}}^{\text{ESA}}$ — соответственно сечение лазерного перехода и сечение поглощения с верхнего лазерного уровня на частоте стимулированного излучения, $\sigma_{\text{pump}}^{\text{cc}}$ и $\sigma_{\text{las}}^{\text{cc}}$ — соответственно сечения поглощения центров окраски на частотах излучения накачки и лазерной генерации, τ_{rad} и τ_{cc} — соответственно времена жизни верхнего лазерного уровня и ЦО, P_{ij} — вероятности соответствующих переходов, c — скорость света, L — длина активной среды, R — коэффициент отражения выходного зеркала резонатора, ρ_0 — коэффициент пассивных внутрирезонаторных потерь, N_{def} — число дефектных состояний в кристалле, ответственных за образование ЦО.

Для численного решения системы уравнений (1) использовались экспериментальные значения σ_{pump} , σ_{las} , $\sigma_{\text{las}}^{\text{ESA}}$, τ_{rad} , τ_{cc} , P_{23} и P_{41} , известные для кристаллов фторшеелита [7,8,10,11,13] и кольквирита [8,10,12]. Значения остальных параметров табулировались в пределах двух десятичных порядков от типичных значений, известных из литературы для других кристаллических матриц (см., например, ссылки в [14]). Расчеты осуществлялись в предположении гауссовой формы импульса накачки длительностью 30 ns.

Прежде всего, очевидно, что лазерную генерацию невозможно возбудить лишь в случае большего сечения поглощения из возбужденного $4f5d$ -состояния — верхнего лазерного уровня — по сравнению с сечением стимулированного излучения. В противном случае УФ стимулированное излучение может быть получено даже в случае сильной поляризации активной среды под действием излучения накачки. Однако неясно, будет ли оно оставаться стабильным в течение продолжительного времени или индуцированные накачкой потери со временем превысят коэффициент оптического усиления, и лазерная генерация прекратится?

Анализ показывает, что ответ зависит от числа микродефектов кристаллической матрицы N_{def} — провокаторов образования ЦО, от скорости накачки, а также от того, удалось ли сразу при первом же импульсе накачки превысить порог возбуждения стимулированного излучения. Если лазерную генерацию удалось возбудить, наведенные накачкой ЦО будут частично обесцвечиваться лазерным излучением, а коэффициент наведенных потерь в активной среде будет зависеть от динамического равновесия между процессами формирования и деструкции ЦО. Из рис. 3, на котором показана эволюция концентрации ЦО в образцах, видно, что наведенные накачкой потери резко понижаются при возникновении стимулированного излучения и временной профиль „провала“ на кривой серого цвета повторяет профиль УФ лазерной генерации. В том же случае, если лазерную генерацию возбудить не удалось, потери будут нарастать от импульса к импульсу до тех пор, пока все дефектные состояния кристаллической структуры, ответственные за образование центров окраски, поглощающих в области частот УФ стимулированного излучения, не будут населены (черная кривая на рис. 3).

На рис. 4 представлены результаты расчета эволюции лазерной генерации при фиксированной энергии импульса накачки и двух концентрациях дефектных состояний кристаллической решетки 10^{16} и 10^{17} cm^{-3} (кривые серого и черного цветов соответственно). Как видно из рисунка, в случае большого числа дефектных состояний лазерная генерация наблюдается только в течение первых нескольких импульсов накачки. Если представить, что лазерный резонатор имеет низкую добротность, или недостаточно тщательно съюстирован, или же экспериментатор, стараясь зафиксировать порог возбуждения стимулированного излучения, медленно от импульса к импульсу увеличивает энергию накачки, то из-за накопления ЦО условия возбуждения лазерной

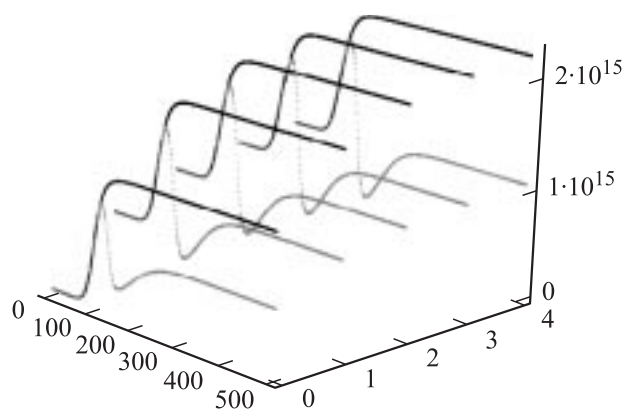


Рис. 3. Типичная эволюция наведенных накачкой потерь в УФ активных средах без (кривая черного цвета) и в случае возбуждения лазерной генерации (кривая серого цвета). Ось X — время (ns), ось Y — номер импульса накачки, ось Z — населенность дефектных состояний (концентрация центров окраски, cm^{-3}).

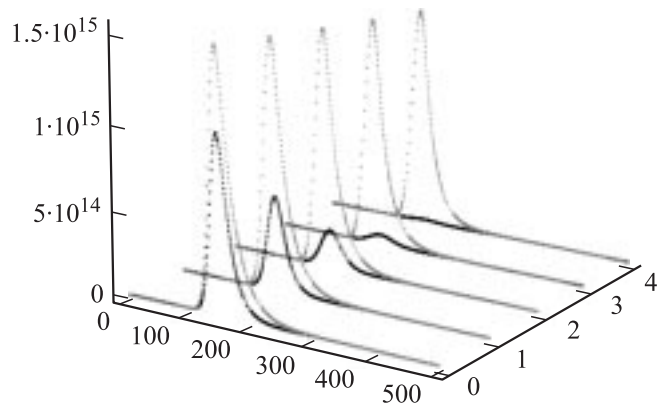


Рис. 4. Типичная эволюция энергии УФ лазерного излучения при фиксированной энергии накачки и двух концентрациях дефектных состояний 10^{16} и 10^{17} cm^{-3} (кривые серого и черного цветов соответственно). Ось X — время (ns), ось Y — номер импульса накачки, ось Z — плотность потока фотонов лазерной генерации (cm^{-3}).

генерации могут оказаться вообще невыполнимы при разумных энергиях накачки и, следовательно, может быть сделан неверный вывод о непригодности исследуемого образца в качестве активной среды. Такой же неверный вывод будет неизбежно сделан по результатам „rimprobe“-экспериментов в случае использования низкоинтенсивного зондирующего излучения. Именно по этим причинам перспективность практического применения твердотельных УФ и ВУФ перестраиваемых лазеров на основе межконфигурационных $5d-4f$ -переходов РЗИ долгое время подвергалась сомнению, а ранее полученные результаты считались ошибочными. В частности, в течение нескольких лет не удавалось воспроизвести результаты лазерных тестов на кристалле $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$, который в настоящее время является наиболее эффективной УФ активной средой [7,11].

Суммируя указанное выше влияние ФДП на судьбу лазерных тестов в УФ диапазоне становится ясным из рис. 5, на котором приводится зависимость вероятности успешного возбуждения лазерной генерации от энергии накачки при различных значениях величин микропараметров ФДП в активных средах. Под данной вероятностью понимается число актов лазерной генерации, сопровождающих заданное число актов накачки.

В случае малых значений величины сечения ПВС из $5d$ -состояния в зону проводимости матрицы по сравнению с сечением лазерного перехода ($\sigma_{\text{ion}} < \sigma_{\text{las}}$), высокой скорости рекомбинационных процессов свободных носителей заряда ($P_{51}, P_{52} > P_{56}$) и при малом числе дефектов кристаллической решетки (N_{def}) зависимость вероятности события лазерной генерации имеет классический вид (пунктирная кривая на рис. 5): существует пороговая энергия возбуждения стимулированного излучения и каждый импульс накачки с энергией, большей пороговой, вызывает акт лазерной генерации. Однако на практике такая классическая зависимость оказыва-

ется нехарактерной для УФ кристаллических активных сред и в полной мере этому случаю соответствует лишь единственная УФ активная среда — кристалл $\text{LiCaAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$, что объясняется необычайно большой шириной запрещенной зоны ($\sim 100.000 \text{ cm}^{-1}$) матрицы и низкой вероятностью многофотонной ионизации ионов Ce^{3+} [15].

В случае плотности дефектов кристаллической решетки N_{def} , сравнимой с концентрацией активаторных ионов в кристалле N , пороговая энергия оказывается непостоянной и зависит от скорости накачки, интенсивности стимулированного излучения и от предыстории активной среды. Это обуславливает неклассическую зависимость вероятности возбуждения вынужденного излучения от энергии накачки. Так, если сечение ионизации активаторного иона равно или превышает сечение лазерного перехода ($\sigma_{\text{ion}} \geq \sigma_{\text{las}}$) и одновременно скорость рекомбинации свободных носителей оказывается меньше вероятности образования центров окраски ($P_{51}, P_{52} > P_{56}$), существует область энергий накачки, при которых лазерная генерация будет наблюдаться лишь непродолжительное время в течение нескольких первых актов накачки (см., например, рис. 4). При больших энергиях накачки стимулированное излучение может наблюдаться неограниченно долго. Такая ситуация оказывается типичной для УФ активных сред $\text{LiYF}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{LiLuF}_4:\text{Ce}^{3+}$ и $\text{LiSrAlF}_6:\text{Ce}^{3+}$.

Наконец, при значительном превышении вероятности образования ЦО над скоростями рекомбинации свободных носителей заряда ($P_{51}, P_{52} \ll P_{56}$) и при $\sigma_{\text{ion}} \gg \sigma_{\text{las}}$ существует узкий диапазон энергий накачки, в котором оказывается возможным возбудить стабильную лазерную генерацию (сплошная кривая на рис. 5). В этом

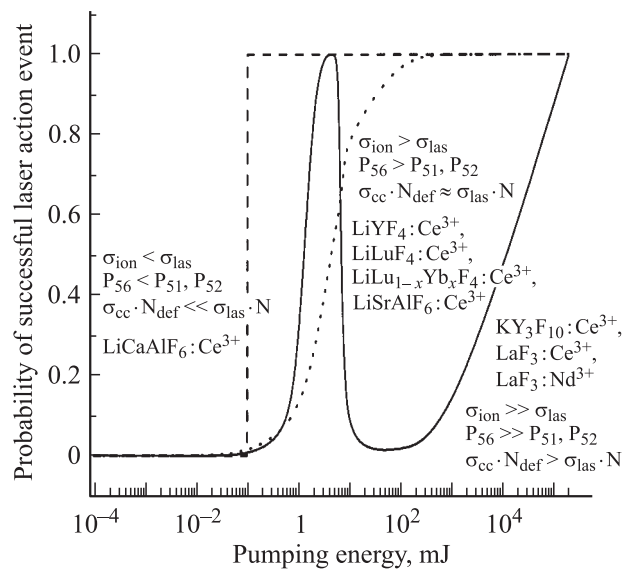


Рис. 5. Зависимость вероятности успешного возбуждения лазерной генерации от энергии накачки при различных значениях величин микропараметров фотодинамических процессов в активных средах.

случае особенно вырастает „цена ошибки“ экспериментатора, так как вне этого диапазона стимулированное излучение будет наблюдаться лишь непродолжительное время, а накопление ЦО приведет к невозможности преодоления порога возбуждения лазерной генерации, поскольку следующий „диапазон стабильности“ соответствует очень высоким скоростям накачки, которые зачастую оказываются неприемлемыми на практике. Такая ситуация характерна для большинства из известных кристаллических УФ/ВУФ активных сред, в том числе, вероятно, и для тех из них, для которых эффект лазерной генерации не воспроизведен.

3. Заключение

Настоящая работа хорошо объясняет результаты лазерных тестов известных твердотельных УФ/ВУФ активных сред, включая причины неудачных попыток возбудить в некоторых из них лазерную генерацию. Показано, что зависимость вероятности успешного события — получение УФ стимулированного излучения — от энергии накачки в общем случае имеет неклассический вид и определяется как объективными, так и субъективными факторами, зависящими от предыстории активной среды и действий экспериментатора. Предлагается скорректировать методики проведения лазерных тестов и „pump-probe“-экспериментов с учетом индуцируемых накачкой ФДП в активных средах. В частности, предлагается осуществлять лазерные тесты новых перспективных активных сред, начиная с максимально допустимых скоростей накачки, с тем, чтобы преодолеть область энергий возбуждения, в которой лазерная генерация может оказаться нестабильной. При поиске новых УФ/ВУФ активных сред при прочих равных условиях следует отдавать предпочтение кристаллам с низкими значениями сечения многофотонной ионизации примесных ионов, с малым числом дефектов кристаллической решетки и с высокими скоростями рекомбинации свободных зарядов.

Список литературы

- [1] D.J. Ehrlich, P.F. Moulton, R.M. Osgood, Jr. *Opt. Lett.* **4**, 6, 184 (1979).
- [2] D.J. Ehrlich, P.F. Moulton, R.M. Osgood, Jr. *Opt. Lett.* **5**, 10, 339 (1980).
- [3] R.W. Waynant, P.H. Klein. *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 1, 14 (1985).
- [4] M.A. Dubinskii, V.V. Semashko, A.K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. *Laser Phys.* **4**, 3, 480 (1994).
- [5] M.A. Dubinskii, V.V. Semashko, A.K. Naumov, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva. *J. Mod. Opt.* **40**, 1, 1 (1993).
- [6] J.F. Pinto, G.H. Rosenblatt, L. Esterowitz, G.J. Quarles. *Electron. Lett.* **30**, 240 (1994).
- [7] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, A.K. Naumov, S.L. Korableva, P. Misra, C. Haridas. *Proc. of the Int. Conf. on LASERS 2000*. STS Press, McLean, VA (2001). P. 675.
- [8] V.V. Semashko, M.A. Dubinskii, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov, A.S. Nizamutdinov, M.S. Zhuchkov. *SPIE Proc.* **4766**, 17, 119 (2001).
- [9] M.A. Dubinskii, A.C. Cefalas, E. Sarantopoulou, S.M. Spirou, C.F. Nikolaidis, R.Y. Abdulsabirov, S.L. Korableva, V.V. Semashko. *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 6, 1148 (1992).
- [10] N. Sarukura, M.A. Dubinskii, Z. Liu, V.V. Semashko, A.K. Naumov, S.L. Korableva, R.Yu. Abdulsabirov, K. Edamatsu, Y. Suzuki, T. Itoh, Y. Segawa. *IEEE J. of Selected Topics in Quant. Electr. (IJSQEN)* **1**, 3, 792 (1995).
- [11] P. Rambaldi, R. Moncorge, S. Girard, J.P. Wolf, C. Pedrini, J.Y. Gesland. *OSA Trends in Optics and Photonics* **19**, 10 (1998).
- [12] C.D. Marshall, S.A. Payne, J.A. Speth, W.F. Krupke, G.J. Quarles, V. Castillo, B.H.T. Chai. *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 10, 2054 (1994).
- [13] M. Laroche, S. Girard, R. Moncorge, M. Bettinelli, R. Abdulsabirov, V. Semashko. *Opt. Materials* **22**, 2, 147 (2003).
- [14] Z. Liu, N. Sarukura, M.A. Dubinskii. *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers*. Marcel–Dekker Inc., N.Y. (2002). P. 397.
- [15] V.V. Semashko, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, A.K. Naumov, B.M. Galjautdinov, A.C. Cefalas, Z. Kollia, E. Sarantopoulou. *SPIE Proc.* **3239**, 240 (1997).