

10
Оптическая спектроскопия ионов Er^{3+} в кристаллах $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$

© А.В. Астраханцева¹, А.А. Шавельев¹, С.В. Кузнецов², А.Г. Николаев³, К.Н. Болдырев⁴,
А.С. Низамутдинов¹, В.В. Семашко^{1,5}

¹ Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия

³ Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия

⁴ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия

⁵ КФТИ ФИЦ КазНЦ РАН,
420029 Казань, Россия

e-mail: anya4324@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

В окончательной редакции 10.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Исследованы спектральные и кинетические характеристики ионов Er^{3+} в сильно легированных смешанных кристаллах $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$. Зарегистрированы спектры поглощения и люминесценции для кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ с концентрациями ионов Er^{3+} 20.0 и 30.0 at.%. Также исследованы кинетические зависимости затухания люминесценции в инфракрасном диапазоне. Построена модель населенностей уровней ионов Er^{3+} на основе трехуровневой схемы при накачке состояния $^4I_{11/2}$ на длине волны 970 nm без учета ап-конверсионных процессов. Оценен коэффициент усиления кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ с концентрациями ионов Er^{3+} 20.0 и 30.0 at.% при разной мощности накачки.

Ключевые слова: инверсия населенностей, коэффициент усиления, моделирование, фториды.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55708.61-22

Введение

Ионы эрбия позволяют достичь эффективного лазерного излучения в диапазоне длин волн около 1.5 и 2.7 μm [1,2]. В свою очередь лазеры, излучающие в инфракрасном диапазоне, являются основой для создания лазерных газоанализаторов, используемых в дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии для определения парниковых газов и воды. Преимуществом использования фторидов в качестве активной лазерной среды среди других кристаллических матриц является их прозрачность от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) областей спектра и низкая энергия фононов, которая приводит к большому времени жизни электронных состояний из-за уменьшения вероятности безызлучательных переходов [3–5]. Включение в состав катионов матрицы ионов Lu^{3+} и выращивание смешанных кристаллов $\text{BaY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_8$ рассматривается как один из способов уширить спектральные линии переходов [6]. По данным работы [7] из спектра сечения излучения для кристалла $\text{BaY}_2\text{F}_8:\text{Ho}^{3+}$ можно оценить ширину линии перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ на уровне 20% от высоты пика, она составила примерно 140.5 nm. В то же время для кристалла с добавлением ионов Lu^{3+} $\text{BaY}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_8:\text{Ho}$ из спектра излучения в работе [8] ширина линии этого

же перехода на уровне 20% от высоты пика оценена примерно в 177 nm.

Важной характеристикой активной среды является полоса усиления. Для многих областей применения необходима широкая полоса усиления, которая позволяет перестраивать длину волны или генерировать сверхкороткие лазерные импульсы.

Целью данной работы является исследование спектрально-кинетических характеристик смешанных кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$, легированных ионами Er^{3+} в большой концентрации, и моделирование коэффициента усиления этой активной среды в ИК диапазоне спектра без учета ап-конверсионных процессов.

Экспериментальная часть

Образцы кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрацией ионов Er^{3+} 20 и 30 at.% были выращены методом Бриджмена в вакууме в графитовых тиглях и с графитовым резистивным нагревателем на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики КФУ. Исходные компоненты были взяты из коммерчески доступных источников и имели чистоту 99.999%. Скорость роста составляла 1.2 mm/hour. В результате были выращены монокристаллы диаметром 8 mm и длиной 30 mm. Диски были отполированы до толщины

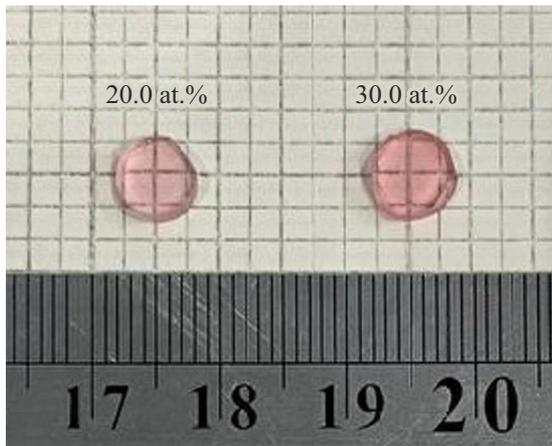


Рис. 1. Фото образцов кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрациями Er^{3+} 20 и 30 at.%.

2 mm (образец с концентрацией Er^{3+} 20 at.%) и 1 mm (образец с концентрацией Er^{3+} 30 at.%). Фотография монокристаллических дисков показана на рис. 1.

Спектры люминесценции в диапазоне длин волн 850–2900 nm при комнатной температуре регистрировались на широкодиапазонном ИК фурье-спектрометре Bruker IFS125HR со спектральным разрешением лучше, чем 0.2 nm, и лазерным возбуждением на длине волны 525 nm, плотность мощности на образце составляла 50 mW/cm^2 . В качестве светоделителя использовался CaF_2 , в качестве детектора — охлаждаемый азотом InSb. Зарегистрированные спектры люминесценции нормировались на спектральную чувствительность прибора. Для уменьшения влияния перепоглощения в объеме образца свет люминесценции собирался сферическим зеркалом с поверхности, на которую падал луч возбуждения. Спектры поглощения в диапазоне длин волн 350–1650 nm регистрировали при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Измерения проводились в неполяризованных схемах, так как форма спектров поглощения в ИК диапазоне не меняется значительно для различных схем ориентации [9].

Кинетики люминесценции исследовались при возбуждении лазерным диодом на длине волны 970 nm с использованием монохроматора МДР-23, фотодетекторами служили фотоумножитель ФЭУ-62 для ближнего ИК диапазона и детектор на основе лавинного фотодиода PD24 для ИК диапазона.

Спектры поглощения и люминесценции, кинетики люминесценции

На основе зарегистрированных спектров поглощения монокристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрацией ионов Er^{3+} 20 и 30 at.% были рассчитаны значения сечения поглощения (рис. 2) по формуле

$$\sigma_{\text{abs}} = \alpha_{\text{abs}}/N_{\text{Er}}. \quad (1)$$

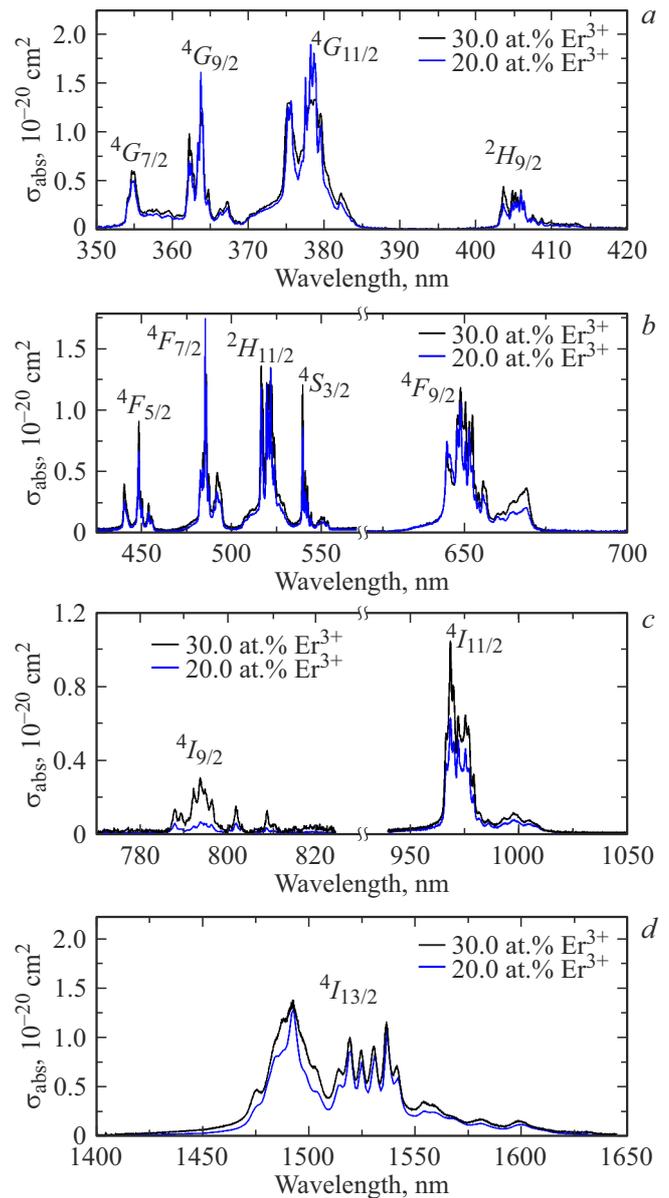


Рис. 2. Спектры сечения поглощения кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрациями 20.0 и 30.0 at.%.

Здесь N_{Er} — концентрация ионов Er^{3+} , α_{abs} — коэффициент поглощения. Спектры поглощения ионов Er^{3+} в образцах обусловлены переходами из основного состояния $^4I_{15/2}$ в возбужденные состояния $^4G_{7/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ и соответствуют литературным данным [10, 11]. Форма спектров не отличалась по локализации спектральных линий, количеству пиков и характеру уширения с увеличением содержания Er^{3+} , но имела некоторые изменения, определяющие различие вероятностей переходов. Последнее может быть обусловлено отличиями локальной структуры кристаллического поля около примесного центра Er^{3+} , вклад в которые может также иметь распределение ионов Lu^{3+} в кристалли-

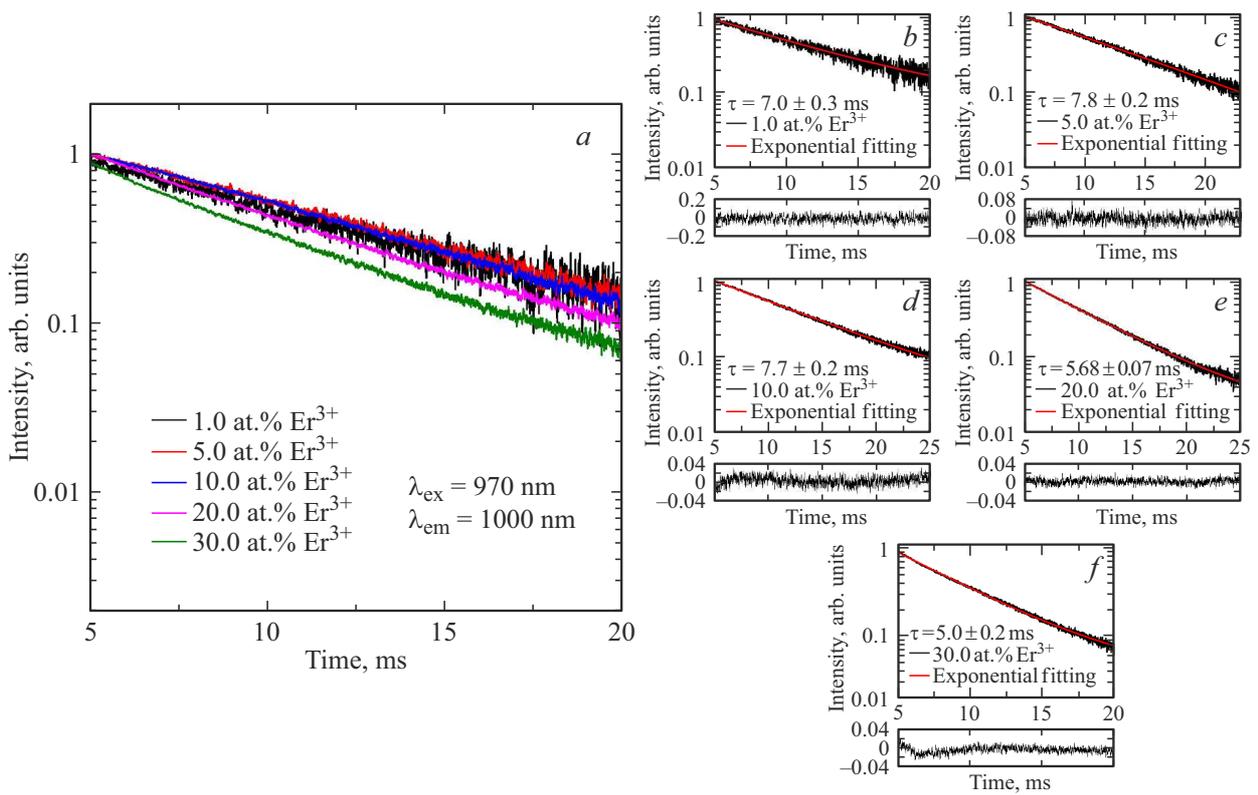


Рис. 3. Кинетики люминесценции состояния ${}^4I_{11/2}$, $\lambda_{ex} = 970$ nm, $\lambda_{em} = 1000$ nm для (a) всех образцов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$; (b-f) 1, 5, 10, 20 и 30 at.% Er^{3+} в кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$. На вставках представлены соответствующие функции невязки.

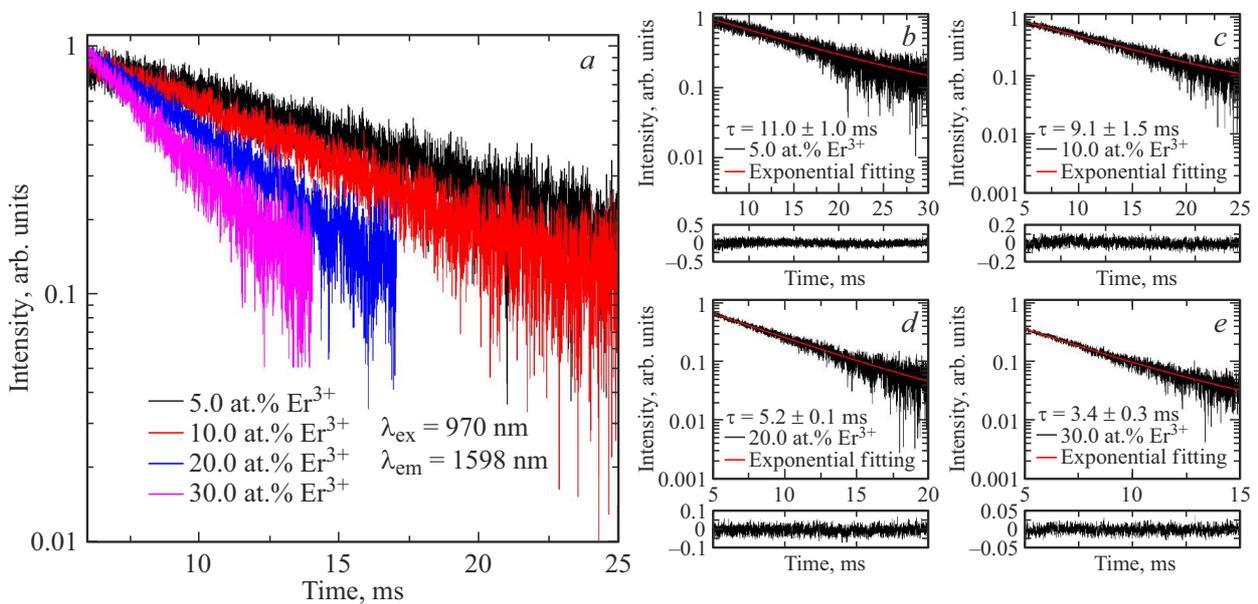


Рис. 4. Кинетики люминесценции состояния ${}^4I_{13/2}$, $\lambda_{ex} = 970$ nm, $\lambda_{em} = 1598$ nm для (a) всех образцов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$; (b-e) 1, 5, 10, 20 и 30 at.% Er^{3+} в кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$. На вставках представлены соответствующие функции невязки.

ческой решетке. Это требует дальнейших исследований для серии кристаллов с различным соотношением Y:Lu.

Кинетики люминесценции кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ с концентрацией ионов Er^{3+} 1, 5, 10, 20 и 30 at.%

были зарегистрированы на длине волны 1000 nm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) и 1598 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) при возбуждении на длине волны 970 nm при комнатной температуре (рис. 3, 4).

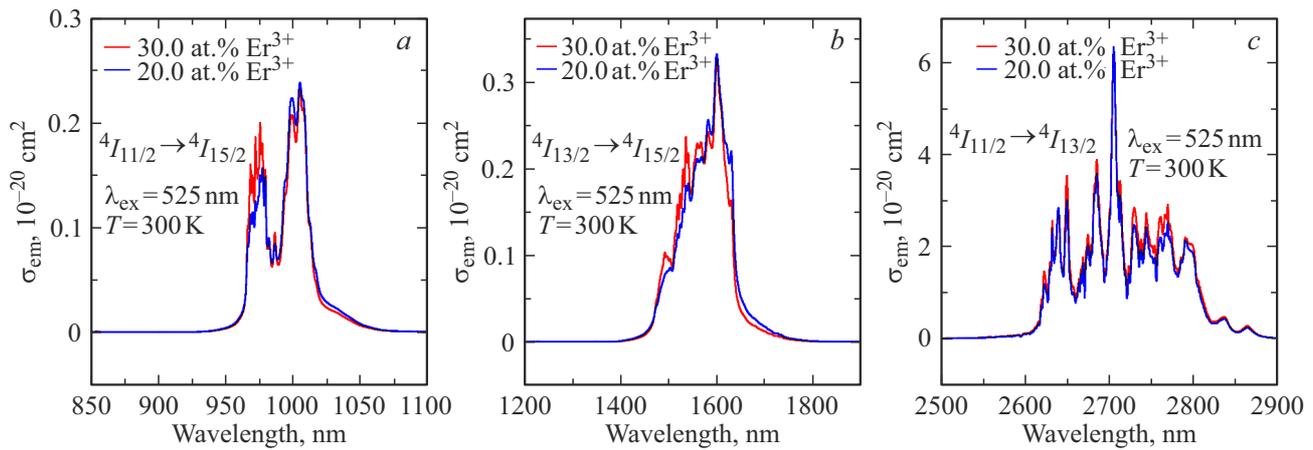


Рис. 5. Спектры вынужденного излучения кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрацией Er^{3+} 20 и 30 at.%.

Кривые затухания люминесценции аппроксимировались одноэкспоненциальным законом, время затухания для состояния $^4I_{11/2}$ составило 5.68 ± 0.07 и 5.0 ± 0.2 ms для 20 и 30 at.% Er^{3+} соответственно. Для состояния $^4I_{13/2}$ время затухания люминесценции равно 5.2 ± 0.1 и 3.4 ± 0.3 ms для концентраций ионов Er^{3+} 20 и 30 at.% соответственно. С увеличением концентрации ионов Er^{3+} в образцах $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ наблюдается концентрационное тушение. Важным является то, что время жизни состояния $^4I_{11/2}$, которое является верхним лазерным для генерации около $2.7 \mu\text{m}$, оказывается больше, чем время жизни состояния $^4I_{13/2}$, которое является нижним лазерным.

Сечения вынужденного излучения были оценены для переходов $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ из спектра люминесценции с использованием формулы Фюхтбауэра–Ладенбурга [1, 12]:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{\lambda^5}{8\pi n^2 \tau_{\text{rad}} c} \frac{W_{\text{em}}(\lambda)}{\int \lambda W_{\text{em}}(\lambda) d\lambda}. \quad (2)$$

Здесь $W_{\text{em}}(\lambda)$ — интенсивность люминесценции с поправкой на чувствительность измерительной системы, τ_{rad} — радиационное время жизни, n — показатель преломления образца, c — скорость света в вакууме.

Спектры ИК люминесценции кристаллических образцов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ с концентрацией ионов Er^{3+} 20 и 30 at.% были зарегистрированы при комнатной температуре при возбуждении на длине волны 525 nm. Радиационное время жизни τ_{rad} рассчитывалось из экспериментальных данных кинетик затухания люминесценции в низкоконцентрированных образцах $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8$ с концентрацией ионов Er^{3+} 1 at.% на длине волны 1000 nm и 5 at.% на длине волны 1598 nm.

Неполяризованные спектры сечения вынужденного излучения переходов $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ для образцов кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрацией Er^{3+} 20 и 30 at.% показаны на рис. 5. Из рис. 5 видно, что для образцов

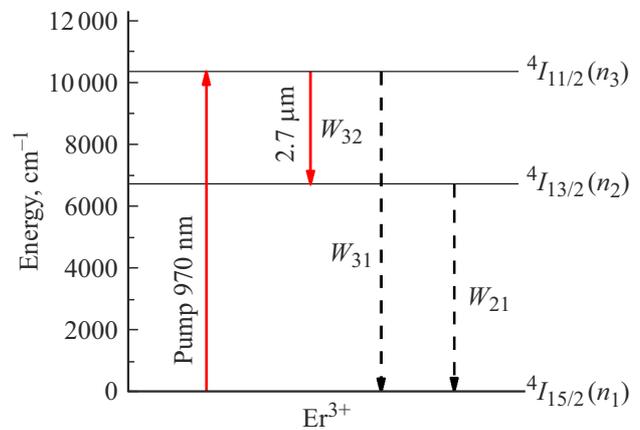


Рис. 6. Энергетическая схема уровней ионов Er^{3+} .

$\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрацией ионов Er^{3+} 20 и 30 at.% форма линий спектра сечения вынужденного излучения существенно не меняется.

Моделирование усиления

Рассмотрим трехуровневую схему лазера, показанную на рис. 6. Уровень $^4I_{11/2}$ непрерывно накачивается на длине волны 970 nm. Далее населенность с непрерывно накачиваемого уровня $^4I_{11/2}$ релаксирует в основное состояние $^4I_{15/2}$ и с излучением на нижний лазерный уровень $^4I_{13/2}$ с коэффициентом ветвления β_{32} . Скоростные уравнения для трехуровневой схемы могут быть записаны как

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1\sigma_{13}I + \frac{n_2}{\tau_2} + \frac{n_3\beta_{31}}{\tau_3}, \quad (3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{n_3\beta_{32}}{\tau_3} - \frac{n_2}{\tau_2}, \quad (4)$$

$$\frac{dn_3}{dt} = n_1\sigma_{13}I - \frac{n_3\beta_{32}}{\tau_3} - \frac{n_3\beta_{31}}{\tau_3}, \quad (5)$$

где n_i — число ионов на объем на уровне i , σ_{13} — сечение поглощения перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, I — интенсивность накачки в $cm^{-1}s^{-1}$, β_{32} и β_{31} — коэффициенты ветвления люминесценции, τ_i — время жизни уровня i .

С использованием экспериментально полученных значений времен жизни возбужденных состояний иона Er^{3+} и коэффициентов ветвления люминесценции ($\beta_{32} = 0.23$, $\beta_{31} = 0.77$ для образца с концентрацией Er^{3+} 20.0 at.% и $\beta_{32} = 0.15$, $\beta_{31} = 0.84$ для образца с концентрацией Er^{3+} 30.0 at.%), система дифференциальных уравнений (3)–(5) была решена численно, в результате чего были получены распределения населенностей по состояниям. Показано, что между состояниями $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ при непрерывной накачке разной мощности — от 550 mW до 50 W — достигается инверсия населенностей. На рис. 7 продемонстрировано распределение населенностей уровней иона Er^{3+} для образца $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ с концентрацией активной примеси 30.0 at.% при непрерывной накачке мощностью 50 W. Из рис. 7 видно, что между верхним лазерным уровнем $^4I_{11/2}$ и нижним лазерным уровнем $^4I_{13/2}$ при непрерывной накачке достигается инверсия населенностей.

С помощью данной модели был оценен коэффициент усиления активной среды на кристаллах $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ с концентрациями Er^{3+} 20 и 30 at.% (рис. 8). Рисунок 8 демонстрирует линейную зависимость коэффициента усиления активной среды от мощности накачки. При этом образец с концентрацией Er^{3+} 30 at.% обладает более высоким коэффициентом усиления по сравнению с образцом с концентрацией Er^{3+} 20 at.%.

На рис. 9 представлены рассчитанные в результате решения скоростных уравнений спектры усиления образцов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ с концентрациями Er^{3+} 20 и 30 at.% при различных мощностях накачки. На вставках изображены спектры при низких мощностях — 1 W и 550 mW. Из рис. 9,а и 9,б видно, что форма спектров не меняется значительно для кристаллов с концентрацией

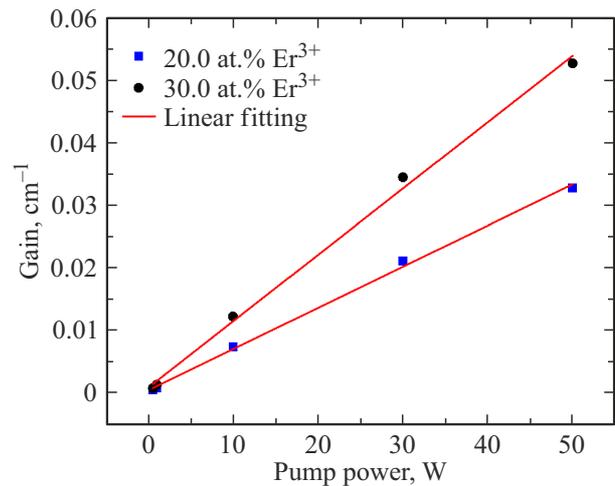


Рис. 8. График зависимости коэффициента усиления кристаллов $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8:Er$ с концентрациями Er^{3+} 20.0 и 30.0 at.% от мощности непрерывной накачки. Красные прямые — линейная аппроксимация.

ионов Er^{3+} 20 и 30 at.%. При этом спектры насыщены линиями переходов между штарковскими состояниями и потенциально обуславливают перестройку длины волны в широком диапазоне около $2.7 \mu m$.

Заключение

В настоящей работе были исследованы спектры поглощения и люминесценции, а также кинетики затухания люминесценции в ИК области перспективных активных сред ИК диапазона $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$, активированных ионами Er^{3+} с концентрациями от 1 до 30 at.%.

Показано, что для кристаллов $Er:BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ с большой концентрацией Er^{3+} (более 20 at.%) время жизни состояния $^4I_{13/2}$ становится меньше времени жизни состояния $^4I_{11/2}$, следовательно, на этих кристаллах возможно достижение высокой эффективности лазерной генерации на длине волны около $2.7 \mu m$ (переход $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). С помощью моделирования населенностей на лазерных состояниях иона Er^{3+} для генерации около $2.7 \mu m$ было показано, что между состояниями $^4I_{11/2}$ и $^4I_{13/2}$ при непрерывной накачке разной мощности — от 550 mW до 50 W — достигается инверсия населенностей. Оценка коэффициента усиления, проведенная по результатам моделирования, показала, что образец с концентрацией Er^{3+} 30 at.% обладает более высоким коэффициентом усиления по сравнению с образцом с концентрацией Er^{3+} 20 at.%. При этом спектры усиления насыщены линиями переходов между штарковскими состояниями и потенциально обуславливают перестройку длины волны в широком диапазоне около $2.7 \mu m$, что определяет перспективность активной среды для перестраиваемой по длине волны лазерной генерации и укорочению длительности импульса.

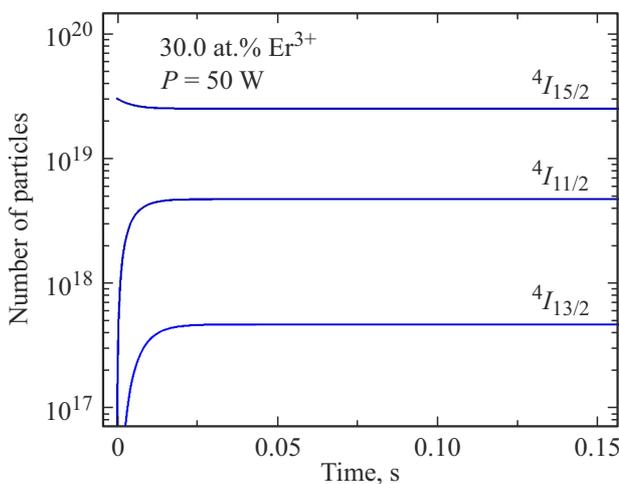


Рис. 7. Распределение населенностей уровней иона Er^{3+} (30.0 at.%) в образце $BaY_{1.8}Lu_{0.2}F_8$ при мощности непрерывной накачки 50 W.

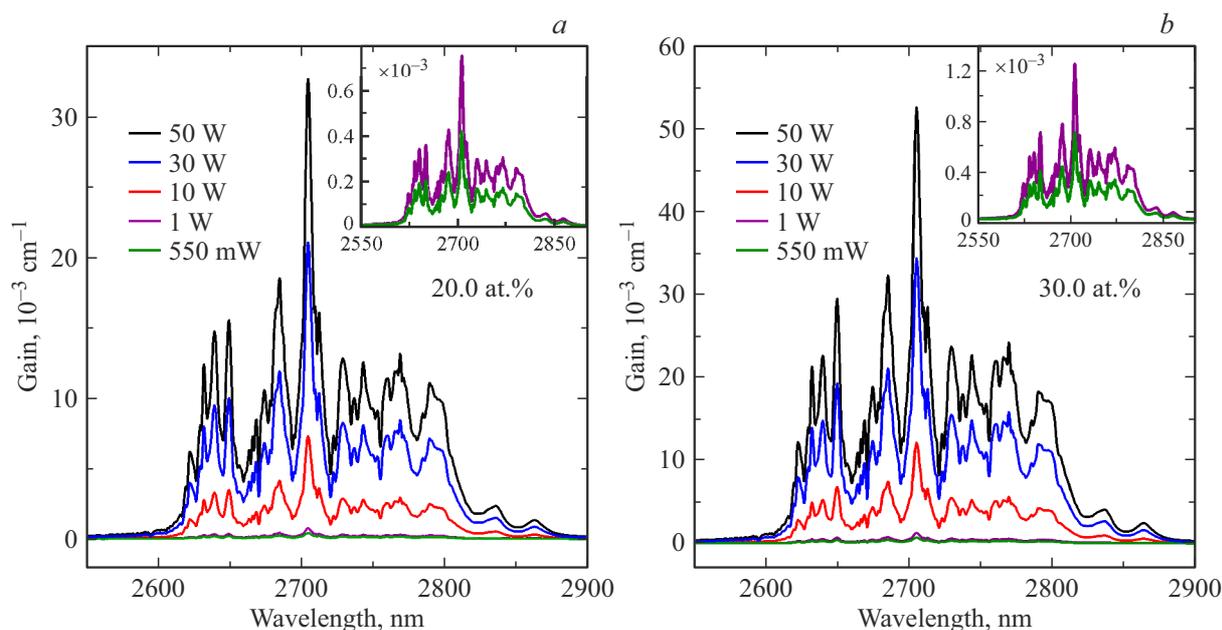


Рис. 9. Спектры усиления кристаллов $\text{BaY}_{1.8}\text{Lu}_{0.2}\text{F}_8:\text{Er}$ с концентрациями Er^{3+} : 20 (a), 30 at.% (b).

Благодарности

Эксперименты по определению характеристик кристаллов проводились за счет субсидии FZSM-2022-0021, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в сфере научной деятельности.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.N. Gorbachenya, A.S. Yasukevich, V.E. Kisel, K.V. Lopukhin, V.V. Balashov, A.V. Fedin, M.N. Gerke, E.A. Volkova, V.O. Yapaskurt, N.N. Kuzmin, D.A. Ksenofontov, D.V. Korost, N.V. Kuleshov. *Crystals*, **12**(4), 519 (2022).
- [2] K.N. Gorbachenya, S.V. Kurilchik, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, A.S. Nizamutdinov, S.L. Korableva, V.V. Semashko. *Quant. Electron.*, **46**(2), 95–99 (2016).
- [3] A. Bitam, S. Khiari, M. Diaf, H. Boubekri, E. Boulma, C. Bensalem, L. Guerbous, J.P. Jouart. *Opt. Mater.*, **82**, 104–109 (2018).
- [4] S. Kuznetsov, Yu. Ermakova, V. Voronov, P. Fedorov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov. *J. Mater. Chem. C*, **6**(3), 598–604 (2018).
- [5] E.I. Madirov, V.A. Konyushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, T. Bergfeldt, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov. *J. Mater. Chem. C*, **9**(10), 3493–3503 (2021).
- [6] G. Turri, C. Gorman, A. Cassanho, M. Bass, H.P. Jenssen. *JOSA B*, **28**(2), 331–335 (2011).

- [7] K.M. Dinndorf, H. Miller, A. Tabirian, H.P. Jenssen, A. Cassanho. *Advanced Solid State Lasers* (Optica Publishing Group, WB17, 1999).
- [8] B.R. DeShano, G. Cook, T.R. Harris, H.P. Jenssen, A. Cassanho. *SPIE*, **10637**, 122–127 (2018).
- [9] E. Sani, A. Toncelli, M. Tonelli. *Opt. Mater.*, **28**(11), 1317–1320 (2006).
- [10] S.A. Payne, L.L. Chase, L.K. Smith, W.L. Kway, W.F. Krupke. *IEEE J. Quant. Electr.*, **28**(11), 2619–2630 (1992).
- [11] A.A. Kaminskii, S.E. Sarkisov, F. Below, H.-J. Eichler. *Opt. Quanto Electron.*, **22**, S95–S105 (1990).
- [12] A.S. Yasyukevich, V.G. Shcherbitskii, V.É. Kisel', A.V. Mandrik, N.V. Kuleshov. *J. Appl. Spectr.*, **71**(2), 202–208 (2004).