

Спектроскопия и кинетика населенностей моноклинных кристаллов $\text{KYb}_{0.5}\text{Y}_{0.43}\text{Tm}_{0.07}(\text{WO}_4)_2$ при импульсной накачке Nd:YAG-лазером

С.М.Ватник*, А.П.Майоров*, А.А.Павлюк**, Д.В.Плакушев*

Исследованы кинетика поглощения накачки и люминесценция моноклинных кристаллов калий-иттрий-иттербиевого вольфрамата, активированного тулием. Теоретически и экспериментально показано, что в результате процессов «размножения возбуждений», обусловленных поглощением накачки из метастабильных состояний ионов тулия в сочетании с последующей кросс-релаксацией, на уровне 3F_4 может находиться свыше 50 % общего числа ионов тулия. По спектрам люминесценции рассчитаны сечения вынужденных переходов в спектральной области 1600–2100 нм, получены оценки коэффициента усиления кристалла. Обсуждаются перспективы практического применения результатов работы.

Ключевые слова: спектроскопия, кинетика населенностей, лазерная накачка, оптические усилители.

Введение

В последние годы на основе неодимсодержащих сред разработаны твердотельные лазеры ($\lambda = 1.06$ мкм) нового поколения, эффективность которых в условиях импульсной ламповой накачки превышает 8 % [1]. Непрерывная накачка полупроводниковыми лазерными диодами и матрицами обеспечивает оптический КПД до 60 % [2, 3]. Для преобразования излучения в другие спектральные диапазоны широко применяются методы параметрической генерации [4] и ВКР [5], в том числе внутрирезонаторное ВКР-самопреобразование [6].

Значительный интерес представляет использование неодимовых лазеров в качестве источников накачки твердотельных активных сред. Такой подход был реализован в работах [7, 8], где сообщалось о генерации в двух- и трехмикронном диапазоне кристаллов $\text{BaYb}_2\text{F}_8:\text{Ho}$, которые накачивались импульсным лазером на неодимовом стекле. В этих кристаллах ионы иттербия поглощают энергию накачки и передают возбуждение ионам Ho, причем накачка не приводит к переходам этих ионов из основного и ближайших к нему возбужденных состояний, т. е. поглощение накачки в первом приближении не зависит от энергетического состояния ионов гольмия.

Если в кристаллах, активированных (помимо иттербия) другими редкоземельными ионами, поглощение накачки происходит из возбужденных состояний, кинетика поглощения и населенностей энергетических уровней может иметь принципиальные отличия от кинетики, исследованной в [7, 8]. В нашей работе теоретически и экспериментально (на примере кристалла $\text{KYb}_{0.5}\text{Y}_{0.43}\text{Tm}_{0.07}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{KYbW}:7\%\text{Tm}$)) показано, что при наличии кросс-релак-

сационных процессов можно перевести в метастабильное состояние 3F_4 значительную часть ионов тулия. При этом в некоторый период времени от начала импульса накачки населенность уровня 3F_4 будет возрастать экспоненциально быстро. Данное явление представляет интерес для различных практических приложений, включая разработку новых лазерных систем и оптических усилителей двухмикронного диапазона.

1. Модель

Структурная схема уровней ионов Yb–Tm и основные особенности их взаимодействия, а также механизм экспоненциального роста населенности уровня 3F_4 показаны на рис. 1. В начальный момент действия импульса накачки ионы тулия находятся в основном состоянии, а ионы иттербия возбуждаются на уровень $^2F_{5/2}$; при этом за счет серии быстрых безызлучательных переходов часть ионов тулия переходит в метастабильное состояние 3F_4 , создавая его начальную («стартовую») населенность.

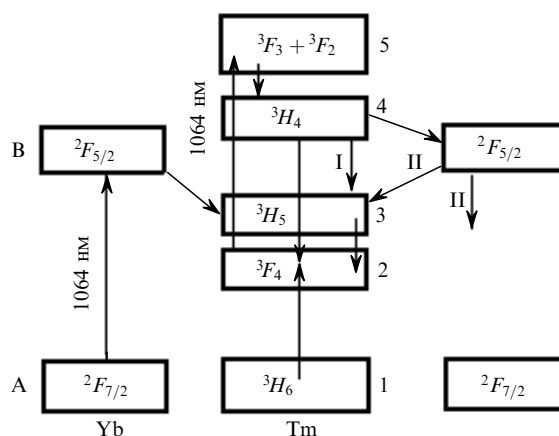


Рис. 1. Схема энергетических уровней и основные каналы передачи энергии в системе взаимодействующих ионов; А, В и 1–5 – соответственно уровни ионов Yb и Tm; I, II – каналы энергообмена.

*Институт лазерной физики СОРАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 13/3

**Институт неорганической химии СОРАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3

Далее процесс «размножения возбуждений» происходит следующим образом.

При поглощении кванта накачки ион тулия из метастабильного состояния 3F_4 переходит на уровень 3F_2 и безызлучательно достигает уровня 3H_4 , где происходит кросс-релаксация [9], т.е. ион тулия взаимодействует с другим ионом, находящимся в основном состоянии 3H_6 , в результате чего оба иона переходят в метастабильное состояние 3F_4 . Если эффективность кросс-релаксационных процессов велика, то поглощение кванта накачки из метастабильного состояния 3F_4 увеличивает его населенность на единицу, что в итоге ведет к экспоненциальному росту населенности этого уровня на начальном этапе действия импульса накачки. Необходимо отметить, что другие каналы энергообмена (на рис.1 – I и II) могут значительно уменьшить эффективность кросс-релаксации, однако экспоненциальный рост населенности также будет иметь место (см. ниже формулу (7)).

В дальнейшем, когда значительная часть ионов тулия перейдет на уровень 3F_4 , эффективность кросс-релаксации в результате обеднения основного состояния 3H_6 уменьшится. При этом населенность состояния 3F_4 выйдет на некоторое «стационарное» значение, определяемое временем жизни, процессами ап-конверсии, интенсивностью накачки и рядом других параметров. Кинетические уравнения, описывающие указанные процессы энергообмена при некоторых несущественных для дальнейшего рассмотрения упрощающих предположениях, в приближении парного взаимодействия ионов имеют следующий вид [9, 10]:

$$\frac{dN_4}{dt} = \sigma_{25}IN_2 + k_{2124}N_2^2 - k_{4212}N_4N_1 - \frac{N_4}{\tau_4}, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_2}{dt} = & k_{BA13}N_1N_B - \sigma_{25}IN_2 - 2(k_{2123} + k_{2124})N_2^2 \\ & + 2k_{4212}N_4N_1 + \beta_{42}\frac{N_4}{\tau_4} - \frac{N_2}{\tau_2}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{dN_B}{dt} = \sigma_{AB}I(N_A - N_B) - k_{BA13}N_1N_B - \frac{N_B}{\tau_B}, \quad (3)$$

$$N_{Tm} = N_1 + N_2 + N_4, \quad N_{Yb} = N_A + N_B. \quad (4)$$

Здесь I – интенсивность накачки в единицах плотности потока фотонов; σ_{ij} – поперечное сечение переходов с уровня i на уровень j ; k_{ijkl} – кинетические константы взаимодействия ионов $i \rightarrow j$ и $k \rightarrow l$; τ_i – время жизни i -го уровня; β_{42} – относительная доля переходов $4 \rightarrow 2$, включая каскадные процессы $4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$; N_{Tm} и N_{Yb} – объемные концентрации ионов тулия и иттербия; все обозначения идентичны использованным в работах [9, 10].

Изменение интенсивности накачки определяется соотношением

$$\frac{\partial I}{\partial z} = -I[\sigma_{AB}(N_A - N_B) + \sigma_{25}N_2], \quad (5)$$

где ось z совпадает с направлением распространения луча в кристалле.

По аналогии с результатами работ [9, 10] будем считать, что с уровнями В, 3 и 5 идут быстрые безызлучатель-

ные переходы на уровни 2 и 4, а на уровне 4 происходит эффективная кросс-релаксация, поэтому населенностью уровней В, 3–5, равно как и их производными по времени, можно пренебречь. В этом случае система (1)–(3) сводится к уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_2}{\partial t} = & \sigma_{AB}N_AI + \eta\sigma_{25}N_2I \\ & - 2[k_{2123} + (1 - \eta)k_{2124}]N_2^2 - \frac{N_2}{\tau_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\eta = k_{4212}N_1\tau_4/(1 + k_{4212}N_1\tau_4)$ является эффективностью кросс-релаксации [9], т.е. долей тех ионов, которые сбрасывают возбуждение с уровня 4 посредством кросс-релаксационных процессов. В случаях, когда длительность импульса накачки значительно меньше характерного времени жизни уровня 2, тремя последними слагаемыми в (6) можно пренебречь; совместное решение уравнений (5) и (6) для «тонких» кристаллов, у которых поглощаемая мощность накачки составляет незначительную долю падающей, приводит к соотношению

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sigma_{AB}N_AL}{\eta} \left[\exp\left(\eta\sigma_{25} \int_0^t I dt\right) + \eta - 1 \right]. \quad (7)$$

Здесь ΔI – поглощаемая кристаллом мощность ($\Delta I \ll I$); L – толщина кристалла; френелевские потери на отражение не учитываются. Необходимо отметить, что (7) справедливо при относительно небольших населенностях уровня 2, когда $N_2 \ll N_1$, поскольку при N_2 , сравнимом с N_1 , эффективность кросс-релаксации η уменьшается в результате истощения основного состояния. При этом дальнейшее увеличение поглощения кристалла относительно невелико (см. также рис.3).

После окончания импульса накачки интенсивность I в (6) становится равной нулю, и тогда из (6) легко получить кинетику изменения населенности уровня 2 с учетом ап-конверсионных процессов

$$\frac{N_2(t)}{N_2(0)} = \frac{\exp(-t/\tau_2)}{1 + k_{\Sigma Tm}N_2(0)\tau_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]}, \quad (8)$$

где $N_2(0)$ – населенность уровня 2 в начальный момент, за который в данном случае принимается время окончания импульса; $k_{\Sigma Tm} = 2[k_{2123} + (1 - \eta)k_{2124}]$ – коэффициент ап-конверсии [9, 10].

Для определения населенности уровней 1–4 при произвольных толщине кристалла и длительности импульса накачки необходимо получить решение всей системы (1)–(5), что в принципе может быть выполнено численными методами. Степень соответствия подобных расчетов реальной динамике населенностей в настоящее время неясна, поскольку априори нельзя ожидать, что приближение «парного» взаимодействия ионов будет достаточно точным в условиях интенсивной накачки кристалла [11].

2. Эксперимент

Из монокристалла $KYbW:7\%Tm$, выращенного низкоградиентным методом Чохральского из раствора в расплаве $K_2W_2O_7$ [12, 13], были изготовлены пластинки толщиной 2.2 мм с небольшим ($\sim 2^\circ$) клином, полиро-

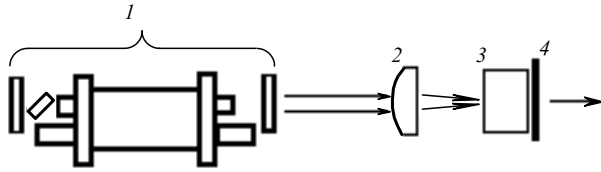


Рис.2. Схема эксперимента:

1 – Nd:YAG-лазер; 2 – фокусирующая линза; 3 – исследуемый кристалл; 4 – фильтр.

ванные поверхности которых перпендикулярны кристаллографической оси b с точностью $\pm 3^\circ$. Спектры пропускания образцов в интервале 400–3200 нм были измерены на спектрофотометре Shimadzu, спектры люминесценции были получены в геометрии «рассеяние вперед» с использованием монохроматора МДР-23У и комплекта измерительной аппаратуры, описанной в [10].

Схема эксперимента изображена на рис.2. Линейно-поляризованное излучение импульсного Nd:YAG-лазера 1 фокусировалось на поверхность кристалла 3 в пятно диаметром 230 ± 30 мкм, при использовании соответствующих фильтров и приемников измерялись кинетика пропускания, а также спектр и кинетика люминесценции в интервале длин волн 1600–2000 нм. Кинетика пропускания регистрировалась фотодиодом ФД256, подключенным через согласованную нагрузку ко входу быстродействующего АЦП, разрешение по времени всего измерительного тракта составляло 0.5 мкс; для измерения кинетики люминесценции было использовано фотосопротивление на основе PbSe с быстродействием 15 мкс.

В предварительных экспериментах установлено, что поглощение образца максимально в том случае, когда поляризация излучения накачки направлена вдоль оси оптической индикатрисы N_g ; все приведенные ниже данные получены для этой ориентации кристалла. Эффективность кросс-релаксации η , входящая как параметр в уравнения (6) и (7), определялась из сравнительных экспериментов по относительной интенсивности люминесценции для двух кристаллов – $\text{KYbW}:7\% \text{Tm}$ и $\text{KYW}:15\% \text{Tm}$ [10]. В качестве источника накачки был использован маломощный лазерный диод (100 мВт, 810 нм). Интенсивность люминесценции, нормированная на поглощенную мощность, в пределах экспериментальной погрешности ($\sim 5\%$) для обоих кристаллов оказалась одинаковой, что позволило сделать вывод об идентичности для них параметра η ($\eta \approx 0.95$) [10].

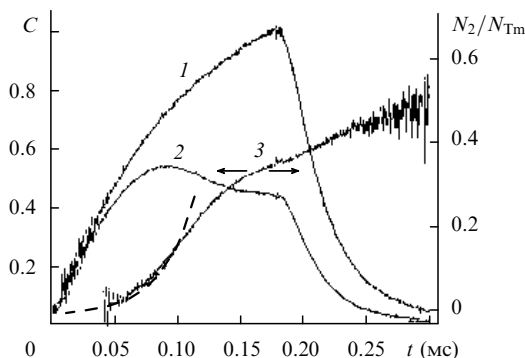


Рис.3. Нормированные формы импульсов накачки до кристалла (1) и за кристаллом (2), а также временные нормированные зависимости поглощения образца C и населенности уровня 2 (N_2/N_{Tm}) (3); штриховая кривая – аппроксимация C согласно уравнению (7).

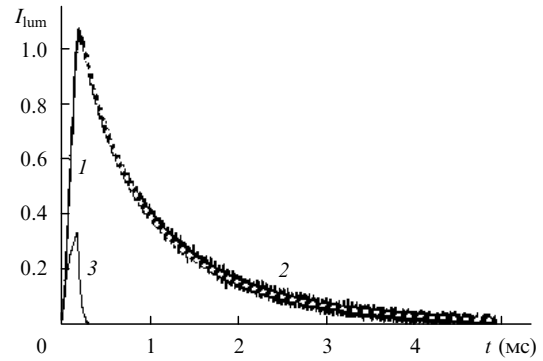


Рис.4. Зависимость нормированной интенсивности люминесценции I_{lum} для перехода ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ от времени (1) и ее аппроксимация (2) согласно формуле (8), а также форма импульса накачки (3).

3. Результаты и обсуждение

На рис.3 представлены форма импульса излучения накачки до кристалла (P_{in} , кривая 1), за кристаллом (P_{out} , кривая 2), а также рассчитанная с поправками на френелевское отражение (по формуле $C = (P_{\text{in}} - P_{\text{out}})/P_{\text{in}}$) зависимость коэффициента поглощения кристалла от времени (кривая 3); штриховая кривая представляет собой аппроксимацию начального участка кривой 3 согласно уравнению (7). Видно, что поглощение образца монотонно возрастает от 3% в начале импульса до $\sim 75\%$ к моменту его окончания. Начальный участок этой зависимости (0–0.04 мс) не показан, т. к. здесь флуктуации интенсивности P_{in} и P_{out} вследствие релаксационных колебаний значительно превышают средний уровень.

Необходимо отметить, что единственным варьируемым параметром аппроксимации было сечение перехода σ_{25} , поскольку остальные величины, входящие в (7), т. е. η и начальное поглощение кристалла $\sigma_{\text{AB}}N_{\text{A}}L = 0.030$, определялись экспериментально. Как видно из рис.3, формула (7) в целом согласуется с экспериментальной зависимостью, однако из-за значительных вариаций σ_{25} при изменении области аппроксимации можно получить только оценку сечения этого перехода $\sigma_{25} = (1 - 3) \times 10^{-20}$ см². Мы полагаем, что некоторое расхождение (7) с экспериментом обусловлено, в основном, тем, что предположение о незначительной населенности уровня 4 для исследуемого кристалла не выполняется. Более детальный анализ системы уравнений (1)–(5) будет проведен методами численного моделирования в одной из последующих работ.

На рис.3 показана также относительная доля ионов тулия, находящихся в метастабильном состоянии 3F_4 , рассчитанная с помощью соотношения $N_2 = (C - \sigma_{\text{AB}}N_{\text{A}} \times L)/\sigma_{25}L$, в котором $\sigma_{25} = 2 \cdot 10^{-20}$ см². Согласно этой оценке, к моменту окончания импульса накачки на уровень 2 переходит примерно 50% всех ионов тулия из области возбуждения.

На рис.4 изображена зависимость интенсивности люминесценции кристалла от времени, пунктиром (кривая 2) показана ее аппроксимация уравнением (8) с момента окончания импульса накачки при двух варьируемых параметрах, $k_{\Sigma\text{Tm}}N_2(0)\tau_2 = 2$ и $\tau_2 = 1.50$ мс. Если допустить, что коэффициент ап-конверсии $k_{\Sigma\text{Tm}}$ кристалла $\text{KYbW}:7\% \text{Tm}$ тот же, что и у $\text{KYW}:15\% \text{Tm}$ [10], т. е. $k_{\Sigma\text{Tm}} = 1.5 \cdot 10^{-18}$ см³/с, то отсюда легко получить $N_2(0)/N_{\text{Tm}} = 0.9$, что находится в разумном соответ-

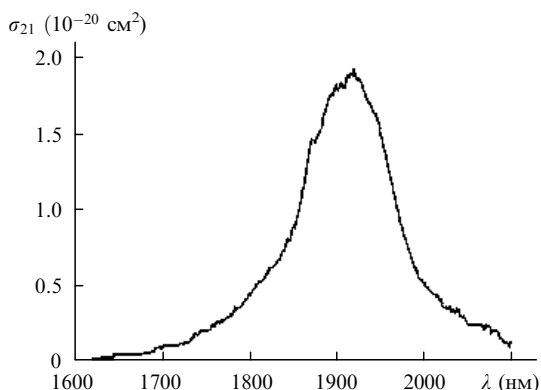


Рис.5. Зависимость сечения вынужденных переходов ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ от длины волны, рассчитанная по результатам спектроскопических измерений.

вии с данными рис.3. Отметим также, что времена жизни уровня 2 кристаллов KYbW:7 %Tm и KYW:15 %Tm [10] практически идентичны.

На рис.5 показана зависимость сечения вынужденных переходов ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$, рассчитанная с помощью формулы (14) из [10] по результатам люминесцентных измерений кристалла KYbW:7 %Tm в геометрии «рассеяние вперед» без учета перепоглощения из основного состояния. Максимальное сечение перехода $\sigma_{21} = 1.9 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ соответствует длине волны 1920 нм, в спектральном диапазоне 1890–1940 нм усиление исследуемого кристалла к моменту окончания импульса накачки составляет предположительно 60 %.

По нашим предварительным оценкам, кристалл KYbW:7 %Tm сантиметровой длины поглощает до 80% энергии накачки, при этом его коэффициент усиления по мощности в спектральной области 1850–1970 нм должен быть не менее десяти. Мы полагаем, что при соответствующей оптимизации состава кристалла можно разработать прототипы широкополосных усилителей двухмикронного диапазона с коэффициентом усиления 10–20 Дб/каскад, которые могут быть использованы в системах оптической связи, лидарах и т. п.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что эффективная кросс-релаксация ионов тулия с уровня 3H_4 в сочетании с поглощением излучения накачки с уровня 3F_4 приводит к значительному заселению этого метастабильного уровня. Получено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных зависимостей, описывающих кинетику пропускания и люминесценции кристалла, намечены возможные практические приложения результатов работы. По нашему мнению, дальнейшее расширение исследований спектроскопических и кинетических характеристик кристаллов в условиях сильного возбуждения представляет значительный научный и прикладной интерес.

Авторы выражают признательность А.В.Кожину и В.М.Тарасову за техническую помощь в подготовке и проведении экспериментов. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-97-18435).

1. Kushawaha V., Banerjee A., Major L. *Appl. Phys. B*, **56** 239 (1993).
2. Laporta P., Brussard M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **27**, 2319 (1991).
3. Liu J., Shao Z., Zhang H., Meng X., Zhu L., Jiang M. *Appl. Phys. B*, **69**, 241 (1999).
4. Bader U., Bartschke J., Klimov I., Borsutzky A., Wallenstein R. *Optics Comms*, **147**, 95 (1998).
5. Андриянас К., Барила А., Вищакас Ю., Михайлов А., Мочалов И.В., Петровский Г.Т., Сырус И.В. *Препринт ИФ «Кристаллические активные среды с высокой кубической нелинейностью»* (Вильнюс, 1987).
6. Каминский А.А., Устименко Н.С., Гулин А.В., Багаев С.Н., Павлюк А.А. *ДАН*, **359**, 179 (1998).
7. Антипенко Б.М., Ворыхалов И.В., Сеницын Б.В., Уварова Т.В. *Квантовая электроника*, **7**, 117 (1980).
8. Антипенко Б.М. *Квантовая электроника*, **8**, 197 (1981).
9. Rustad G., Stenersen K. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 1645 (1996).
10. Багаев С.Н., Ватник С.М., Майоров А.П., Павлюк А.А., Плакушев Д.В. *Квантовая электроника*, **30**, 310 (2000).
11. Данилов А.А., Зубенко Д.А., Калитин С.П. и др. *Труды ИОФАН*, **26**, 5 (1990).
12. Каминский А.А., Агамелян Н.Р., Павлюк А.А., Бобович Л.А., Любченко В.В. *Неорганические материалы*, **19**, 982 (1983).
13. Павлюк А.А., Юданова Л.И. *Неорганич. матер.*, **33**, 72 (1997).