

Новый лазерный переход в кристалле $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ в диапазоне длин волн 2.3–2.5 мкм

А.Г.Охримчук, Л.Н.Бутвина, Е.М.Дианов, Н.В.Личкова, В.Н.Загороднев, А.В.Шестаков

Впервые получена генерация на переходе ${}^3F_3 - {}^3H_5$ иона Pr^{3+} в негигроскопичном кристалле $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ при комнатной температуре, исследованы спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристалла. Установлено, что максимальное дифференциальное сечение вынужденного излучения в полосе 2.31–2.59 мкм перехода ${}^3F_3 - {}^3H_5$ составляет $1.7 \times 10^{-19} \text{ см}^2$, а время жизни верхнего лазерного уровня 3F_3 равно 0.11 мс.

Ключевые слова: редкоземельные ионы, твердотельный лазер ИК диапазона, фоновый спектр.

1. Введение

Использование оптических технологий для контроля загрязнений окружающей среды, клинической диагностики, решения антитеррористических и других задач, основанных на спектроскопии индивидуальных для каждого химического соединения колебательных спектров, требует создания надежных и относительно дешевых источников света, излучающих в среднем ИК диапазоне с малой расходимостью. Твердотельные лазеры, работающие на электронных переходах редкоземельных ионов, удовлетворяют этим требованиям. Однако для создания таких лазеров необходимы кристаллы-матрицы с узким фоновым спектром. Перспективные кандидаты на эту роль – кристаллы семейства $\text{MePb}_2\text{Hal}_5$, где $\text{Me} = \text{K}$ или Rb и $\text{Hal} = \text{Cl}$ или Br [1–3]. Эти кристаллы негигроскопичны, что выгодно отличает их от других хлоридных и бромидных кристаллов. Для генерации в среднем ИК диапазоне перспективен ион Pr^{3+} , поскольку в области энергий до 7000 см^{-1} он имеет ряд уровней с одинаковым вырождением по спину и большую силу осцилляторов для переходов из состояния 3F_3 в нижележащие состояния с другой орбитальной симметрией H . Действительно, генерация в областях 5.2 и 7 мкм на переходах ${}^3F_3 - {}^3F_2$ и ${}^3F_3 - {}^3H_6$ уже продемонстрирована в кристалле LaCl_3 [4, 5]. К сожалению, последний имеет большой недостаток – он гигроскопичен, и это является препятствием для его практического использования в качестве активной среды. Ранее мы сообщали о получении генерации в негигроскопичном кристалле $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ ($\text{RPC}:\text{Pr}^{3+}$) [6]. В настоящей работе приводятся более детальные результаты исследований генерации в этом кристалле.

А.Г.Охримчук, Л.Н.Бутвина, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: okhrim@fo.gpi.ru
Н.В.Личкова, В.Н.Загороднев. Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Россия, 142432 Черноголовка, Московская обл.; e-mail: lichkova@ipmt-hpm.ac.ru, zagorodnev@ipmt-hpm.ac.ru
А.В.Шестаков. НПЦ «Элементы лазерных систем», Россия, 117342 Москва, ул. Введенского, 3; e-mail: avshest@rol.ru

Поступила в редакцию 7 ноября 2005 г.

2. Изготовление образца

Кристалл $\text{RPC}:\text{Pr}^{3+}$ диаметром 8 мм был выращен вертикальным методом Стокбаргера – Бриджмена в кварцевой ампуле. Исходный материал для роста очищался методом зонной плавки. Массовая концентрация примеси PrCl_3 в шихте равнялась 1.0 %. Из кристалла был изготовлен цилиндрический активный элемент длиной 8 мм и с диаметром, равным диаметру выращенного кристалла. Торцы элемента перпендикулярны направлению роста, а их непараллельность друг другу была не более $30''$. Активный элемент не был окрашен, не имел видимых включений или пузырьков, но обладал небольшой неоднородностью показателя преломления по всему объему. Концентрация ионов Pr^{3+} в кристалле определялась на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой и составила $0.27 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, что соответствует массовой концентрации PrCl_3 0.27 %. Симметрия кристалла принадлежит к моноклинной сингонии (пространственная группа симметрии $P2_1/c$). Параметры элементарной ячейки были следующими: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90.1^\circ$, $a = 0.89 \text{ нм}$, $b = 0.80 \text{ нм}$, $c = 1.24 \text{ нм}$ [2]. Таким образом, кристалл должен быть двуосным, а его спектроскопические свойства должны зависеть от направления поляризации.

3. Спектроскопические исследования

На рис.1 приведены ИК спектры поглощения кристалла для поляризованного света, распространяющегося вдоль оси роста. Спектры были записаны на FTIR-спектрометре фирмы Bruker (модель Vector-22) с разрешением 4 см^{-1} . Направления поляризации соответствуют направлениям минимальной деполаризации линейно поляризованного излучения He–Ne-лазера на длине волны $\lambda = 0.63 \text{ мкм}$. Детальные исследования поляризационных свойств кристалла $\text{RPC}:\text{Pr}^{3+}$ будут проведены отдельно.

В ИК спектре поглощения выделяются две интенсивные полосы с максимумами на $\lambda = 1.56$ и 1.98 мкм . Мы считаем, что эти полосы обусловлены переходами со штарковских подуровней основного состояния на мультиплеты 3F_3 и 3F_4 (полоса на $\lambda = 1.56 \text{ мкм}$) и на мульти-

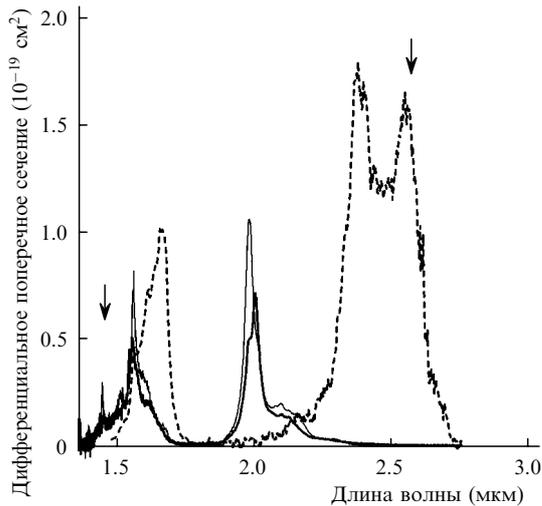


Рис.1. Спектр дифференциального сечения излучения вынужденных переходов, начинающихся с уровня 3F_3 (штриховая линия; расчет по формуле (1)), и поляризованные спектры дифференциального сечения поглощения из основного состояния (сплошные линии). Стрелки указывают длины волн накачки (1.45 мкм) и генерации (2.57 мкм). Спектральное разрешение равно 0.010 мкм.

плеты 3F_2 и 3H_6 (полоса на $\lambda = 1.98$ мкм). На рис.2 показана низкоэнергетическая часть схемы уровней иона Pr^{3+} . Энергии уровней соответствуют максимумам полос поглощения.

Для проведения спектрально-люминесцентных исследований и генерационных экспериментов кристалл накачивался излучением лазера на $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$ с $\lambda = 1.45$ мкм. Он состоял из охлаждаемого водой цилиндрического активного элемента размером $\varnothing 5 \times 50$ мм, плоского глухого зеркала и выходного зеркала с радиусом кривизны 300 мм. Активный элемент $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$ накачивался линейно поляризованным излучением лазера на $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ с ламповой накачкой через дихроичное глухое зеркало. Длительность импульса генерации лазера на $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$ составила 100 мкс по уровню 0.1 от максимальной интенсивности, частота следования импульсов равнялась 2.5 Гц. Излучение лазера на $\text{YAG}:\text{Cr}^{4+}$ было линейно поляризованным.

Для спектральной селекции люминесценции использовался решеточный монохроматор с фокусным расстоя-

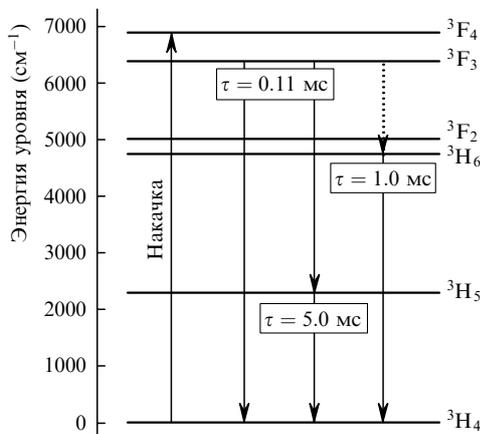


Рис.2. Схема нижних энергетических уровней иона Pr^{3+} в кристалле RPC. Сплошные стрелки – переходы для излучения накачки и наблюдаемой люминесценции, пунктирная стрелка – предполагаемый люминесцентный переход; τ – время жизни состояний.

нием объективов 0.6 м. Для регистрации люминесценции в диапазоне 1.4–4 мкм использовался фоторезистор PbS , а в диапазоне 4–6 мкм – охлаждаемый жидким азотом фоторезистор КРТ. Поиск и исследование люминесценции на больших длинах волн были ограничены поглощением водяных паров в атмосфере. Обнаружено, что кинетика люминесценции, регистрируемой без спектральной селекции, после окончания импульса возбуждения может быть представлена суммой трех экспонент с характерными временами 0.11, 1.0 и 5.0 мс. Использование техники спектроскопии с временной и спектральной селекцией позволило выявить четыре полосы люминесценции. Характеристики люминесцентных полос приведены в табл.1.

Табл.1. Характеристики люминесцентных переходов в кристалле RPC: Pr^{3+} при комнатной температуре в случае возбуждения мультиплетов ${}^3F_3 - {}^3F_4$.

Переход	Диапазон длин волн на полуинтенсивности (мкм)	Время затухания люминесценции τ (мс)	Интенсивность полосы
${}^3F_3 - {}^3H_4$	1.55–1.69	0.11	сильная
${}^3F_3 - {}^3H_5$	2.31–2.59		
${}^3F_2, {}^3H_6 - {}^3H_4$	1.96–2.55	1.0	слабая
${}^3H_5 - {}^3H_4$	4.0–5.1	5.0	слабая

В результате анализа измерений кинетики и спектров люминесценции установлена следующая картина динамики релаксации ионов Pr^{3+} . Излучение накачки на $\lambda = 1.45$ мкм переводит ион Pr^{3+} из основного состояния в состояние 3F_4 . Из-за небольшого зазора между состояниями 3F_4 и 3F_3 (500 см^{-1}) происходит быстрая безызлучательная релаксация в состояние 3F_3 (время релаксации меньше 0.1 мс). Состояние 3F_3 – начальное для излучательных переходов в состояния 3H_4 и 3H_5 с полосами люминесценции 1.55–1.69 мкм и 2.31–2.59 мкм соответственно. Долгоживущая люминесценция в полосе 4.0–5.1 мкм принадлежит последующему переходу ${}^3H_5 - {}^3H_4$. В результате сравнения энергетического положения полосы люминесценции 1.96–2.55 мкм со схемой энергетических уровней мы идентифицировали эту люминесценцию с переходом из термализованных мультиплетов ${}^3F_2, {}^3H_6$ в основное состояние 3H_4 .

Мы полагаем, что мультиплеты ${}^3F_2, {}^3H_6$ заселяются преимущественно благодаря излучательным переходам из состояния 3F_3 . Этот вывод основывается на оценке скорости многофононной безызлучательной релаксации состояния 3F_3 , которая была сделана по закону энергетической щели. Значения феноменологических параметров взяты из результатов исследования релаксации возбужденных состояний ионов Nd^{3+} в родственном кристалле KPr_2Cl_5 [7]. Расчетная вероятность, равная 10^2 с^{-1} , оказалась на два порядка меньше полной вероятности распада этого состояния, полученной из измерений кинетики люминесценции. Таким образом, мы полагаем, что время жизни состояния 3F_3 определяется преимущественно излучательными переходами. Также установлено, что интенсивность полосы люминесценции 1.96–2.55 мкм, принадлежащей переходу ${}^3F_2, {}^3H_6 - {}^3H_4$, на порядок меньше интенсивностей полос люминесценции, начинающейся из состояния 3F_3 . Отсюда следует, что коэффициент ветвления люминесценции для переходов ${}^3F_3 - {}^3F_2$ и ${}^3F_3 - {}^3H_6$ мал, что затрудняет поиск люми-

несценции, начинающейся с уровня $^3\text{F}_3$, в диапазоне 5–8 мкм (пунктирная стрелка на рис.2).

Для построения спектра дифференциального сечения вынужденных переходов мы применили подход, предложенный Мак-Камбером [8]. Была рассмотрена упрощенная модель, в которой угловое распределение интенсивности люминесценции каждого иона Pr^{3+} соответствовало излучению трех одинаковых взаимно ортогональных диполей. В результате несложных преобразований формул работы [8] получаем выражение, которое можно рассматривать как обобщение формулы Фёхтбауэра–Ладенбурга:

$$\sigma_{\text{em}}(\lambda) = \frac{A_{\text{em}}\lambda^4}{8\pi c n^2} \frac{F(\lambda)}{\int_0^\infty F(\lambda)d\lambda}, \quad (1)$$

где $F(\lambda)$ – спектр люминесценции в фотонах в секунду и в единичный интервал длин волн, определенный с точностью до константы; A_{em} – полная вероятность излучения фотона из данного состояния; $n \approx 2$ – показатель преломления; c – скорость света в вакууме. В соответствии с вышеизложенным $A_{\text{em}} = 1/\tau = 0.99 \times 10^4 \text{ c}^{-1}$. На рис.1 представлен спектр дифференциального сечения вынужденных переходов из состояния $^3\text{F}_3$, построенный по формуле (1).

4. Генерационные эксперименты

Для проведения генерационных экспериментов пучок излучения накачки фокусировался в активном элементе линзой с фокусным расстоянием 15 см в пятно диаметром $d = 450$ мкм, при этом в прокачанной области имело место оранжевое свечение. Это свечение не наблюдалось, если кристалл накачивался пучком излучения с большим сечением ($d > 2$ мм) и той же энергией в импульсе. Данные факты свидетельствуют о существовании ап-конверсионных процессов, которые могут обеднять населенность на верхнем лазерном уровне $^3\text{F}_3$. Резонатор для диапазона длин волн 2.30–2.65 мкм был образован глущим менисковым зеркалом с радиусом кривизны 15 см и плоским выходным зеркалом. Активный элемент располагался вблизи выходного зеркала. Он накачивался через глухое зеркало, которое имело коэффициент пропускания $T = 0.6\%$ в области 2.2–2.7 мкм и 70% на длине волны накачки.

Ориентация активного элемента оптимизировалась путем его вращения вокруг оптической оси так, чтобы направление поляризации накачки соответствовало ее максимальному поглощению (спектр поглощения для этого случая представлен тонкой сплошной линией на рис.1). Поскольку кристалл не имел антиотражающих покрытий, его ось прецизионно совмещалась с оптической осью резонатора, чтобы минимизировать френелевские потери излучения, отраженного от граней кристалла. Генерация была получена на длинноволновом крыле полосы излучения при использовании неселективных выходных зеркал с пропусканием $T = 1.2\%$ и 2.5% в диапазоне длин волн 2.31–2.59 мкм. Импульс генерации возникал в момент максимума импульса накачки и был на 30% короче последнего. Длина волны генерации в случае выходного зеркала с $T = 1.2\%$ была равна 2.57 мкм.

Длина резонатора, равная 1.8 см, выбиралась такой, чтобы эффективность преобразования излучения накачки была максимальной. На рис.3 показана зависимость

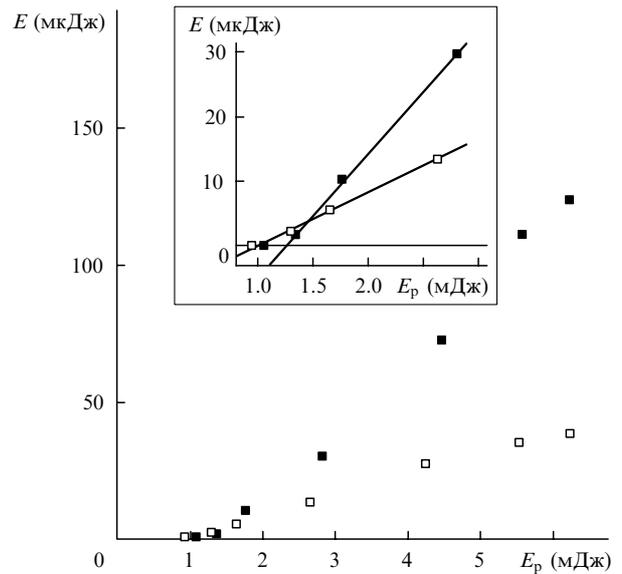


Рис.3. Зависимости энергии выходного импульса генерации E от поглощенной энергии импульса накачки E_p . Точки – экспериментальные результаты при пропускании выходного зеркала $T = 2.5\%$ (■) и 1.2% (□). На вставке более детально показано поведение зависимостей вблизи порога генерации; сплошные линии – линейная аппроксимация экспериментальных точек, сделанная для определения пороговой энергии накачки.

энергии импульсов генерации от поглощенной энергии импульсов накачки при таком расстоянии между зеркалами. Максимальная эффективность составила 1.6% и была достигнута при использовании выходного зеркала с $T = 2.5\%$. Пороговые энергии накачки, определенные по энергетическим зависимостям, приведенным на вставке к рис.3, составили 1.01 ± 0.05 мДж и 1.24 ± 0.05 мДж для зеркал с $T = 1.2\%$ и 2.5% соответственно. Данные по пороговой энергии позволяют оценить внутренние потери в резонаторе, используя метод Финдли–Клея [9]. В соответствии с этим методом пороговая энергия накачки линейно зависит от логарифмических потерь ξ на выходном зеркале:

$$E_{\text{th}}(\xi) = E_0 \left(1 + \frac{\xi}{L} \right), \quad (2)$$

где L – внутренние потери в резонаторе при полном обходе; E_0 – пороговая энергия накачки для глухого резонатора. Решение системы двух уравнений (2), записанных для двух выходных зеркал, дает внутренние потери в резонаторе (включая потери на выход через глухое зеркало). Значительная погрешность в определении пороговой энергии является причиной большой ошибки при оценке внутренних потерь. Рассчитано, что внутренние потери резонатора могут находиться в диапазоне 3%–10%.

5. Обсуждение экспериментов

Значительные внутренние потери обусловлены отсутствием антиотражающих покрытий на торцах активного элемента и недостаточным оптическим качеством кристалла. Последнее обстоятельство было косвенной причиной плохого согласования моды генерации с прокачанным объемом кристалла. При расстоянии между зеркалами 1.8 см расчетный диаметр основной моды в ак-

тивном элементе составляет 270 мкм, что значительно меньше диаметра пятна накачки $d = 450$ мкм. Были сделаны попытки увеличить диаметр моды путем увеличения расстояния между зеркалами, но это приводило не к увеличению, а к уменьшению эффективности из-за преобладающего роста внутренних потерь, вызванных неоднородностью показателя преломления в объеме кристалла. В итоге высокие внутренние потери, по-видимому, являются основной причиной низкой эффективности преобразования энергии накачки в энергию импульсов генерации. Обеднение верхнего лазерного уровня из-за апконверсии может также приводить к снижению эффективности, но для определения вклада апконверсии необходимы дополнительные исследования.

Мы полагаем, что сдвиг длины волны генерации относительно длины волны, соответствующей максимуму сечения вынужденного перехода, обусловлен искажением контура усиления, вызванным поглощением на переходе ${}^3\text{H}_4 - {}^3\text{H}_6$. Однако последний переход не является принципиальным препятствием для генерации в полосе излучения на переходе ${}^3\text{F}_3 - {}^3\text{H}_5$. Мы полагаем, что перестройка во всей полосе 2.31–2.59 мкм возможна при соответствующей энергии накачки.

6. Заключение

Были выращены кристаллы $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Pr}^{3+}$ оптического качества с высокой концентрацией ионов Pr^{3+} .

Определен спектр дифференциального сечения вынужденных переходов из состояния ${}^3\text{F}_3$. Установлено, что вынужденный переход ${}^3\text{F}_3 - {}^3\text{H}_5$ обладает большим сечением в полосе излучения 2.31–2.59 мкм и получена генерация на этом переходе. Поскольку время жизни верхнего лазерного уровня достаточно велико, новый кристалл может быть эффективной активной средой для импульсных лазеров среднего ИК диапазона, работающих в режиме модулированной добротности.

Авторы благодарны А.М.Онищенко за участие в обсуждении результатов работы.

1. Nostrand M.C., Page R.H., Payne S.A., Isaenko L.I., Yelissev A.P. *J. Opt. Soc. Am. B*, **18** (3), 264 (2001).
2. Nitsch K., Dusek M., Nikl M., Polak K., Rodova M. *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **30**, 1 (1995).
3. Rademaker K., Heumann E., Huber G., Payne S.A., Krupke W.F., Isaenko L.I., Burger A. *Opt. Lett.*, **30** (7), 729 (2005).
4. Bowman S.R., Ganem J., Feldman B.J., Kueny A.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **30**, 2925 (1994).
5. Bowman S.R., Shaw L.B., Feldman B.J., Ganem J. *IEEE J. Quantum Electron.*, **32**, 646 (1996).
6. Okhrimchuk A., Butvina L., Dianov E., Lichkova N., Zavgorodnev V., Shestakov A. *Proc. Int. Conf. on Lasers, Applications and Technologies (LAT)* (St. Petersburg, Russia, 2005, LThG3).
7. Ткачук А.М., Иванова С.Е., Исаенко Л.И., Елисеев А.П., Payne S., Solarz R., Page R., Nostrand M. *Оптика и спектроскопия*, **92**, 89 (2002).
8. McCumber D.E. *Phys. Rev.*, **134**, A299 (1964).
9. Findlay D., Clay R.A. *Phys. Lett.*, **20**, 277 (1966).