

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.37

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАФОСФАТНЫХ ИТТЕРБИЕВЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЭРБИЯ

© 2007 г. В. А. Асеев*, А. С. Златов*, Н. В. Никоноров*, доктор физ.-мат. наук;
А. К. Пржеvusский*, доктор физ.-мат. наук; Ю. К. Федоров**, канд. техн. наук

* НИИ “Оптоинформатика”, Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

** НИТИОМ ВНЦ “ГОИ им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: Aseev@oi.ifmo.ru, Zlatov_Andrei@mail.ru

Исследованы спектральные свойства стекол, активированных ионами иттербия и эрбия с максимальными концентрациями иттербия. Измерены спектры поглощения и определены параметры Джадда–Офелта для метафосфата иттербия, активированного эрбием.

Коды OCIS: 140.3070, 140.3380, 140.3500.

Поступила в редакцию 26.12.2006.

Введение

С момента получения первого индуцированного излучения ионов Er^{3+} в стекле Шнитцером и Вудкоком в 1965 году на длине волны 1,54 мкм наблюдается повышенный интерес к эрбиевым кристаллам и стеклам [1]. Это связано прежде всего с тем, что такая длина волны является, во-первых, оптимальной для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи [2], во-вторых, лежит в безопасном для глаз диапазоне длин волн [3]. Специфика эрбиевых лазеров заключается в основном в том, что накопление энергии возбуждения на верхнем лазерном уровне в таких стеклах осуществляется преимущественно (или полностью) через канал сенсibilизации. КПД же непосредственного возбуждения ионов Er^{3+} крайне низко из-за относительно слабых полос поглощения [4]. Для ионов Er^{3+} эффективными сенсibilизаторами оказались ионы Yb^{3+} , которые имеют интенсивную полосу поглощения в области 0,9–1,02 мкм с “эффективной” шириной порядка 1000 см^{-1} . В этом случае накопление энергии возбуждения на верхнем лазерном уровне $\text{Er}^{3+} (^4I_{11/2})$ осуществляется главным образом через канал сенсibilизации $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4I_{11/2}) \rightarrow \text{Er}^{3+} (^4I_{13/2})$. То есть при оптической накачке возбуждаются ионы Yb^{3+} , а затем происходит безызлучательная передача энергии ионам Er^{3+} на уровень $^4I_{11/2}$, который является резонансным с метастабильным уровнем $^4F_{5/2}$ ионов иттербия. В та-

ких условиях энергетические характеристики эрбиевых лазеров в решающей степени определяются эффективностью безызлучательного переноса возбуждения в паре $\text{Yb}^{3+}\text{--}\text{Er}^{3+}$.

Эффективность безызлучательного переноса энергии сильно зависит от концентрации ионов иттербия, а также от матрицы стекла [4]. Типичные концентрации ионов иттербия в иттербий-эрбиевых лазерных фосфатных стеклах составляют $(19\text{--}21) \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [5–7]. Такие концентрации ионов иттербия позволяют осуществлять эффективную накачку и передачу возбуждения для концентраций ионов эрбия вплоть до $1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [4]. Дальнейшее увеличение концентрации ионов эрбия приводит к снижению эффективности безызлучательного переноса от иттербия к эрбию, что наряду с другими факторами, например ап-конверсией, снижает эффективность лазера. Увеличение же концентрации иттербия может снизить пороги генерации, увеличить предельные концентрации ионов эрбия и улучшить генерационные свойства лазеров, работающих в режиме модулированной добротности [8]. Однако работы по созданию и исследованию стекол с высокими (более $21 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрациями ионов иттербия отсутствуют. В настоящей работе были синтезированы стекла, активированные ионами иттербия и эрбия вплоть до предельных концентраций ионов иттербия ($52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$), а также исследованы их спектральные свойства.

Таблица 1. Составы образцов

№ образца	$N_{Er}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	$N_{Yb}, 10^{20} \text{ см}^{-3}$
1	0,29	0
2		10,5
3		20,9
4		31,4
5		41,7
6		52,4

Объект исследования

В работе синтезированы эрбиевые метафосфатные стекла в системе $75\text{P}_2\text{O}_5-25\text{RE}_2\text{O}_3$ (мол. %), где $\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3, \text{Er}_2\text{O}_3$. Стекла с переменным содержанием ионов иттербия были синтезированы в кварцевых тиглях при температурах 1450–1550 °С и отожжены при температурах 550–600 °С в зависимости от состава. В ходе варки все стекла были обезвожены путем барботирования кислородом через кварцевую трубку. После обезвоживания расплавы осветляли в течение 90 мин для удаления пузырей, затем отливали в графитовые формы и отжигали.

В работе был получен следующий концентрационный ряд метафосфатных стекол: $75\text{P}_2\text{O}_5 - (25-x)\text{La}_2\text{O}_3 - x\text{Yb}_2\text{O}_3$, где $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ (мол. %). То есть при постоянной концентрации ионов эрбия $0,29 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ изменялась концентрация ионов иттербия от 0 до максимально возможной – $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ за счет замещения ионов лантана (табл. 1). Таким образом, первое стекло в этом ряду представляло собой метафосфат лантана, а последнее – метафосфат иттербия.

В работе были измерены спектры поглощения. Измерения проводились на образцах в виде плоскопараллельных пластин (15×15 мм) разной толщины (0,3–2 мм). Спектры поглощения образцов измерялись на спектрофотометре Varian Cary 500 (оптическая плотность $D = 0-4$, спектральный диапазон регистрации 300–3300 нм с шагом 0,1 нм). Все измерения проводились при комнатной температуре. Из спектров поглощения были рассчитаны сечения поглощения и определены параметры Джарда–Оффелта.

Экспериментальные результаты

Спектральные свойства

На рис. 1а показаны спектры поглощения иттербия в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$. Видно, что с увеличением концентрации иттербия коэффициент поглощения на длине волны 975 нм увеличивается, достигая максимального значения $47,5 \text{ см}^{-1}$ при предельной концентрации иттербия $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

В связи с тем что из-за сложности контроля концентрации ионов активаторов при варке стекол их реальные значения могут отличаться от расчетных, проводилась проверка выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера [9]. Результаты представлены на рис. 2.

Коэффициент поглощения практически линейно зависит от концентрации ионов активатора в исследуемом концентрационном ряду стекол, что говорит о выполнении закона Бугера–Ламберта–Бера. Таким образом, реальные значения концентрации ионов активатора совпадают с расчетными.

На рис. 1б показаны спектры поглощения иттербия, нормированные по максимуму для образцов с минимальной ($10,5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и максимальной ($52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) концентрациями ионов иттербия. Для таких концентраций контур спектра практически не изменяется. Таким образом, можно заключить, что форма контура поглощения для иттербия как активатора совпадает с формой контура иттербия, выполняющего роль стеклообразователя, т. е.

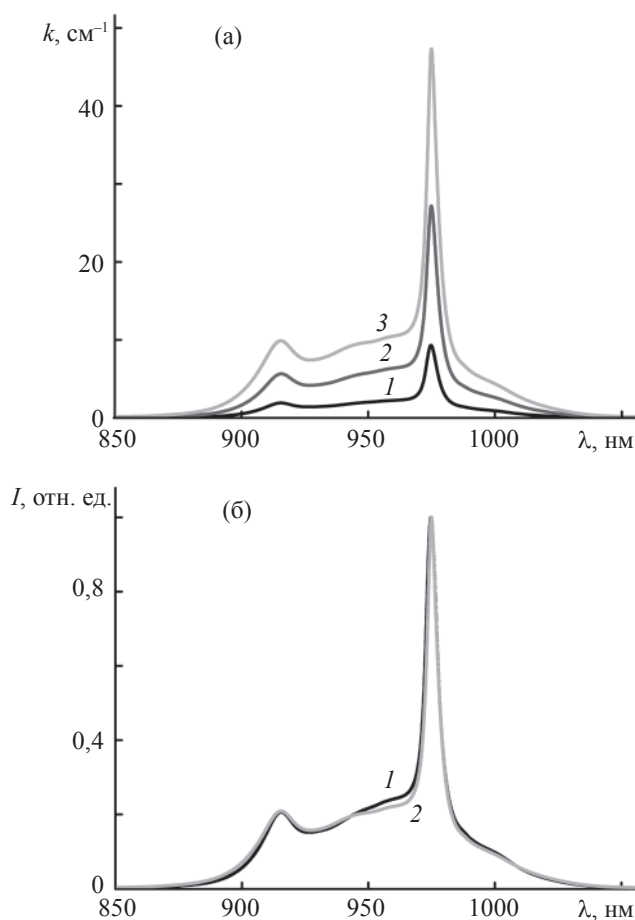


Рис. 1. Спектры поглощения ионов Yb^{3+} . а – исходные, 1 – $N_{Yb} = 10,5 \times 10^{20}$, 2 – $31,4 \times 10^{20}$, 3 – $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, б – нормированные по максимуму, 1 – $N_{Yb} = 10,5 \times 10^{20}$, 2 – $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

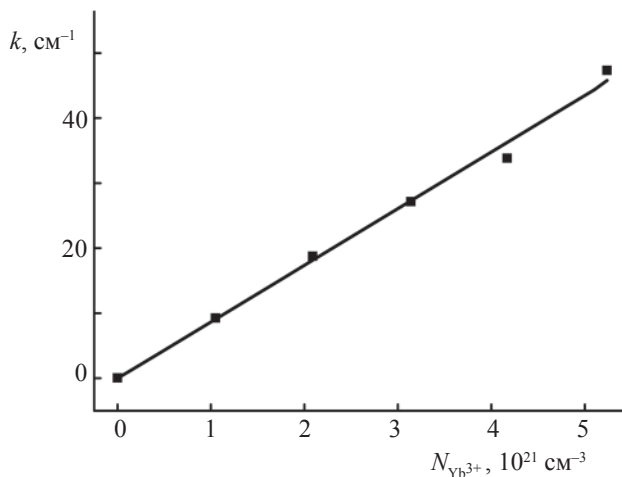


Рис. 2. Закон Бугера–Ламберта–Бера для метафосфатных эрбиевых стекол.

Таблица 2. Параметры Джадда–Офелята ионов Er^{3+}

Образец №	$\Omega_2, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_4, 10^{-20} \text{ см}^2$	$\Omega_6, 10^{-20} \text{ см}^2$
1	6,22	0,75	0,55
2	6,14	0,71	0,53
3	6,05	0,66	0,52
4	5,82	1,22	0,43
5	5,77	0,79	0,42
6	5,72	0,68	0,34

увеличением концентрации иттербия интенсивности полос уменьшаются (рис. 3а). Более того, при нормировке этих спектров по максимуму (рис. 3б) видны заметные различия в контурах поглощения эрбия с разным окружением. Изменение интенсивности поглощения связано с изменением ближайшего окружения ионов эрбия и его сил осцилляторов, т. е. лантан и иттербий по-разному воздействуют на эрбий.

Параметры Джадда–Офелята

Расчет параметров Джадда–Офелята (Ω) [10, 11] проведен на основе сечений поглощения для электрических дипольных переходов в ионах эрбия. Значения трех параметров Ω_t ($t = 2, 4, 6$) приведены в табл. 2.

Как видно, увеличение концентрации ионов иттербия приводит к убыванию параметров Джадда–Офелята: Ω_2 уменьшается с $6,2 \times 10^{-20}$ до $5,7 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, Ω_4 неравномерно убывает от $1,2 \times 10^{-20}$ до $0,7 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, Ω_6 значительно убывает от $0,6 \times 10^{-20}$ до $0,3 \times 10^{-20} \text{ см}^2$.

Таким образом, введение больших концентраций иттербия приводит к изменению параметров Джадда–Офелята эрбия. Эти изменения необходимо учитывать при разработке высококонцентрированных иттербий-эрбиевых стекол с предельными концентрациями иттербия.

Выводы

Получены образцы стекол с высокими концентрациями ионов иттербия вплоть до предельной – $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Показано, что для спектров поглощения ионов иттербия выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера. Максимальный коэффициент поглощения на длине волны 975 нм составил $47,5 \text{ см}^{-1}$. Установлено, что форма спектров поглощения ионов иттербия при изменении его концентрации не изменяется. Увеличение концентрации ионов иттербия приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения ионов эрбия. Кроме того, изменение концентрации ионов иттербия влияет на форму кон-

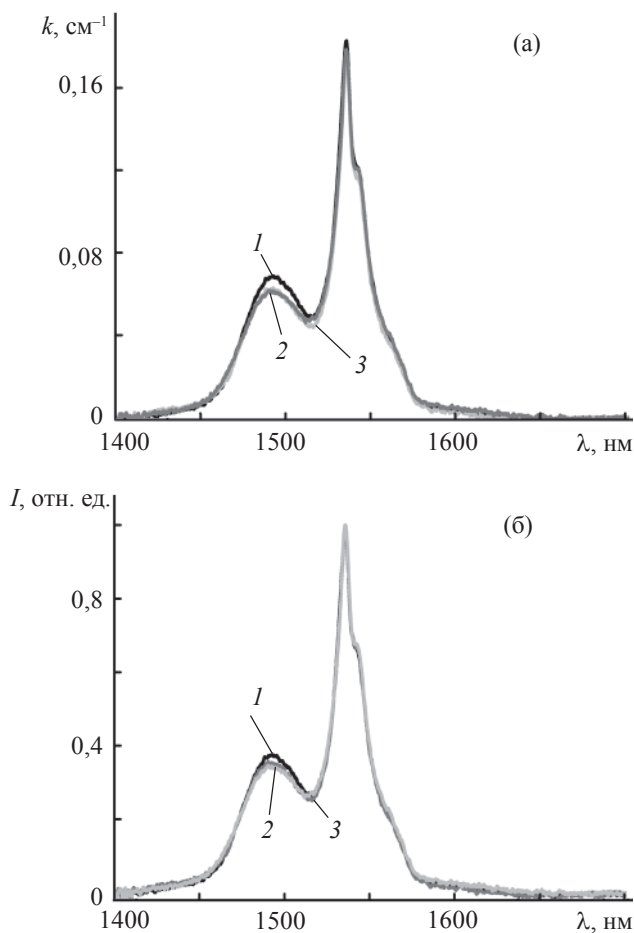


Рис. 3. Спектры поглощения ионов Er^{3+} . а – исходные, 1 – $N_{\text{Yb}} = 0$, 2 – $20,9 \times 10^{20}$, 3 – $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$, б – нормированные по максимуму, 1 – $N_{\text{Yb}} = 0$, 2 – $20,9 \times 10^{20}$, 3 – $52,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

предельные концентрации иттербия не изменяют его спектр поглощения.

На рис. 3 изображены спектры поглощения ионов эрбия для перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (1,5 мкм) при разных концентрациях ионов иттербия. Видно, что с

тура поглощения эрбия. Рассчитаны параметры Джадда–Офелта для ионов эрбия, показано изменение этих параметров от концентрации ионов иттербия.

Полученные данные необходимы для определения предельных концентраций ионов эрбия и иттербия в лазерном стекле, а также оптимизации их соотношения для наиболее эффективной работы микролазеров и планарных оптических усилителей света.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Snitzer E., Woodcock R.* Yb³⁺–Er³⁺ glass laser // *Appl. Phys. Lett.* 1965. V. 6. P. 45.
2. *Курков А.С., Наний О.В.* Erbium-doped fiber amplifiers // *Lightwave*. 2003. V. 20. № 3. С. 14–19.
3. *Desurvire E.* Erbium-doped fiber amplifiers. N. Y.: Wiley, 1994.
4. *Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П.* Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980.
5. *Lunter S.G., Fyodorov Yu K.* Development of erbium laser glasses // *Proc. of F. Simp. Light materials, Laser Technology material for Optic Telecomm.* 1994. V. 2. P. 327–333.
6. Schott Glass Technologies “IOG-1 laser glasses”.
7. Kigre Inc. “QX-type glass”.
8. *Georgiou E., Musset O., Boduquillon J-P., Denker B., Sverchkov S.E.* 50 mJ/30 ns FTIR Q-switched diode pumped Er:Yb-glass 1,54 μm laser // *Opt. Comm.* 2001. V. 198. P. 147–153.
9. *Ландсберг Г.С.* Оптика. М.: Наука, 1976. 567 с.
10. *Judd B.R.* Optical absorption intensities of rare earth ion // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. № 3. P. 750–761.
11. *Ofelt G.S.* Intensities of crystal spectra of rare earth ion // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. № 3. P. 511–520.