ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИТТЕРБИЯ НА ИНВЕРСИЮ НАСЕЛЕННОСТИ ЭРБИЯ В ФОСФАТНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СТЕКЛАХ

© 2007 г. **В. А. Асеев**[*]; **М. Н. Жукова**[*]; **А. С. Златов**[*]; **Н. В. Никоноров**[*], доктор физ.-мат. наук; **А. К. Пржевуский**[*], 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

Проведены измерения населенности метастабильного уровня эрбия в иттербий-эрбиевых фосфатных стеклах в зависимости от концентрации ионов иттербия и мощности лазерной накачки. Концентрация иттербия изменялась от 0 до предельного значения $52{,}4\times10^{20}$ см$^{-3}$. Установлено, что увеличение концентрации ионов иттербия приводит к росту инверсной населенности эрбия.

Коды OCIS: 140.3070, 140.3380, 140.3500.

Поступила в редакцию 02.04.2007.

Введение

В 1965 году Снитцером и Вудкоком впервые было получено индуцированное излучение ионов Er^{3+} в стекле на резонансном переходе $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, $\lambda = 1{,}5$ мкм [1]. С этого момента наблюдается повышенный интерес к стеклам, активированным эрбием. Это связано с тем, что основная волна генерации данного материала (1,55 мкм) является, во-первых, оптимальной для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи, во-вторых, лежит в безопасном для глаз диапазоне длин волн и поэтому очень перспективна для применения в офтальмологии, локации, для обработки материалов и т. д. [2].

Одним из основных недостатков эрбиевых стекол является крайне низкая эффективность возбуждения ионов Er^{3+} из-за относительно слабых полос поглощения [3]. Поэтому для решения этой проблемы в качестве сенсибилизатора добавляют ионы Yb^{3+}, которые имеют сильную полосу поглощения в области 0,9–1,02 мкм. В этом случае накопление энергии возбуждения на метастабильном уровне $Er(^4I_{13/2})$ осуществляется главным образом через канал сенсибилизации $Yb(^4F_{5/2}) \rightarrow \rightarrow Er(^4I_{11/2}) \rightarrow Er(^4I_{13/2})$. 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 уровнем $^4F_{5/2}$ иттербия [2].

Эффективность безызлучательного переноса энергии сильно зависит от концентрации ионов иттербия, а также от матрицы стекла [2, 3]. Типичные концентрации ионов иттербия, например, в коммерческих иттербий-эрбиевых лазерных фосфатных стеклах составляют $(19–21)\times10^{20}$ см$^{-3}$ [4–6]. Такие концентрации ионов иттербия позволяют осуществлять эффективную накачку и передачу возбуждения для концентраций ионов эрбия вплоть до 1×10^{20} см$^{-3}$ [3]. Дальнейшее увеличение концентрации ионов эрбия приводит к снижению эффективности безызлучательного переноса от иттербия к эрбию, что наряду с другими факторами, например ап-конверсией, концентрационным тушением, снижает эффективность лазера. Увеличение же концентрации иттербия позволит снизить пороги генерации, увеличить предельные концентрации ионов эрбия и улучшить генерационные свойства лазеров, работающих в режиме модулированной добротности [7]. Однако работы по созданию и исследованию спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик стекол с высокими (более 21×10^{20} см$^{-3}$) концентрациями ионов иттербия отсутствуют.

В настоящей работе были синтезированы стекла, активированные ионами эрбия и иттербия вплоть до предельных концентраций ($N_{Yb} = 52{,}4\times10^{20}$ см$^{-3}$).

Проведены измерения населенности метастабильного уровня эрбия в иттербий-эрбиевых фосфатных стеклах в зависимости от концентрации ионов иттербия и мощности лазерной накачки.

Объект исследования и эксперимент

В работе синтезированы эрбиевые метафосфатные стекла в системе $75P_2O_2$–$25RE_2O_3$ (мол.%), где $RE_2O_3 = La_2O_3$, Yb_2O_3, Er_2O_3. Стекла с переменным содержанием ионов иттербия были синтезированы в кварцевых тиглях при температурах 1450–1550 °C и отожжены при температурах 550–600 °C 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: $75P_2O_2$ – $-(24{,}75 - x)La_2O_3 - xYb_2O_3$, где $x = 0$, 5, 10, 15, 20, 24,75 (мол.%). Концентрация оксида эрбия составляла во всех случаях 0,25 мол.%. Таким образом, концентрация ионов иттербия изменялась от 0 до максимально возможной $N_{Yb} = 52{,}4\times10^{20}$ см$^{-3}$ за счет замещения ионов лантана при постоянной концентрации ионов эрбия ($N_{Er} = 0{,}29\times10^{20}$ см$^{-3}$) (см. таблицу). Таким образом, первое стекло в этом ряду представляло собой метафосфат лантана, а последнее – метафосфат иттербия.

Для измерения населенности метастабильного уровня Er^{3+} нами использовался метод, разработанный ранее в [8, 9]. Определение населенности метастабильного уровня N_2 осуществлялось по двум методикам. Первая основана на измерении изменения поглощения из основного состояния (ПОС) ($\Delta k_{ПОС}$) для сверхчувствительного перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ в спектральной области вблизи 520 нм и исходя из предложения, что $N_2 = \Delta N_1$ (ΔN_1 – обеднение основного уровня ${}^4I_{15/2}$), вторая – на измерении поглощения из возбужденного состояния (ПВС) ($\Delta k_{ПВС}$) для сверхчувствительного перехода ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ в спектральной области вблизи 478 нм. Изменение показателя поглощения рассчитывалось по формуле

Иттербиевый фосфатный ряд

№ образца	$N_{Er}\times10^{-20}$, см$^{-3}$	$N_{Yb}\times10^{-20}$, см$^{-3}$
0	0,29	0
1		10,5
2		20,9
3		31,4
4		41,7
5		52,4

$$k = \frac{1}{d}\ln\left(\frac{I_{\text{laser ON}}}{I_{\text{laser OFF}}}\right), \quad (1)$$

где d – толщина образца, $I_{\text{laser ON}}$ – зондирующий сигнал лампочки при лазерной накачке, $I_{\text{laser OFF}}$ – зондирующий сигнал лампочки без накачки.

Для вычисления инверсии населенности N_2/N_{Er} (или $\Delta N_1/N_{Er}$, так как в данном случае $N_2 = \Delta N_1$) при переходе ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ применялась следующая формула:

$$\frac{N_2}{N_{Er}} = \frac{\Delta N_1}{N_{Er}} = \frac{\Delta k_{ПОС}}{k_{0ПОС}}, \quad (2)$$

где ΔN_1 – обеднение основного уровня ${}^4I_{15/2}$ при накачке, $\Delta k_{ПОС}$ – изменение коэффициента поглощения при лазерной накачке в максимуме полосы ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, $k_{0ПОС}$ – максимальный коэффициент поглощения без накачки.

Формула для определения инверсии населенности N_2/N_{Er} при накачке ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ выглядит следующим образом:

$$\frac{N_2}{N_{Er}} = \frac{\int k_{ПВС}(\nu)d\nu}{\int \sigma_{ПВС}(\nu)d\nu}, \quad (3)$$

где $\int k_{ПВС}(\nu)d\nu$ – интегральный коэффициент наведенного поглощения полосы ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$, $\int \sigma_{ПВС}(\nu)d\nu$ – интегральное сечение наведенного поглощения этого перехода.

При определении величины $\int k_{ПВС}(\nu)d\nu$ необходимо было изменение показателя поглощения (k), рассчитываемого по формуле (1), разделить на концентрацию иона активатора Er^{3+}.

Величина интегрального сечения наведенного поглощения, $\int \sigma_{ПВС}(\nu)d\nu$, определялась с помощью теории Джадда. Для этого по определенным ранее параметрам Джадда [10] рассчитывается сила линии возбужденного поглощения как

$$S_{ПВС}\left({}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}\right) = \Omega_2 V^{(2)} + \Omega_4 V^{(4)} + \Omega_6 V^{(6)}, \quad (4)$$

где Ω_2, Ω_4, Ω_6 – параметры Джадда; $V^{(2)}$, $V^{(4)}$, $V^{(6)}$ – приведенные множители.

Полученное значение силы линии подставляется в соотношение, по которому и определяется интегральное сечение полосы возбужденного поглощения ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$

$$\int \sigma_{ПВС}(\nu)d\nu = \frac{S_{ПВС}\left({}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}\right)}{\left(3hc/8\pi^3e^2\right)\left((2J+1)/\tilde{\nu}_{ПВС}\right)\left(9n/(n^2+2)^2\right)}, \quad (5)$$

где $\tilde{\nu}_{ПВС}$ – максимум полосы поглощения из возбужденного состояния, $h = 6{,}6238\times10^{-27}$ эрг с,

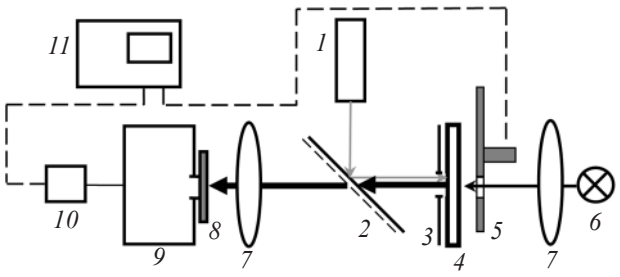


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения спектров поглощения из основного и возбужденного состояний. *1* – полупроводниковый лазер (LDD-10), *2* – светоделительная пластинка, *3* – диафрагма, *4* – объемный образец, *5* – модулятор, *6* – лампа накаливания ($\lambda_{зонд}$ = 1,4–1,7 нм), *7* – положительная линза, *8* – светофильтр, *9* – монохроматор, *10* – ФЭУ, *11* – синхронный усилитель.

$e = 4{,}8022\times10^{-10}$ эрг, $c = 2{,}998\times10^{10}$ см/с, n – показатель преломления исследуемого образца.

Измерения изменения поглощения из основного $\Delta k_{ПОС}$ и возбужденного $\Delta k_{ПВС}$ состояний проводились на установке, показанной на рис. 1. Для накачки образца *4* использовалось лазерное излучение от полупроводникового лазера *1* (LDD-10 ЗАО "Полупроводниковые приборы") непрерывного действия с максимальной мощностью 1 Вт. Накачка осуществлялась на длине волны 980 нм (температура лазера 18 °C). Мощность лазерного излучения изменялась от 50 до 590 мВт. В качестве зондирующего использовалось излучение от лампы *6*, которое, проходя через монохроматор *9* (Spectra Pro 500i), регистрировалось ФЭУ *10*. Далее сигнал передавался на синхронный усилитель (модель SR850 DSP) *11* и обрабатывался на компьютере. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны спектры ПОС и ПВС для разных мощностей накачки.

При увеличении мощности накачки интенсивности полос поглощения с основного и возбужденного состояний возрастают. То есть происходит расселение основного уровня и заселение метастабильного. Максимальные значения этих изменений и сечения полос использовались для получения значений населенности.

На рис. 3 представлены зависимости относительной населенности на метастабильном уровне (N_2/N_{Er}) для переходов $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (ПОС) и $^4I_{13/2} \rightarrow$ $\rightarrow {}^4G_{9/2}$ (ПВС) от мощности лазерного излучения. Из рисунка видно, что у исследованных стекол при больших мощностях накачки (590 мВт) населенности метастабильного уровня при переходах с основного и возбужденного состояний различаются на 13%. Таким образом, основной уровень обедняется сильнее, чем заселяется метастабильный ($\Delta N_1 > N_2$). Этот эффект объясняется тем, что при больших накачках возможен процесс заселения верхних состояний за счет ап-конверсии [11]. С верхних состояний возможны как безызлучательный переход на метастабильный уровень $^4I_{13/2}$, так и прямой радиационный на основной уровень, сопровождающийся зеленой люминесценцией [8]. Мы считаем определение населенности метастабильного уровня N_2 через ПВС более корректным, потому что осуществляется ее прямое измерение.

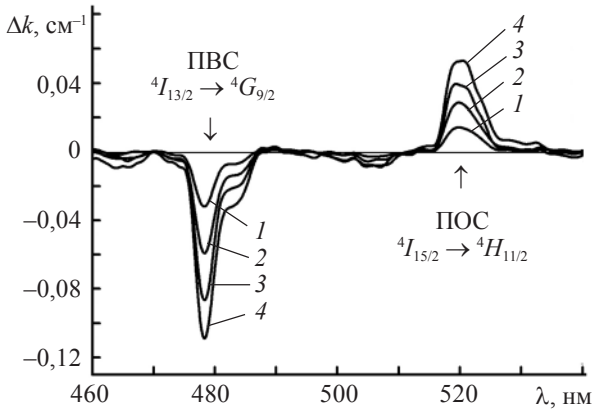


Рис. 2. Спектры полос ПОС и ПВС для разных мощностей накачки. *1* – 50, *2* – 110, *3* – 220, *4* – 590 мВт (для образца № 1. $N_{Er} = 0{,}29\times10^{20}$ см$^{-3}$, $N_{Yb} = 10{,}5\times10^{20}$ см$^{-3}$.

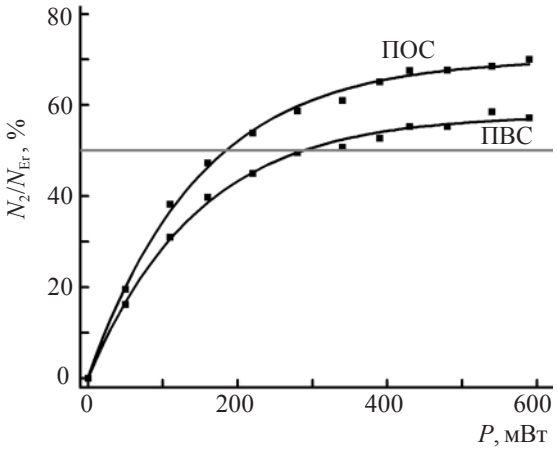


Рис. 3. Зависимости инверсной населенности (N_2/N_{Er}) при переходах $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (ПОС) и $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ (ПВС) от мощности лазерного излучения для иттербий-эрбиевого фосфатного стекла (образец № 1). $N_{Yb} = 10{,}5\times10^{20}$ см$^{-3}$, $N_{Er} = 0{,}29\times10^{20}$ см$^{-3}$.

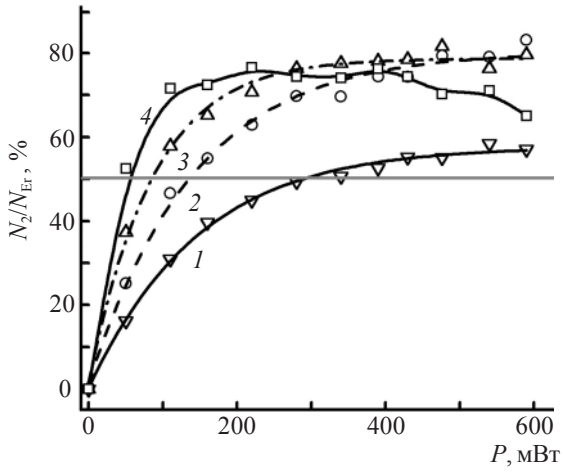


Рис. 4. Влияние мощности накачки на инверсную населенность метастабильного уровня ионов эрбия. $N_{Er} = 0{,}29\times10^{20}$ см$^{-3}$. *1* – 10,5, *2* – 20,9, *3* – 31,4, *4* – 54,2×010^{20} см$^{-3}$.

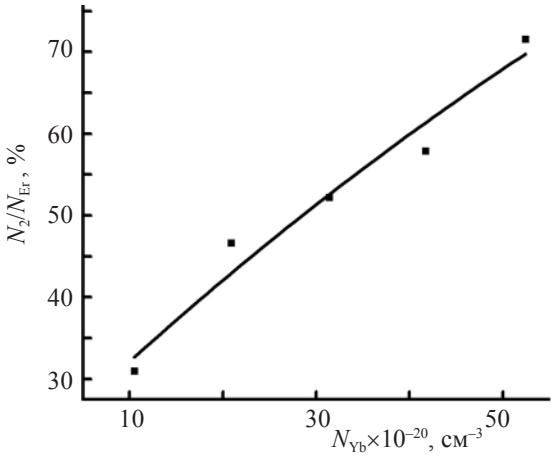


Рис. 5. Зависимость инверсной населенности (N_2/N_{Er}) при переходах $^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ (ПОС) и $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4G_{9/2}$ (ПВС) от концентрации иттербия при постоянной мощности лазерного излучения $P = 110$ мВт. $N_{Er} = 0{,}29\times10^{20}$ см$^{-3}$.

В наших дальнейших экспериментах для определения N_2 мы использовали методику измерения ПВС.

Далее были исследованы зависимости инверсной населенности метастабильного уровня $^4I_{13/2}$ в зависимости от концентрации ионов иттербия при разных мощностях накачки (рис. 4). Видно, что с увеличением концентрации иттербия одинаковая инверсия населенности достигается при меньших значениях мощности накачки, так как при этом увеличивается крутизна кривых.

Для всех концентраций, кроме предельной ($52{,}4\times10^{20}$ см$^{-3}$), с увеличением мощности накачки инверсия населенности метастабильного уровня растет, а затем выходит на насыщение. Для метафосфата иттербия, активированного эрбием, при мощностях выше 400 мВт происходит уменьшение населенности. Это может быть связанно с нагревом образца при больших мощностях накачки, поскольку накачка поглощается в малом объеме (размер накачиваемой области ∅0,4×0,3 мм). С увеличением мощности накачки происходит нагрев образца из-за роста безызлучательных потерь, что в свою очередь приводит к изменению энергетических зазоров ионов эрбия и иттербия [12], изменению эффективности прямого переноса возбуждения от иттербия к эрбию, а также к увеличению вероятности обратного переноса от эрбия к иттербию. Кроме того, уменьшение населенности на метастабильном уровне можно связывать с процессом ап-конверсии, который нелинейно зависит от мощности излучения [11]. Однако определение вклада этого механизма требует дальнейших исследований.

Увеличение концентрации ионов Yb от типичной концентрации иттербия для коммерческих лазерных стекол $\approx 20{,}9\times10^{20}$ см$^{-3}$ до $52{,}4\times10^{20}$ см$^{-3}$ приводит к возрастанию инверсной населенности на 47–72% при одной и той же мощности накачки, характерной для микролазеров, ≈ 110 мВт (рис. 5)

Это можно объяснить тем, что с ростом концентрации ионов иттербия уменьшается расстояние между ионами иттербия и эрбия, что в свою очередь увеличивает вероятность безызлучательной передачи возбуждения с донора (иттербия) на акцептор (эрбий) и следовательно, эффективность накачки. Кроме того, высокая концентрация иттербия за счет более высоких коэффициентов поглощения (у метафосфата иттербия он составляет 47,5 см$^{-1}$ на длине волны 975 нм) приводит к увеличению доли поглощаемой энергии накачки в единице объема.

Выводы

В настоящей работе были синтезированы стекла, активированные ионами эрбия и иттербия вплоть до предельных концентраций иттербия ($N_{Yb} = 52{,}4\times10^{20}$ см$^{-3}$). Проведены прямые измерения населенности метастабильного уровня эрбия ($^4I_{13/2}$) в иттербий-эрбиевых фосфатных стеклах в зависимости от концентрации ионов иттербия (0–24,75 мол.%) и мощности лазерной накачки (50–590 мВт). Увеличение концентрации ионов Yb^{3+} в фосфатном стекле приводит к повышению населенности метастабильного уровня, что связано с двумя факторами: увеличением вероятности безызлучательной передачи возбуждения с иттербия на эрбий и высоким коэффициентом поглощения накачки иттербием. Вследствие этого даже при малых накачках у высококонцентрированных иттербиевых стекол инверсная населенность выше, чем у мало-

концентрированных стекол. Таким образом, использование иттербий-эрбиевых стекол с высокими концентрациями иттербия позволяет снизить пороги генерации, поднять эффективность работы лазеров и уменьшить их габариты.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы" по лоту 4 (мероприятие 1.3 Программы), шифр 2007-3-1.3-24-01-177, государственный контракт № 02.513.11.3100, а также в рамках реализации в СПбГУ ИТМО инновационной образовательной программы "Инновационная система подготовки специалистов нового поколения в области информационных и оптических технологий".

ЛИТЕРАТУРА

1. *Snitzer E., Woodcock R.* Yb^{3+}–Er^{3+} glass laser // Appl. Phys. Lett. 1965. V. 6. P. 45.

2. *Desurvire E.* Erbium-doped fiber amplifiers. N. Y.: Wiley, 1994.

3. *Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П.* Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1980. 352 с.

4. *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.

5. Schott Glass Technologies "IOG-1 laser glasses".

6. Kigre Inc. "QX-type glass".

7. *Georgiou E., Musset O., Boduqillon 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.

8. *Nikonorov N.V., Przhevutskii A.K., Chukharev A.V.* Characterization of non-linear upconversion quenching in Er-doped glasses modeling and experiment // J. of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 324. P. 92–108.

9. *Асеев В.А., Никоноров Н.В., Пржевуский А.К., Чухарев А.В., Рохмин А.С.* Измерение спектров усиления/потерь в высококонцентрированных лазерных стеклах, активированных иттербий-эрбием // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 11. С. 18–22.

10. *Judd B.R.* Optical absorption intensities of rare earth ion // Phys. Rev. 1962. V. 127. № 3. P. 750–761.

11. *Nikonorov N.V., Przhevuskii A.K., Chukharev A.V.* Characterization of non-linear upconversion quenching in Er-doped glasses: modeling and experiment // J. of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 324. P. 92–108.

12. *Nikonorov N., Przhevuskii A., Lunter S.* Effect of heating on spectral characteristics of Er-doped laser glasses // Proc. SPIE. 1999. V. 3622. P. 144–152.