

05;06;07;12

Исследование преобразования ИК излучения в видимый диапазон спектра в стекле ZBLAN с трехкомпонентным легированием редкоземельными элементами

© И.А. Гришин, В.А. Гурьев, В.Л. Мартьянов, А.П. Савикин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступило в Редакцию 29 октября 1996 г.

Результаты представляемых экспериментов позволяют сделать вывод о принципиальной возможности создания новых лазерных систем и элементов оптоволоконных линий связи на базе изучаемых сред, обладающих новыми спектроскопическими характеристиками. Эффект, рассматриваемый в данной работе, а именно: увеличение эффективности люминесценции с повышением частоты при трехэлементном легировании, — является оригинальным и не имеет аналогов.

1. Введение

Одним из способов преобразования инфракрасного излучения в видимый диапазон является сенсibilизированная люминесценция с каскадной накачкой высокорасположенных уровней трехвалентных ионов редкоземельных элементов во фторидных кристаллах и стеклах [1]. В проведенных ранее экспериментах [2] авторами были найдены оптимальные концентрации донор-акцепторной пары ионов $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ для эффективного преобразования инфракрасного излучения полупроводникового лазера ($\lambda_p = 975 \text{ нм}$) в зеленое излучение с $\lambda_{lum} = 515\text{--}555 \text{ нм}$.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию люминесценции с повышением частоты в синтетическом фторцирконатном стекле ZBLAN [3], легированном сочетаниями $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$ (см. таблицу).

	Zr F ₄	Ba F ₂	Al F ₃	Yb F ₃	Er F ₃	Ho F ₃	Na F
1	52	20	4	3	1	—	20
2	52	20	4	3	—	1	20
3	51.75	20	4	3	1	0.25	20
4	51.5	20	4	3	1	0.5	20
5	51	20	4	3	1	1	20

2. Эксперимент

Для исследования люминесценции с повышением частоты была использована спектро регистрирующая установка на базе дифракционного спектрографа ДФС-12 (разрешение > 0.1 нм) с фотоумножителем ФЭУ-79. Обработка сигнала ФЭУ, перестройка диапазона спектра и питание лазера накачки осуществлялись модулями в кейте КАМАК, связанном с РС АТ-286 контроллером GeoSoft СС.

Оптическое возбуждение образцов стекла осуществлялось, как и в [2], излучением непрерывного полупроводникового лазера на квантово-размерных структурах на основе соединений InGaAs–GaAs с $\lambda_p = 975$ нм, мощность до 700 мВт. Излучение накачки коллимировалось в образцы стекла микрообъективами для однозначной воспроизводимости возбуждаемых объемов.

В экспериментах были исследованы образцы стекла ZBLAN толщиной 2 мм с различным содержанием ионов Ho³⁺, состав которых в молярных процентах приведен в таблице.

Характерные спектры люминесценции образцов с двойной лигатурой Er+Yb(N 1) и Ho+Yb(N 2) приведены на рис. 1, с тройной — на рис. 2.

3. Обсуждение

Диаграмма энергетических уровней рассматриваемой системы ионов представлена на рис. 3. При исследовании процессов, приводящих к повышению эффективности преобразования ИК \rightarrow "зелень" в паре Yb³⁺+Er³⁺ [2], мы выделили два основных: увеличение

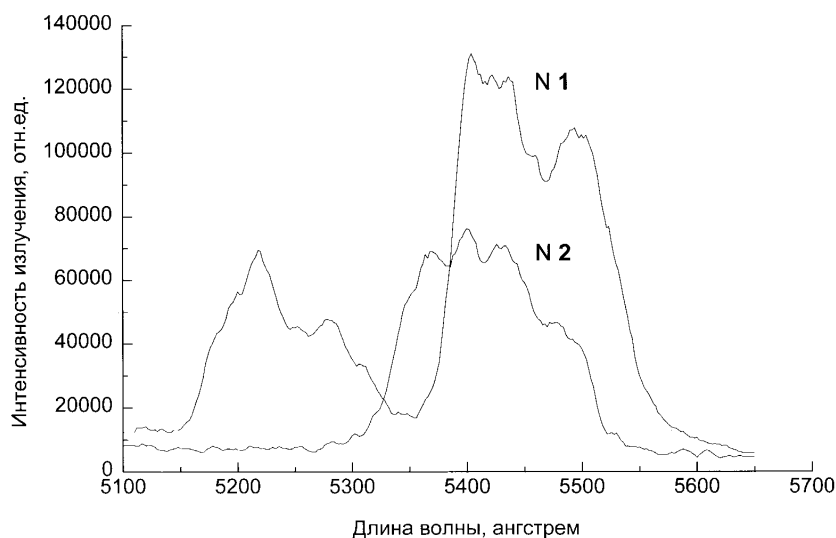


Рис. 1. Спектр люминесценции с повышением частоты в двойных составах: $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$: ZBLAN (N1) и $\text{Ho}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$: ZBLAN (N2).

скорости накачки верхнего уровня рабочего перехода ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ в Er и эффективное опустошение нижележащего метастабильного уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ (время жизни $\tau_R \simeq 7.8$ мс для излучательного перехода в основное состояние на длине волны $\lambda_{lum} \sim 1.55$ мкм).

Опустошение уровня эрбия ${}^4\text{I}_{13/2}$ можно осуществить введением в образец дополнительного типа легирующих редкоземельных ионов, энергетические уровни которого лежат ниже ${}^4\text{I}_{13/2}$ и на которые возможна перекачка энергии возбуждения путем диполь-дипольного взаимодействия или фононной релаксации, например, Tb^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Pr^{3+} . Каналы люминесценции в большинстве таких тройных составов лежат в ближнем и среднем ИК диапазонах. Подобные схемы возбуждения используют для повышения эффективности накачки ряда кристаллических ИК лазеров (см., например, [5]).

Наши эксперименты для Tb^{3+} показали, что вышележащие уровни этого иона также взаимодействуют с эрбием, отбирая у него

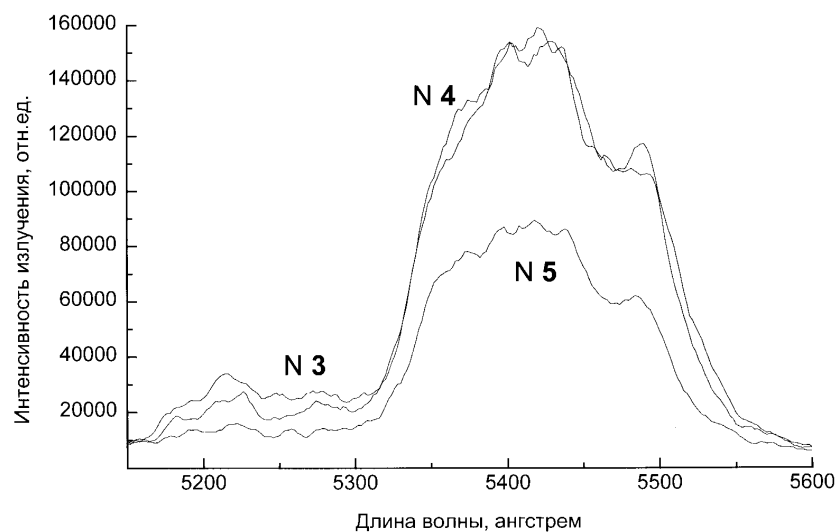


Рис. 2. Спектр люминесценции в тройных составах: $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$: ZBLAN (нумерация согласно таблице).

часть энергии, при этом эффективность зеленой люминесценции значительно понижается. Для случая же Ho^{3+} мы обнаружили, что эффективность зеленой люминесценции повышается (интегральная интенсивность увеличилась в 1.72 раза в диапазоне $\lambda = 530\text{--}555\text{ нм}$ для образцов N3 и 4 по сравнению с N1), так как, во-первых, низколежащий уровень этого иона $^5\text{I}_7$ способен эффективно опустошать вышележащий уровень эрбия $^4\text{I}_{13/2}$ путем диполь-дипольного взаимодействия с участием фононов матрицы стекла (энергетический зазор $\Delta E \approx 1500\text{ см}^{-1}$ при средней энергии фонона в ZBLAN около 575 см^{-1} [2]), вследствие чего ионы эрбия, передав энергию ионам гольмия, возвращаются в основное состояние и вновь участвуют в процессе накачки. Это подтверждается снижением интенсивности ИК излучения в области 1.55 мкм при увеличении концентрации ионов гольмия (рис. 4).

Во-вторых, как видно из спектров люминесценции, высоколежащие уровни Ho^{3+} — $^5\text{F}_3$ и перекрывающиеся $^5\text{F}_4$ и $^5\text{S}_2$ принимают

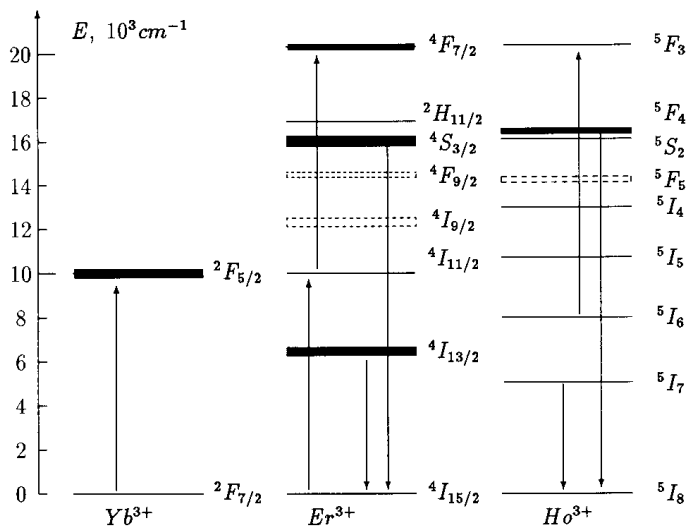


Рис. 3. Диаграмма энергетических уровней $\text{Er}^{3+} + \text{Yb}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$ (стрелками обозначены переходы возбуждения и люминесценции с повышением частоты).

участие в сенсibilизированной люминесценции [4] в диапазоне $\lambda_{lum} = 535\text{--}550\text{ нм}$. Ввиду малого энергетического зазора между верхними излучательными уровнями гольмия $^5\text{S}_2$ и эрбия $^4\text{S}_{3/2}$ возможен процесс безызлучательного переноса энергии к эрбию, который должен понизить интенсивность свечения гольмия около 537 нм, чего не наблюдается в эксперименте. Возможно, это объясняется большей скоростью излучательного перехода гольмия $^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ($\lambda_{lum} \simeq 537\text{ нм}$) по сравнению с межионным переносом энергии. К тому же этот спектральный диапазон попадает в минимум поглощения эрбия и не испытывает тушения.

Зафиксирован также и процесс передачи энергии с уровня $^2\text{H}_{11/2}$ эрбия к гольмию, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности коротковолновой части излучения на 530 нм (переход $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) (см. рис. 1 и 2). В этом случае скорость межионного переноса энергии очевидно выше, чем излучательная релаксация уровня эрбия $^2\text{H}_{11/2}$.

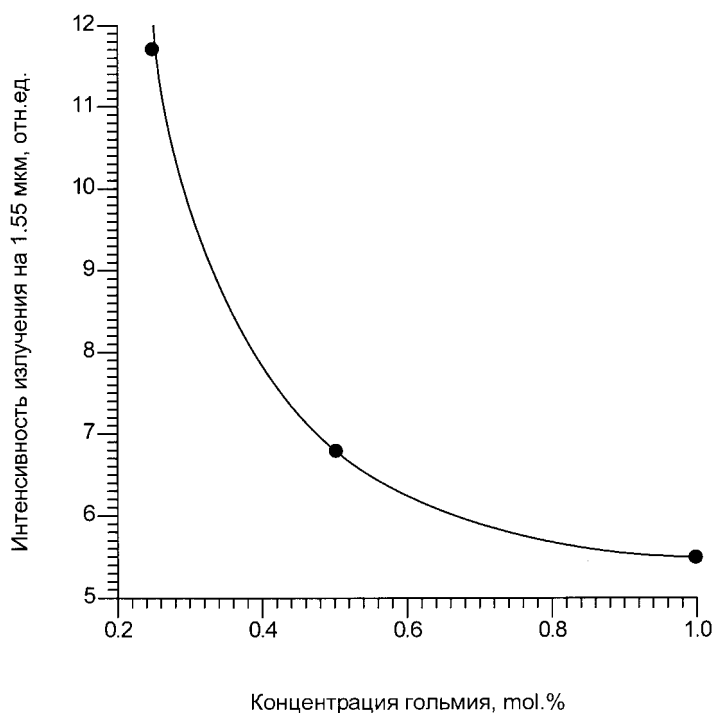


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции состава Er+Yb+Ho:ZBLAN на 1.55 мкм от концентрации гольмия.

4. Заключение

Как отмечалось в [1,2], люминесценция с преобразованием частоты в легированных фторцирконатных стеклах ZBLAN перспективна для разработки волоконных усилителей и лазеров видимого, ближних ИК и УФ диапазонов с накачкой высокоэффективными полупроводниковыми ИК лазерами. Исследованные в настоящей работе эффекты управления спектром люминесценции и повышения эффективности преобразования путем внедрения дополнительных легирующих примесей могут расширить функциональные возможности создаваемых устройств, улучшить их характеристики.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о лучших люминесцентных характеристиках тройного состава $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$ по сравнению с двойными составами $\text{Yb}^{3+} + \text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+} + \text{Ho}^{3+}$. Увеличилась 1.72 раза интегральная по спектру интенсивность излучения, спектр люминесценции стал более гладким и сконцентрировался в области 535–555 нм. Планируемое исследование спектральной зависимости времени затухания люминесценции позволит провести количественные оценки вероятностей передачи энергии и более детально объяснить наблюдаемые явления.

Авторы благодарят проф. А.А. Андронova за обсуждения и Н.Б. Звонкова за предоставление полупроводникового лазера и сотрудничество.

Работа по исследованию процессов передачи энергии в легированных редкоземельными элементами фторцирконатных стеклах поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант N 96-02-16996а).

Список литературы

- [1] *Озель Ф.Е.* // ТИИЭР 1973. № 6. С. 87–124.
- [2] *Grishin I.A., Guryev V.A., Savikin A.P., Zvonkov N.B.* // Opt. Fiber Tech. 1995. V. 1. N 4. P. 331–334.
- [3] *Гришин И.А., Девятых Г.Г., Дианов Е.М. и др.* // Квант. электр. 1987. Т. 14. № 2. С. 377.
- [4] *Tanimura K., Shinn M.D., Sibley W.A., Drexhage M.G., Brown R.N.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 2429.
- [5] *Fan T.Y., Byer R.L.* // IEEE J. of Quant. Electr. 1988. V. 24. N 6. P. 895.