

05:06:07;12

## Увеличение выхода люминесценции ионов $\text{Er}^{3+}$ на $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ в стекле ZBLAN с дополнительным легированием $\text{Eu}^{3+}$ и $\text{Tb}^{3+}$ при накачке в области $\lambda = 0.975 \mu\text{m}$

© А.А. Андронов, И.А. Гришин, В.А. Гурьев,  
В.В. Ореховский, А.П. Савикин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Поступило в Редакцию 14 ноября 1997 г.

Удалось во фторцирконатных стеклах увеличить выход люминесценции на рабочем переходе  ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  путем дополнительного легирования ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  более чем в десять раз.

Для волоконных усилителей света диапазона длин волн  $1.5 \mu\text{m}$  (переход  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ ) предпочтительными являются фторцирконатные стекла ZBLAN. В этих стеклах и величина и ширина полосы усиления оказываются больше, чем в других стеклах [1].

Это связано с малой вероятностью безызлучательной релаксации возбужденного уровня  ${}^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , вызванной малой величиной энергии фононов стекла ZBLAN ( $E_0 \cong 575 \text{cm}^{-1}$ ) и большим отношением величины энергетического зазора рабочего перехода ( $\Delta E \cong 6589 \text{cm}^{-1}$ ) к энергии фононов.

С другой стороны, по той же причине замедлена безызлучательная релаксация с накачиваемого уровня  ${}^4I_{11/2}$  на уровень  ${}^4I_{13/2}$ .

Одним из возможных путей повышения населенности накачиваемого уровня  ${}^4I_{11/2}$  в ZBLANe с большим временем жизни на рабочем уровне  ${}^4I_{13/2}$  могло бы быть дополнительное легирование ZBLAN с  $\text{Er}^{3+}$  другими редкоземельными элементами (РЗЭ).

Известно [2], что многокомпонентное легирование стекол РЗЭ может приводить к разнообразным кооперативным явлениям с участием различных ионов, что дает дополнительные каналы релаксации в системе уровней  $\text{Er}^{3+}$ . Ранее нами исследовались такие кооперативные явления при исследовании люминесценции с повышением частоты (ЛПЧ) в

многокомпонентно-легированных РЗЭ стеклах ZBLAN [3]. В настоящей работе мы исследуем влияние многокомпонентного легирования на люминесценцию на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  при накачке диодами на длине волны  $\lambda = 0.975 \mu\text{m}$ . Оказалось, в частности, что введение в ZBLAN дополнительно ионов  $\text{Eu}^{3+}$  или  $\text{Tb}^{3+}$  приводит к значительному увеличению люминесценции на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  при той же степени легирования  $\text{Er}^{3+}$ . По-видимому, это повышение связано с кооперативными явлениями в системе РЗЭ, хотя детали этих явлений еще предстоит выяснить.

В эксперименте проводились измерения интенсивностей люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  на переходах  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , а также измерялось время затухания люминесценции при импульсном возбуждении.

Образцы изготовлялись одинаковой толщины ( $L \cong 2 \text{mm}$ ) и отличались составом и концентрацией РЗЭ.

Увеличение концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  (при однокомпонентном легировании) от 1 до 6 mol.% сопровождалось увеличением интенсивности люминесценции в обеих полосах. Примем интенсивность люминесценции на  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  за  $I_1$ , а интенсивность люминесценции на  $\lambda = 0.98 \mu\text{m}$  за  $I_2$ . Отношение  $K = I_1/I_2 \cong 0.3$ . Время затухания люминесценции на  $\lambda = 0.98 \mu\text{m}$  ( $\tau_2$ ) уменьшалось с 6 до 5 ms, а в области  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  ( $\tau_1$ ) с 10 до 9 ms (см. таблицу).

Добавка 3 mol.%  $\text{Yb}^{3+}$ , являющегося донором, привела к увеличению интенсивности длинноволновой полосы люминесценции примерно до такой же величины, как и при 6%-м легировании. Но большая часть энергии накачки переизлучалась в коротковолновой полосе.

В образце состава 1%  $\text{Er}^{3+}$  + 1%  $\text{Eu}^{3+}$  длинноволновая полоса люминесценции по интенсивности стала преобладать над коротковолновой:  $K = 1.2$ .

Наилучшие результаты были получены в трехкомпонентной системе состава 1%  $\text{Er}^{3+}$  + 3%  $\text{Yb}^{3+}$  + 0.5%  $\text{Tb}^{3+}$ . Отношение  $K = 3$ . Время затухания излучения на длине волны  $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$  уменьшилось до величины  $\tau_1 = 4 \text{ms}$ . Резко сократилось время затухания на  $\lambda = 0.98 \mu\text{m}$  —  $\tau_2 = 0.6 \text{ms}$  (рис. 1, а и 2, а).

Согласно диаграмме энергетических уровней (рис. 1), состояния, находясь в которых ионы  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  могут участвовать в межионных взаимодействиях, имеют меньшую величину энергии, чем ион  $\text{Er}^{3+}$  в

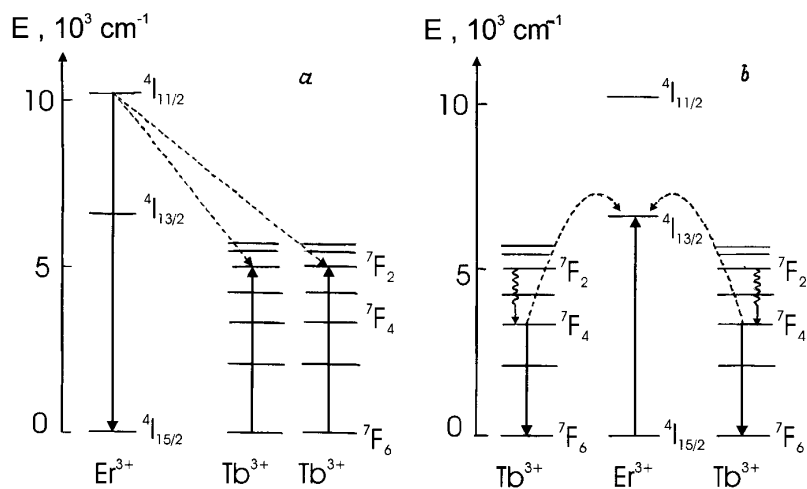


Рис. 1. *a* — кроссрелаксация иона  $Er^{3+}$  с участием ионов  $Tb^{3+}$ ; *b* — кооперативное заселение уровня  $4I_{13/2}$  иона  $Er^{3+}$ .

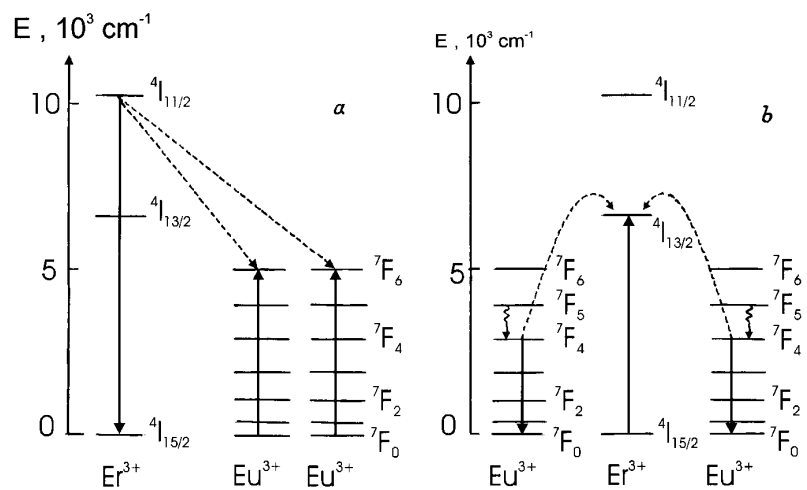


Рис. 2. *a* — кроссрелаксация иона  $Er^{3+}$  с участием ионов  $Eu^{3+}$ ; *b* — кооперативное заселение уровня  $4I_{13/2}$  иона  $Er^{3+}$ .

№	Образец	$I_1$ , а. у.	$K$	$\tau_1$ , ms	$\tau_2$ , ms
1	1% Er <sup>3+</sup>	5	0.16	10.0	6.0
2	6% Er <sup>3+</sup>	20	0.3	9.0	5.0
3	1% Er <sup>3+</sup> + 3% Yb <sup>3+</sup>	20	0.08	7.5	1.8
4	1% Er <sup>3+</sup> + 1% Eu <sup>3+</sup>	26	1.2	2.0	~ 0.3
5	1% Er <sup>3+</sup> + 3% Yb <sup>3+</sup> + 0.5% Tb <sup>3+</sup>	100	3.0	4.0	0.6

состоянии  $^4I_{13/2}$ . Поэтому заселение данного состояния по донор-акцепторной схеме происходить не может.

Не исключена возможность накопления ионов на метастабильном уровне  $^5D_4$  за счет кооперативной накачки. Распад данного состояния с участием ионов Er<sup>3+</sup> будет приводить к заселению состояния  $^4I_{11/2}$ , что сопровождалось бы увеличением времени жизни ионов Er<sup>3+</sup> на этом уровне.

В нашем эксперименте наблюдалось резкое сокращение времени затухания и уменьшение интенсивности люминесценции коротковолновой полосы Er<sup>3+</sup> в образцах № 4 и 5 при добавлении как ионов Tb<sup>3+</sup>, так и ионов Eu<sup>3+</sup>. Это свидетельствует о том, что вышеуказанный механизм не имеет места. Скорее всего, происходит кроссрелаксация ионов Er<sup>3+</sup> из состояния  $^4I_{11/2}$  с переводом в возбужденные состояния  $^7F_2$  и  $^7F_6$  ионов Tb<sup>3+</sup> или Eu<sup>3+</sup> соответственно (рис. 1, *a* и 2, *a*). Небольшая величина энергетических зазоров, не превышающая  $1000\text{ cm}^{-1}$  между ниже расположенными уровнями этих ионов, обеспечивает внутри-ионные переходы с участием одного, двух фононов матрицы на уровни  $^7F_4$  и  $^7F_5$ .

Последующее суммирование энергии двух ионов, находящихся в этих состояниях, может приводить к кооперативному возбуждению одного иона Er<sup>3+</sup> на уровень  $^4I_{13/2}$  (рис. 1, *b* и 2, *b*).

Резонансные соотношения лучше выполняются для уровней  $^4I_{13/2}$  иона Er<sup>3+</sup> и уровня  $^7F_4$  иона Tb<sup>3+</sup>, что, возможно, и определяет больший выход люминесценции на  $\lambda = 1.54\ \mu\text{m}$  в образце состава 1% Er<sup>3+</sup> + 3% Yb<sup>3+</sup> + 0.5% Tb<sup>3+</sup>.

Авторы благодарят 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] *Miyajima Y., Komukai T., Sugawa T., Yamamoto T.* // Opt. Fiber Tech. 1994. V. 1. N 1. P. 35-47.
- [2] *Озель Ф.Е.* // ТИИЭР. 1973. № 6. С. 87-124.
- [3] *Гришин И.А., Гурьев В.А., Мартянов В.Л., Савикин А.П.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 2. С. 51-57.