

О кинетике безызлучательного переноса энергии в фосфатных Yb–Er-стеклах, возбуждаемых диодным лазером

Ю.П.Рудницкий*, Л.В.Шачкин*, И.Д.Залевский**

Экспериментально исследована зависимость люминесценции фосфатного Yb–Er-стекла, возбуждаемого излучением диодного лазера, от плотности поглощенной образцом энергии и интенсивности излучения накачки. Обнаружено скачкообразное изменение частоты расщепления уровня $Yb^{3+} (^2F_{5/2})$ после выключения источника накачки. На основе имеющихся в настоящее время представлений о кинетике безызлучательного переноса энергии в стеклах и кристаллах предложено качественное объяснение эффекта.

Ключевые слова: безызлучательный перенос энергии, фосфатные стекла, полупроводниковая накачка.

1. Введение

Повышенный интерес к кристаллам и стеклам, активированным трехвалентными ионами эрбия для создания лазеров с длиной волны излучения около 1.5 мкм, обусловлен, во-первых, тем, что такая длина волны является оптимальной для передачи информации по волоконно-оптическим линиям связи и, во-вторых, тем, что электромагнитное излучение с $\lambda \approx 1.5$ мкм наиболее опасно для зрения (порог повреждения 0.8 Дж/см²) и поэтому очень перспективно для применения в офтальмологии, локации, для обработки материалов и т. д.

Известно [1]*, что накопление энергии возбуждения на верхнем лазерном уровне Er ($^4I_{11/2}$) осуществляется главным образом через канал сенсбилизации $Yb \rightarrow Er (^4I_{11/2}) \rightarrow Er (^4I_{13/2})$: при оптической накачке стекол возбуждаются ионы Yb^{3+} , а затем происходит безызлучательная передача энергии ионам Er^{3+} на уровень $^4I_{11/2}$, который является резонансным с метастабильным уровнем $^2F_{5/2}$ иттербия. По этой причине энергетические характеристики иттербий-эрбиевых лазеров определяются в основном эффективностью безызлучательного переноса возбуждения (БПВ) в паре ионов $Yb^{3+} \rightarrow Er^{3+}$.

Поскольку генерация в эрбиевых лазерах проходит по трехуровневой схеме, то для создания инверсной населенности в активном элементе (АЭ) необходимо обеспечить высокий уровень возбуждения верхнего лазерного уровня. Основная проблема, возникающая при попытках повышения эффективности Yb–Er-лазеров, заключается

в том, что в Yb–Er-стеклах при высокой энергии накачки доноров интенсивно развиваются активные паразитные процессы: кумуляция энергии возбуждения, обратный перенос энергии, поглощение энергии накачки на неактивных переходах, нелинейное тушение и др. Все эти процессы препятствуют эффективному заселению верхнего лазерного уровня Er ($^4I_{13/2}$).

Вероятность передачи энергии по каналу $Yb (^2F_{5/2}) \rightarrow Er (^4I_{11/2})$ пропорциональна произведению $[N_{Yb}][N_{Er}]$. Эффективная передача энергии с квантовым выходом люминесценции $\eta_q > 0.9$ при концентрациях эрбия $\sim 10^{19}$ см⁻³ достигается при высоких концентрациях Yb (более 2×10^{21} см⁻³). Следует отметить, что при высоких энергиях возбуждения по мере накопления ионов Er^{3+} в метастабильном состоянии во время действия импульса накачки эффективность БПВ существенно падает. Спектрально-люминесцентные характеристики стекла и их изменение в этих условиях дают информацию о вышеупомянутых процессах и позволяют оценить влияние последних на эффективность работы лазера.

2. Эксперимент

Активные элементы для Yb–Er-лазера были изготовлены из фосфатного Ba–Li–Al-стекла, в котором весовое содержание Yb_2O_3 и Er_2O_3 составляет 17 и 0.13% соответственно. АЭ имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами $2.5 \times 2.5 \times 20$ мм. Оптическая схема эксперимента показана на рис.1. Накачка на длину волны 957 нм осуществлялась с помощью диодных лазеров, скомпонованных в виде линейки l длиной 1 см, установленной вертикально. Импульсная мощность такой линейки при длительностях импульса $\tau_p \leq 400$ мкс не превышала 45 Вт.

С помощью цилиндрических линз 2 и короткофокусного объектива 3 излучение диодных лазеров фокусировалось на АЭ 4, расположенный в плоскости изображения линейки l , в форме узкой вертикальной полоски с характерными размерами $\sim 0.4 \times 3.5$ мм. Распределение интенсивности излучения в этой полоске представлено на рис.2. Излучение накачки было сформировано таким

*В монографии [1] приведены достаточно полные данные об Yb–Er-стеклах. В дальнейших работах уточняются положения энергетических уровней, описываются более совершенные технологии синтеза стекла и т. д. Однако эти работы принципиально не меняют основных результатов, приводимых в [1].

*ГНЦ РФ – Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Россия, 142190 Троицк, Московская обл.

**ФГУП «НИИ "Полус" им. М.Ф.Стельмаха», Россия, 117342 Москва, ул. Введенского, 3

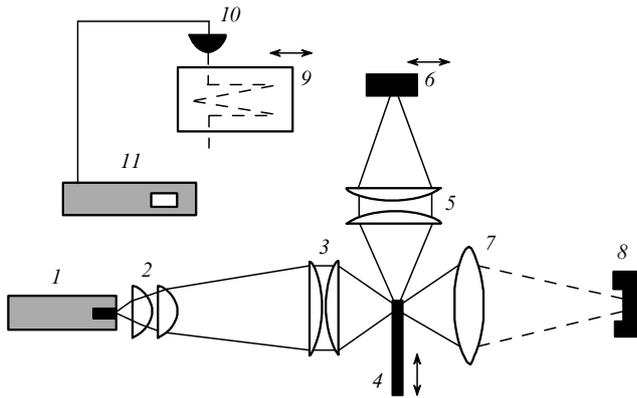


Рис.1. Оптическая схема измерения спектрально-люминесцентных характеристик:

1 – линейка диодных лазеров; 2 – цилиндрические линзы; 3 – короткофокусный объектив; 4 – активный элемент; 5 – объектив; 6 – пироэлектрическая матрица; 7 – линза; 8 – пироэлектрический измеритель энергии; 9 – монохроматор; 10 – фотодиод; 11 – осциллограф.

образом, что при прохождении АЭ ширина узкой полоски практически не изменялась и была равна ~ 0.4 мм. Расстояние от края полоски излучения диодных лазеров до торца АЭ не превышало 0.5 мм. Это позволило избежать заметного влияния реабсорбции на распределение люминесценции по торцу АЭ.

Распределение интенсивности люминесценции определялось построением изображения торца стеклянного образца объективом 5 на поверхности пироэлектрической матрицы 6 Pугосат (пространственное разрешение 100 мкм). Типичное распределение интенсивности люминесценции, полученное таким образом, показано на рис. 3. При регистрации кривых распада люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} изображение торца с известным распределением интенсивности люминесценции проецировалось на вход монохроматора 9 МДР-3, устанавливаемого на место пироэлектрической матрицы.

Излучение, прошедшее через входную щель шириной 500 мкм, соответствовало области, выделенной белым прямоугольником (рис.3). Энергия этого излучения могла быть легко определена и использовалась при вычислении плотности энергии, поглощаемой выделенной частью АЭ. Непосредственно за выходной щелью монохроматора шириной 300 мкм устанавливался германиевый фотодиод 10, сигнал с которого регистрировался осцил-

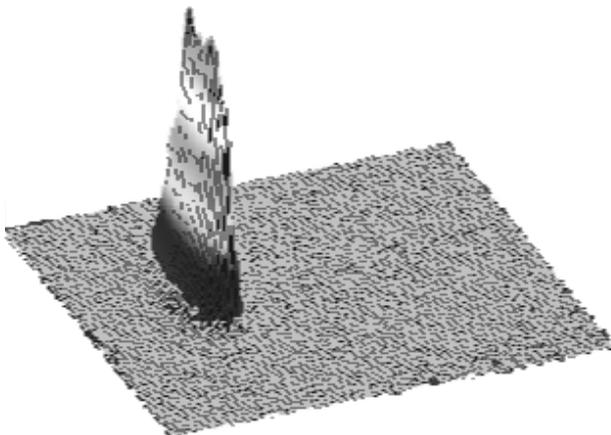


Рис.2. Распределение интенсивности излучения диодного лазера в области пересечения им АЭ.

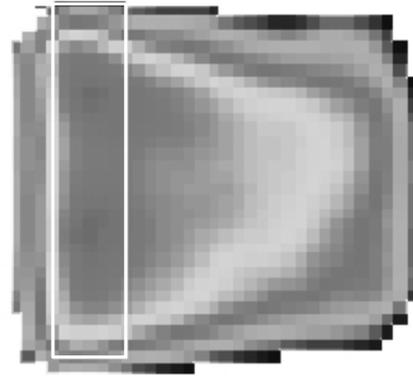


Рис.3. Распределение интенсивности излучения люминесценции по сечению АЭ.

логографом Tektronix-360. Энергия, поглощенная в образце, измерялась пироэлектрическим измерителем энергии 8 фирмы Moletron. Изменение энергии оптической накачки осуществлялось как изменением длительности импульса излучения диодных лазеров (100, 200 и 400 мкс), так и варьированием тока накачки (35, 50, 75 и 100 А).

3. Результаты эксперимента

Изучение распада люминесценции ионов Er^{3+} проводилось нами на длине волны 1536 нм. Несложный анализ показал, что для всех условий эксперимента распад люминесценции на начальной стадии не является строго экспоненциальным. В этом случае «время жизни» люминесценции t_{lum} можно условно определить как период времени от момента окончания импульса излучения диодного лазера до того момента, когда интенсивность излучения $I = I_0/e$ (I_0 – максимальная интенсивность).

Нелинейной является также зависимость максимальной интенсивности люминесценции ионов Er^{3+} на длине волны 1536 нм от плотности поглощенной АЭ энергии. С увеличением E от 0.16 до 2.37 Дж/см³ I_0 возрастает менее чем в 10 раз, проявляя все большую тенденцию к насыщению в области больших значений плотности энергии. При этом время жизни люминесценции t_{lum} изменяется значительно медленнее – от 8.4 мс при $E = 0.16$ Дж/см³ до 8.8 мс при $E = 2.37$ Дж/см³. Это связано, по-видимому, с гораздо более заметным изменением времени разгорания люминесценции t_{fl} (время разгорания люминесценции ионов Er^{3+} на длине волны 1536 нм определялось до момента достижения интенсивностью люминесценции наибольшего значения), которое в этом диапазоне изменения E увеличивалось от 0.7 до 1.2 мс.

На рис.4 показана зависимость относительной эффективности преобразования энергии накачки η в населенность уровня Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2}$) от удельного энерговклада, нормированной на максимальную (для фосфатного стекла, используемого нами в данной работе, концентрации Yb и Er близки к оптимальным и при $E \rightarrow 0$ квантовый выход $\eta_q \approx 0.9$ [1]). В этом случае η определялось как отношение фиксированной доли энергии люминесценции на длине волны $\lambda = 1536$ нм к плотности поглощенной энергии.

Энергия люминесценции определялась интегрированием полной кривой (разгорание и распад) интенсивности люминесценции на $\lambda = 1536$ нм по времени, поэтому можно говорить об уменьшении эффективности преоб-

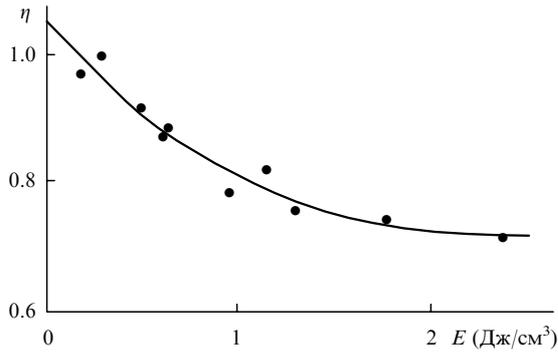


Рис.4. Зависимость относительной эффективности преобразования энергии накачки от плотности энергии, поглощаемой АЭ.

разования энергии накачки η с ростом накачки до плотностей энергии, необходимых для создания инверсной населенности. Оценки показывают, что если для АЭ, использовавшегося в эксперименте, принять $\eta = 0.6$, плотность энергии E , необходимая для создания инверсной населенности, составит ~ 2 Дж/см³.

В эрбиевых стеклах, содержащих только эрбий, длинноволновая граница спектра люминесценции ионов Er³⁺ находится около 1050 нм, поэтому изучение распада люминесценции ионов Yb³⁺ проводилось нами на длине волны 1063 нм. Анализ данных рис.5 показал, что для всех условий эксперимента распад люминесценции ионов Yb³⁺ происходил не по экспоненциальному закону. Если ввести постоянную времени τ как время, за которое интенсивность люминесценции при распаде уменьшается в e раз, то она окажется зависящей от удельного энергоклада. Эта зависимость приведена на рис.5.

С увеличением плотности энергии, поглощенной образцом, время люминесценции ионов Yb³⁺ заметно растет. Это хорошо известный факт [1], обусловленный главным образом тем, что при высоких энергиях возбуждения по мере накопления ионов Er³⁺ в метастабильном состоянии эффективность БПВ значительно снижается. Это связано как с обеднением основного состояния, так и, что более важно, с выбыванием из процесса тушения в первую очередь ионов Yb³⁺, которые обеспечивают наибольшую вероятность донор-акцепторных взаимодействий (лимитирующим фактором процесса тушения является скорость передачи возбуждения по каналу Yb³⁺ → Er³⁺). Поскольку можно считать, что при таких концентрациях ионов Er³⁺ в акцепторной системе миграция возбуждения практически отсутствует, эффективная ско-

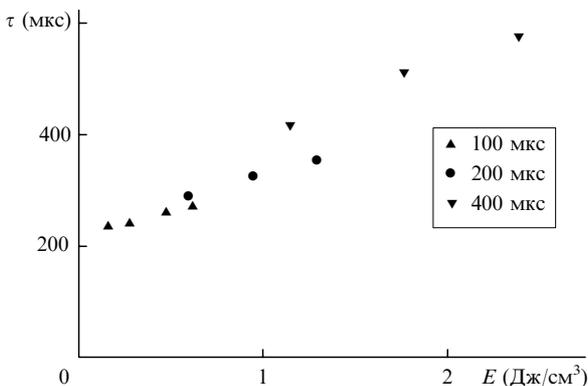


Рис.5. Зависимость постоянной времени распада люминесценции ионов Yb³⁺ от плотности энергии, поглощенной АЭ при разных τ_p.

рость БПВ падает значительно быстрее, чем этого можно было бы ожидать из динамики уменьшения населенности основного состояния ионов эрбия.

Помимо зависимости τ от удельного энергоклада E , в эксперименте обнаружено влияние интенсивности излучения диодных лазеров на время распада люминесценции ионов Yb³⁺ при постоянном значении E (рис.5). В наших условиях характерное время распада сравнимо с длительностью импульса накачки τ_p . При $E \sim 1$ Дж/см³ уровни Yb³⁺ (²F_{5/2}), Er³⁺ (⁴I_{13/2}) и Er³⁺ (⁴I_{11/2}), расположенные сразу за основными, уже достаточно заселены, поэтому наблюдаемое влияние интенсивности накачки на время распада может быть связано с изменениями скорости миграции возбуждения по уровням энергии иона Er³⁺ и с влиянием на эти процессы интенсивности излучения.

Система кинетических уравнений, описывающих изменение населенностей уровней ионов Yb³⁺ и Er³⁺ во время накопления возбуждения на метастабильном уровне ⁴I_{13/2}, достаточно сложна, поскольку в общем случае она должна описывать большое число процессов, влияющих на его населенность. Однако в случае возбуждения фосфатных стекол населенность уровня ²F_{5/2} иттербия может быть описана одним уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = q_0 - \frac{N}{\tau} - W_{da}(t)N, \quad (1)$$

где N – населенность уровня Yb³⁺ (²F_{5/2}); τ – радиационное время жизни ионов иттербия в состоянии ²F_{5/2}; $W_{da}(t)$ – частота безызлучательного переноса возбуждения по каналу Yb³⁺ (²F_{5/2} → ²F_{7/2}) – Er³⁺ (⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2}) (в дальнейших расчетах $W_{da}(t)$ – медленно изменяющаяся функция времени); q_0 – скорость заселения уровня Yb³⁺ (²F_{5/2}) в результате поглощения излучения накачки.

Уравнение (1) не является точным, поскольку в нем не учтен ряд процессов с участием ионов Yb³⁺ (²F_{5/2}) и Er³⁺ (⁴I_{11/2}). Однако принимая во внимание, что для фосфатных стекол частота многофононной релаксации Er³⁺ в канале ⁴I_{11/2} → ⁴I_{13/2} составляет $\sim 10^6$ с⁻¹, этими процессами можно пренебречь и считать, что кинетика электронного состояния Yb³⁺ (²F_{5/2}) полностью описывается следующими процессами. Уровень ²F_{5/2} заселяется только в результате поглощения ионами излучения диодного лазера ($\lambda \approx 957$ нм), а уменьшение его населенности происходит за счет БПВ на уровень Er³⁺ (⁴I_{11/2}) и радиационного распада. Уровни ⁴I_{11/2} и ⁴I_{13/2} считаются «закороченными», и обратного стока энергии от ионов эрбия к ионам иттербия нет.

Обработка осциллограмм люминесценции ионов иттербия с использованием модели, описываемой уравнением (1), проводилась как для периода времени, в течение которого осуществлялась оптическая накачка, так и по ее завершении. Форма импульса излучения диодного лазера считалась строго прямоугольной (реально длительность фронтов импульса не превышала нескольких микросекунд).

На рис.6 для примера приведены зависимости эффективной частоты расселения уровня ²F_{5/2}

$$W = 1/\tau + W_{da}(t)$$

от времени при разных интенсивностях излучения накачки ($\tau_p = 200$ мкс). Стрелкой на графике отмечен момент

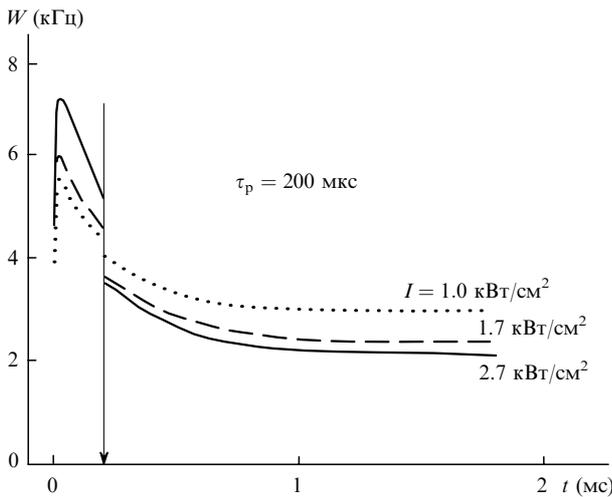


Рис.6. Зависимость эффективной частоты расселения уровня $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ от времени при разных интенсивностях излучения накачки.

выключения диодного лазера. Аналогичные зависимости имеют место и при $\tau_p = 100, 400$ мкс.

На рис.7 показана зависимость W от времени при постоянной интенсивности $I = 1.7$ кВт/см² и разных длительностях импульса излучения диодного лазера. Главной особенностью этих зависимостей является скачкообразное уменьшение W после прекращения накачки. Скачок ΔW зависит как от интенсивности излучения накачки, так и от энергии, поглощенной образцом, но следует отметить, что зависимость ΔW от интенсивности значительно более существенна. Это ясно видно из рис.8.

Скачкообразное изменение эффективной частоты расселения уровня $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ можно попытаться объяснить, если привлечь к рассмотрению процессы, которые влияют на населенность уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} , участвующих в БПВ. Как уже упоминалось выше, в первую очередь прекращается тушение ионов Yb^{3+} , находящихся на наименьших расстояниях от Er^{3+} . Хотя при таких концентрациях ионов Er^{3+} миграция возбуждения в акцепторной системе практически отсутствует, одним из процессов, успевающих вернуть эти ионы в основное состояние, может быть наведенное поглощение излучения диодного лазера, которое приводит к переходу ионов Er^{3+} в состояние $^4\text{F}_{7/2}$ (резонансный переход $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$) с

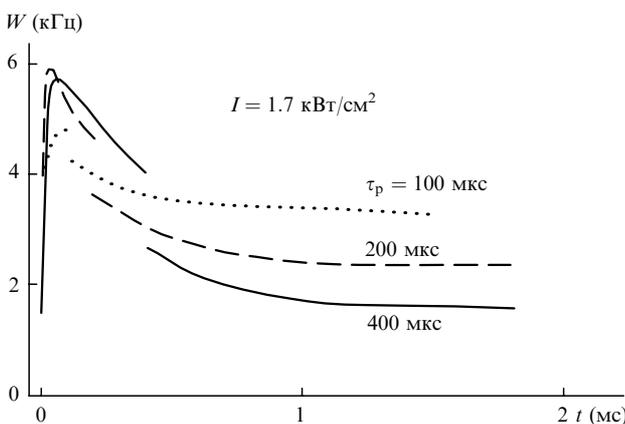


Рис.7. Зависимость эффективной частоты расселения уровня $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ от времени при постоянной интенсивности, но разных τ_p .

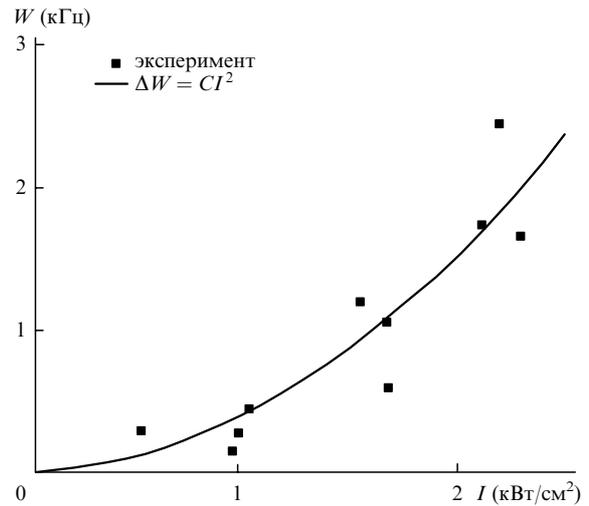
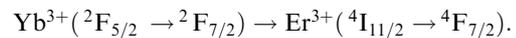


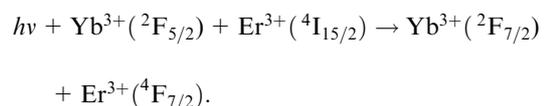
Рис.8. Зависимость скачка ΔW эффективной частоты расселения уровня $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ после отключения источника накачки от интенсивности излучения диодного лазера.

последующими быстрой многофононной релаксацией на нижележащие уровни и радиационным распадом [2] (по-видимому, с уровня $^4\text{S}_{3/2}$).

Очевидно, что этот процесс приводит к потере сразу двух квантов и уменьшает эффективность накачки. Одним из доводов в пользу этого предположения служит зеленое свечение возбуждаемой области образца, наблюдавшееся при эксперименте. В работе [2], где изучалась динамика флуоресценции в кристаллах $\text{Yb, Er:Y}_2\text{SiO}_5$, предполагается, что переход ионов $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2})$ возможен либо в результате прямого поглощения ионом $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2})$ кванта излучения диодного лазера, либо после передачи энергии по каналу



В работе [3] сообщается, что в силикатном кристалле $\text{Er}^{3+}:\text{YSO}$ прямого поглощения ионами $\text{Er}^{3+}(^4\text{I}_{11/2})$ излучения диодного лазера с $\lambda = 970$ нм обнаружить не удалось из-за малого, по мнению авторов, времени жизни иона в этом состоянии. Для объяснения полученных в настоящей работе экспериментальных данных наиболее подходящим является механизм возбуждения, предложенный в работе [4], где обнаружена передача энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} ионам Tb^{3+} в силикатном стекле, стимулированная излучением неодимового лазера. В наших условиях это реакция



Кроме того, в этом случае для скачка эффективной частоты расселения уровня $\text{Yb}^{3+}(^2\text{F}_{5/2})$ должно выполняться условие $\Delta W \sim IN^* \sim I^2(N^* - \text{концентрация ионов иттербия на уровне } ^2\text{F}_{5/2})$.

Сплошная кривая на рис.8 является результатом аппроксимации экспериментальных данных функцией вида $y = Cx^2$, и можно считать что данное условие выполняется с достаточно хорошей точностью. После окончания импульса излучения диодного лазера этот канал пополнения ион-ионной системы ионами Er^{3+} , имеющими наибольшую вероятность донор-акцепторных взаи-

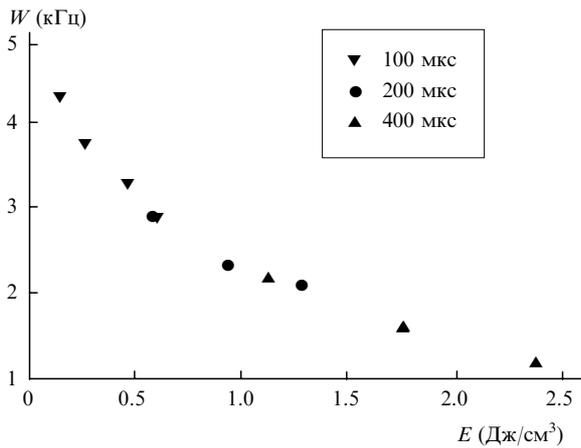


Рис.9. Зависимость эффективной частоты распада уровня $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2})$ от плотности поглощенной энергии, соответствующей концу распадных кривых люминесценции при $\tau_p = 100, 200$ и 400 мкс.

модействий, исчезает, что и приводит к скачкообразному уменьшению W .

На рис.9 приведена зависимость эффективной частоты распада уровня $\text{Yb}^{3+}({}^2\text{F}_{5/2})$ от плотности поглощенной энергии, для величин W , соответствующих концу распадных кривых люминесценции. В этом случае, в отличие от данных, приведенных на рис.5, зависимость от I отсутствует и W является функцией только одного аргумента – плотности поглощенной энергии.

Приведенные результаты указывают на то, что реально пороги генерации эрбиевых лазеров с диодной накачкой могут оказаться значительно выше расчетных и это необходимо учитывать при их создании.

Концентрация активаторов в лазерных стеклах определялась одним из авторов данной статьи из условия сохранения эффективности передачи $\text{Yb} \rightarrow \text{Er}$ не менее 0.8. Однако люминесцентные характеристики стекол измерялись при низких уровнях накачки. В работах, выполненных другими исследователями, применялась та же методика. Использование диодной накачки для измерения люминесцентных характеристик стекол и кристаллов при высоких уровнях возбуждения ионов эрбия дает возможность определить оптимальные концентрации активаторов в этих материалах с учетом применения их в лазерах со свободной генерацией или модуляцией добротности.

Авторы выражают благодарность А.А.Изыннееву за предоставленные образцы стекла и А.М.Онищенко за полезные обсуждения экспериментальных результатов.

1. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. *Лазерные фосфатные стекла* (М.: Наука, 1980).
2. Li C., Wyon C., Moncoge R. *IEEE J. Quantum Electron.*, **28**, 1209 (1992).
3. Schweizer T., Jensen T., Neumann E., Huber G. *Opt. Commun.*, **118**, 557 (1995).
4. Билак В.И., Зверев Г.М., Карапетян Г.О., Онищенко А.М. *Письма в ЖЭТФ*, **14**, 301 (1971).