

# Антистоксова люминесценция в световодах с сердцевинной из высокогерманатного стекла, легированного висмутом

С.В.Фирстов, Е.Г.Фирстова, А.В.Харахордин, К.Е.Рюмкин, С.В.Алышев, М.А.Мелькумов, Е.М.Дианов

*Приведены результаты изучения антистоксовой люминесценции световодов с сердцевинной, состоящей из ~50%GeO<sub>2</sub>–50%SiO<sub>2</sub>-стекла, легированного висмутом, при ИК возбуждении. Получены температурные зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции в интервале температур 77–300 К. Анализ полученных результатов позволил определить энергии активации температурного тушения антистоксовой люминесценции в видимом и ИК диапазонах. Предложен механизм антистоксовой люминесценции в световодах такого типа.*

**Ключевые слова:** висмутовый волоконный световод, антистоксова люминесценция.

## 1. Введение

Висмутовые волоконные световоды обладают уникальными спектрально-люминесцентными свойствами, благодаря которым к настоящему времени создано семейство волоконных лазеров и оптических усилителей, работающих в различных спектральных областях ближнего ИК диапазона [1–3]. Последним (на данный момент) спектральным диапазоном, освоенным висмутовыми лазерами, является область длин волн 1600–1800 нм. Этому удалось добиться благодаря разработке световодов с сердцевинной из высокогерманатного стекла, легированного висмутом, которые, как оказалось, имеют полосу оптического усиления с максимумом около 1730 нм. Однако, несмотря на значительный прогресс в области разработки оптических устройств на основе таких световодов, они остаются малоизученной активной средой, что не позволяет в полной мере оценить их потенциальные возможности.

В настоящей работе основное внимание уделено особенностям антистоксовой люминесценции в волоконных световодах такого типа. Исследования в этом направлении проводились в ряде работ [4–6], в которых было показано, что при ИК возбуждении появляются полосы люминесценции в видимом диапазоне. Детальные исследования антистоксовой люминесценции были проведены при возбуждении световода последовательно двумя квантами ИК излучения. Это позволило определить взаимосвязь антистоксовой люминесценции с висмутовыми активными центрами (ВАЦ) и основные переходы, ответственные за ее возникновение. Следует отметить, что интенсивность антистоксовой люминесценции существенно возрастала при низких температурах. Однако системати-

ческого изучения температурного поведения антистоксовой люминесценции до сих пор не проводилось.

В настоящей работе приведены результаты детального изучения влияния концентрации висмута и температуры активного световода на антистоксовую люминесценцию. Проведение подобных исследований позволит расширить фундаментальные знания о процессах, протекающих в материалах такого типа, что важно при решении задач по созданию эффективных лазерных сред.

## 2. Эксперимент

Для проведения экспериментов методом MCVD была изготовлена серия заготовок световодов с сердцевинной, состоящей из ~50%GeO<sub>2</sub>–50%SiO<sub>2</sub>-стекла с различными концентрациями висмута, не превышающими ~0.1 вес.%. Длина волны отсечки второй моды составляла около 1.2 мкм, диаметр сердцевины – около 2.5 мкм. Измерение спектров антистоксовой люминесценции осуществлялось по схеме, показанной на рис. 1.

Использовалась волоконная GTWave-конструкция, содержащая два световода: световод с сердцевинной служил для ввода накачки в активный световод, второй световод – для регистрации люминесценции. Излучение накачки вводилось в сердцевину активного световода, а регистрируемое излучение люминесценции распространялось по его оболочке, частично проникая в световод без сердцевины. С активного световода удалялось полимерное защитное покрытие, которое для световодов, рассчитанных на накачку в сердцевину, не является отражающим. Это позволяло излучению люминесценции распространяться

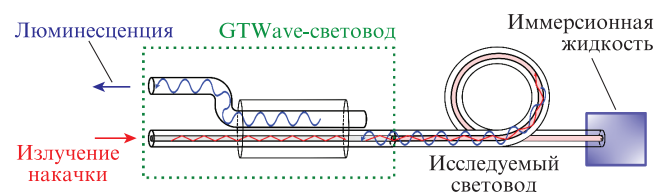


Рис. 1. Схема измерения люминесценции с использованием GTWave-световода.

С.В.Фирстов, Е.Г.Фирстова, А.В.Харахордин, К.Е.Рюмкин, С.В.Алышев, М.А.Мелькумов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: fir@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 21 ноября 2018 г., после доработки – 25 декабря 2018 г.

по оболочке без существенных потерь. Для уменьшения отражения излучения накачки от выходного торца активного световода он помещался в иммерсионную жидкость. Источником возбуждающего излучения был суперконтинуум (Fianium SC450), оборудованный акустооптическим фильтром AODS 20160-8 (Crystal Technology Inc.) для вырезания из широкого спектра суперконтинуума излучения со спектральной шириной  $\Delta\lambda \sim 5$  нм. В данной работе мы использовали излучение в области 850–1000 нм, поскольку при возбуждении в этом диапазоне наблюдается наиболее интенсивная антистоксова люминесценция. Регистрация люминесценции осуществлялась в диапазоне 400–800 нм с помощью спектрометра Ocean Optics QE65000. При обработке полученных результатов проводилась нормировка спектров люминесценции на функцию пропускания каналов GTWave-световода, мощность возбуждающего излучения и спектральную чувствительность спектрометра.

Аналогичная схема использовалась при проведении температурных измерений. При низкотемпературных экспериментах световод помещался в термостат, поддерживающий температуру от  $\sim 70$  до 300 К с точностью 5°С. При высокотемпературных измерениях (до 600 К) активный световод нагревался трубчатой печью «Накал» с изотермической зоной длиной около 40 см.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.2,*a* представлен характерный спектр антистоксовой люминесценции при возбуждении на длине волны 925 нм. В спектре наблюдаются две достаточно узкие полосы с максимумами на 485 и 660 нм. На вставке рис.2,*a* приведены экспериментально полученные спектры возбуждения люминесценции для обеих полос. Исследования антистоксовой люминесценции в подобных образцах проводились нами ранее в [5], где были выявлены основные оптические переходы, ответственные за появление наблюдаемых полос. В настоящем исследовании было установлено, что обе полосы люминесценции связаны с одним ВАЦ, что подтверждается хорошим совпадением положений спектров и формой их полос возбуждения.

Излучательные переходы ВАЦ, в результате которых происходит появление антистоксовой люминесценции с расположенного выше энергетического уровня  $E_3$ , и оптические переходы ВАЦ при поглощении квантов накачки на длине волны 925 нм представлены на диаграмме энергетических уровней ВАЦ (рис.2,*б*) [7], построенной с использованием результатов настоящей работы и данных [6]. Исходя из этой диаграммы, можно выделить как минимум два возможных механизма антистоксовой люминесценции с уровня  $E_3$ : 1) в результате последовательного поглощения двух квантов накачки, сопровождающегося переходом ВАЦ из основного состояния  $E_0$  на возбужденный уровень  $E_3$  через промежуточный уровень  $E_2$  (ESA – excited state absorption); 2) в результате безызлучательного переноса энергии возбуждения между рядом расположенными ВАЦ (процесс ап-конверсии с переносом энергии; ETU – energytransfer upconversion), находящимися в возбужденном состоянии (уровень  $E_3$ ), при котором один из активных центров переходит на расположенный выше уровень, а другой – в основное состояние.

Для того чтобы выяснить, какой из механизмов возбуждения работает, были измерены отношения интенсивностей антистоксовой люминесценции (переходы  $E_3 \rightarrow E_1$  и  $E_3 \rightarrow E_0$ ) к интенсивности стоксовой люминесценции

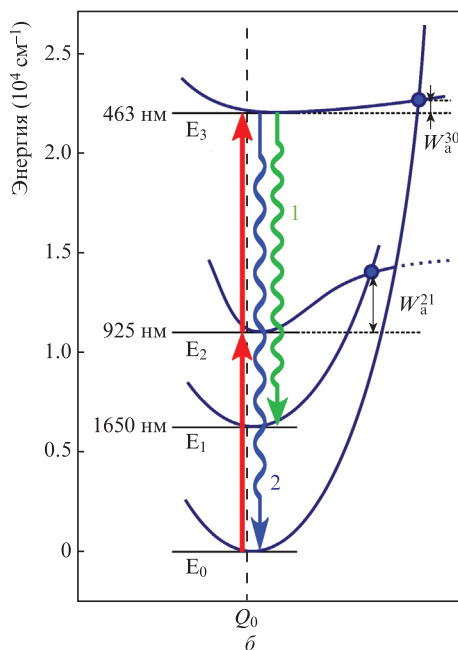
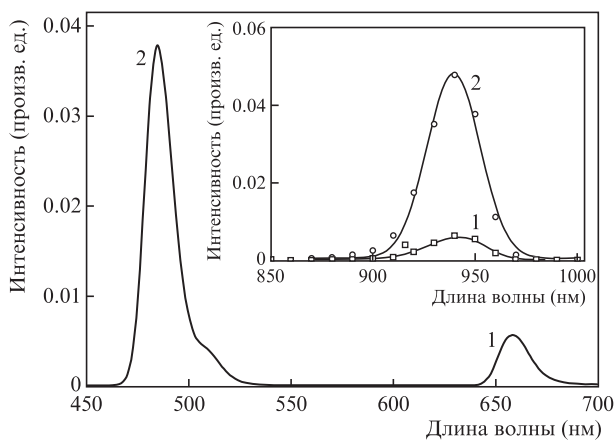


Рис.2. Спектр антистоксовой люминесценции при возбуждении на длине волны 925 нм (на вставке – спектры возбуждения люминесценции полос 1 и 2) (*a*) и схема энергетических уровней ВАЦ с указанием излучательных переходов (1 и 2), сопровождающихся появлением соответствующих характерных полос люминесценции (*б*).

( $E_2 \rightarrow E_0$ ) при различных мощностях накачки. Полученные результаты показаны на рис.3. Видно, что во всем диапазоне используемых мощностей накачки эти отношения остаются постоянными. Данные результаты являются дополнительным аргументом в пользу того, что обе полосы антистоксовой люминесценции возникают в результате переходов с одного и того же энергетического уровня. Из анализа полученных данных следует, что населенность третьего возбужденного уровня  $N_3$  линейным образом зависит от населенности второго возбужденного уровня  $N_2$ . Таким образом, населенность третьего энергетического уровня прямо пропорционально мощности накачки:  $N_3 \propto N_2 \propto P$ , а следовательно,  $I_{AS} \propto I_S \propto P$  (здесь  $I_{AS}$  и  $I_S$  – интенсивности антистоксовой и стоксовой люминесценций). Данная ситуация отличается от поведения антистоксовой люминесценции в стандартных случаях ETU и ESA [8]:

$$I_S \propto P, \quad I_{AS} \propto P^2, \text{ слабая ETU,}$$

$$I_S \propto P^{1/2}, \quad I_{AS} \propto P, \text{ сильная ETU,}$$

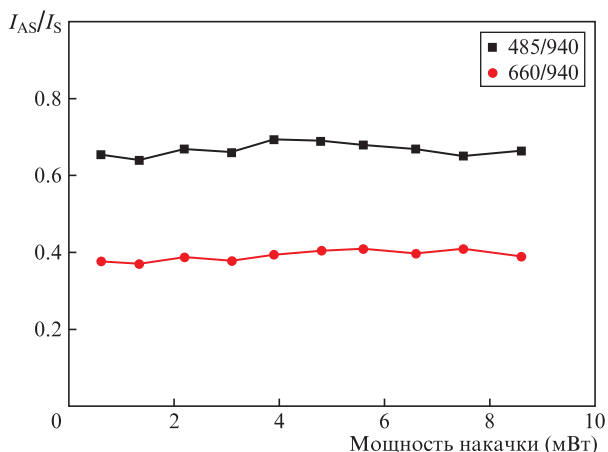


Рис.3. Зависимости отношений интенсивностей антистоксовой люминесценции  $I_{AS}$  на  $\lambda = 660$  и  $485$  нм и стоксовой люминесценции  $I_S$  на  $\lambda = 940$  нм от мощности накачки на  $\lambda = 925$  нм.

$$I_S \propto P, I_{AS} \propto P^2, \text{ слабое ESA}, \tag{1}$$

$$I_S \approx \text{const}, I_{AS} \propto P, \text{ сильное ESA}.$$

Однако если обратиться к схеме энергетических уровней ВАЦ, показанной на рис.2,б, то можно заметить, что переход  $E_3 \rightarrow E_2$  по энергии совпадает с переходом  $E_2 \rightarrow E_0$ . Следовательно, интенсивность стоксовой люминесценции на длине волны около 940 нм будет обусловлена не только населенностью уровня  $E_2$ , но и населенностью энергетического уровня  $E_3$ . В результате интенсивности антистоксовой и стоксовой люминесценции могут линейно зависеть от мощности накачки. Эта ситуация, как следует из указанных выше соотношений (1), возникает лишь при интенсивном поглощении квантов накачки активными центрами, находящимися в возбужденном состоянии. Таким образом, можно заключить, что наиболее вероятным механизмом возникновения антистоксовой люминесценции является последовательное двухквантовое поглощение (ESA), а не процесс переноса энергии возбуждения между активными центрами.

Как неоднократно отмечалось (напр., в [3]), полосу поглощения, расположенную в области 1650 нм, следует относить к ВАЦ, поскольку ее интенсивность линейно зависит от общей концентрации висмута в сердцеvine световода. В этой же спектральной области наблюдается и ненасыщаемое поглощение, которое предположительно обусловлено кластерными формами висмута, что подтверждается нелинейной зависимостью данного поглощения от концентрации висмута. Подобные кластерные формы висмута возникают в висмутовых световодах на основе кварцевого стекла, легированного  $P_2O_5$  и/или  $Al_2O_3$ . Недавно было показано, что в световодах из алюмосиликатного стекла с высоким содержанием висмута появление интенсивной антистоксовой люминесценции связано с наличием центров такого типа [9].

Исходя из этого целесообразно было провести подобные исследования для антистоксовой люминесценции в висмутовых световодах с высоким содержанием оксида германия. С этой целью были экспериментально определены зависимости интенсивности люминесценции на  $\lambda = 485$  нм при возбуждении на  $\lambda = 925$  нм для световодов с различными коэффициентами поглощения на  $\lambda = 1650$  нм. Для проведения дальнейшего сравнительного анализа по-

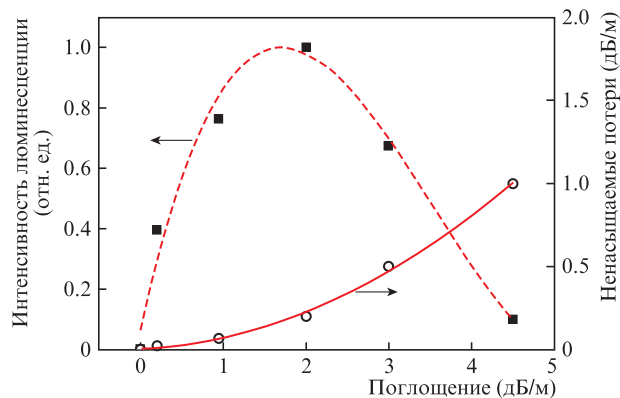


Рис.4. Нормированная интенсивность антистоксовой люминесценции с максимумом на длине волны 485 нм и коэффициент ненасыщаемых потерь в зависимости от величины активного поглощения на  $\lambda = 1650$  нм.

лученных данных измерения люминесценции осуществлялись на активных световодах определенных длин, которые зависели от величины активного поглощения. Длины исследуемых световодов варьировались от 5 до 50 см.

Приведенные измерения позволили получить зависимость, изображенную на рис.4. Видно, что при увеличении концентрации висмута в световодах интенсивность антистоксовой люминесценции возрастает до уровня величин активного поглощения примерно 2 дБ/м. Это объясняется тем, что при таких концентрациях висмута в световодах происходит преимущественно формирование ВАЦ. Дальнейший рост общей концентрации висмута приводит к тушению люминесценции, что, вероятно, обусловлено появлением кластерных форм висмута. Это подтверждает рис.4, на котором показана экспериментально полученная зависимость ненасыщаемых потерь от активного поглощения. Таким образом, можно определенно сказать, что антистоксова люминесценция связана с висмутовыми активными центрами, структура которых отлична от димера и остальных кластерных форм висмута, которые могут сосуществовать с ВАЦ в стеклянной матрице.

Температурные измерения антистоксовой люминесценции были проведены в диапазоне температур  $\sim 77 - 300$  К. На рис.5 показаны спектры антистоксовой люминесценции (полоса с максимумом на длине волны 485 нм) при различных температурах висмутового световода. Увели-

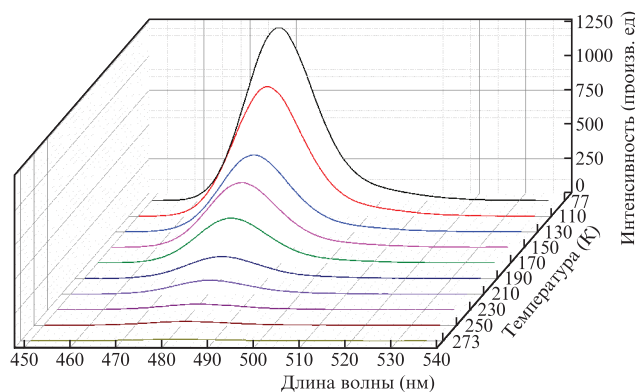


Рис.5. Спектральная и температурная зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции при возбуждении на  $\lambda = 925$  нм при мощности накачки  $\sim 1$  мВт.

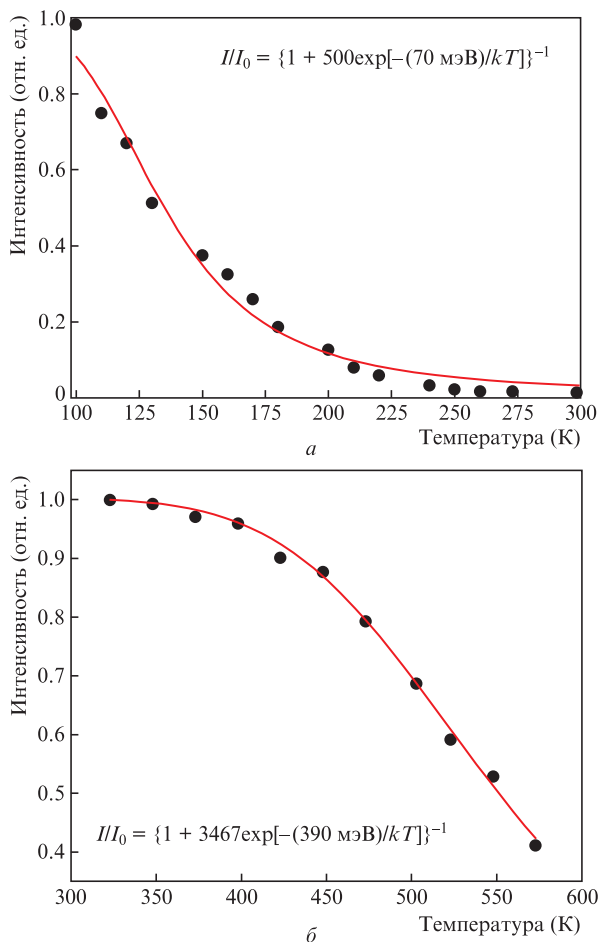


Рис.6. Зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции на  $\lambda = 485$  нм (а) и стоксовой люминесценции на  $\lambda = 940$  нм (б) от температуры световода, легированного висмутом. Полученные энергии активации (70 и 390 мэВ) использовались для уточнения диаграммы энергетических уровней висмутовых активных центров, изображенной на рис.2,б.

чение температуры сопровождается монотонным снижением интенсивности люминесценции при сохранении неизменными спектрального положения максимума и ширины полосы люминесценции; это говорит о том, что имеет место температурное тушение люминесценции. Детальная зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции на длине волны 485 нм от температуры световода показана на рис.6,а. Видно, что при температурах свыше 250 К интенсивность люминесценции определяется предельной чувствительностью схемы измерения.

Мы полагаем, что в данном случае наблюдается температурное тушение люминесценции по механизму Мотта–Сейца (Mott–Seitz) [7], согласно которому кривые адиабатических потенциалов, соответствующие различным электронным состояниям активного центра, имеют точки пересечения. Это делает возможным переход между электронными состояниями, если тепловой энергии достаточно для преодоления потенциального барьера, называемого энергией активации тушения люминесценции. Температурная зависимость интенсивности люминесценции  $I(T)$  в этом случае может быть описана формулой

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-W_a/kT)}, \quad (2)$$

где  $I_0$  – начальная интенсивность антистоксовой люминесценции (в нашем случае при  $T = 77$  К);  $C$  – безразмерная константа;  $W_a$  – энергия активации температурного тушения люминесценции (рис.2,б);  $k$  – постоянная Больцмана.

Из рис.6,а видно, что формула (2) хорошо описывает экспериментально измеренную зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от температуры исследуемых висмутовых световодов. Это позволило определить энергию активации  $W_a^{30}$  (рис.2,б), которая оказалась равной 70 мэВ. Зависимость (2) позволяет также описать температурное тушение люминесценции с уровня  $E_2$ , сопровождающееся одновременным увеличением люминесценции с уровня  $E_1$  (рис.6,б). Энергия активации  $W_a^{21}$  (рис.2,б) в этом случае значительно больше и равна примерно 390 мэВ.

#### 4. Заключение

Представлены результаты измерения параметров антистоксовой люминесценции в световодах с сердцевинной из  $\sim 50\% \text{GeO}_2 - 50\% \text{SiO}_2$ -стекла, легированного висмутом с концентрацией менее 0.1 вес.%. Получены зависимости отношений интенсивностей полос антистоксовой люминесценции и стоксовой люминесценции от мощности накачки на длине волны 925 нм, из анализа которых было сделано предположение о механизме антистоксовой люминесценции, заключающемся в последовательном поглощении двух квантов возбуждающего излучения. Получена зависимость антистоксовой люминесценции от коэффициента активного поглощения в области длины волны 1650 нм, которая также указывает на принадлежность полос антистоксовой люминесценции к ВАЦ. Получены температурные зависимости интенсивности коротковолновой полосы антистоксовой люминесценции (с максимумом на длине волны 485 нм) в диапазоне температур 77–300 К и стоксовой люминесценции на 940 нм в диапазоне 300–575 К. Показано, что спектральное положение и форма наблюдаемой антистоксовой полосы люминесценции слабо зависят от температуры, а ее интенсивность монотонно снижается с ростом температуры. Из полученных данных были определены энергии активации температурного тушения люминесценции на длинах волн 485 и 940 нм. Эти параметры позволили уточнить взаимное расположение энергетических уровней висмутовых активных центров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-32-00148).

1. Dianov E.M. *Light: Sci. Applicat.*, **1**, e1 (2012).
2. Bufetov I.A. et al. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **20**, 0903815 (2014).
3. Firstov S.V. et al. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **24**, 0902415 (2018).
4. Xie W., Qiu Y., Wang Y. *Laser Phys.*, **23**, 015702 (2012).
5. Firstov S.V. et al. *Opt. Express*, **21**, 18408 (2013).
6. Firstov S.V. et al. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
7. Chen R., Pagonis V. *Thermally and Optically Stimulated Luminescence: a Simulation Approach* (New Jersey: John Wiley & Sons, 2011, p.22).
8. Pollnau M., Gamelin D.R., Luthi S.R., Gudel H.U., Hühner M.P. *Phys. Rev. B*, **61**, 3337 (2000).
9. Фирстов С.В. и др. *Квантовая электроника*, **46**, 612 (2016) [*Quantum Electron.*, **46**, 612 (2016)].