

Перенос энергии возбуждения между редкоземельными ионами Pr^{3+} и Nd^{3+} в силикатном стекле

Г.Ф.Чантурия, Ю.М.Благидзе, Ш.Ш.Гватуа, Г.А.Накашидзе, Р.А.Татарашвили, Х.И.Гаприндашвили

Обнаружен безызлучательный перенос возбуждения (БПВ) между трехвалентными ионами Pr^{3+} и Nd^{3+} в силикатном стекле. В результате БПВ наблюдается кооперативная сенсбилизация люминесценции иона Nd^{3+} ионами Pr^{3+} на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, возбуждаемая непрерывным излучением ИАГ: Nd^{3+} -лазера мощностью ~ 800 мВт ($\lambda = 1.064$ мкм) в полосе поглощения иона Pr^{3+} на переходе ${}^3H_4 \rightarrow {}^1G_4$. Обсуждается механизм БПВ, ответственный за люминесценцию иона Nd^{3+} в полосе с максимумом на $\lambda = 1.34$ мкм.

Ключевые слова: безызлучательный перенос возбуждения, кооперативная сенсбилизация люминесценции, оптическое волокно.

В связи с тем, что большинство современных оптических коммуникационных систем работают в диапазоне длин волн ~ 1.3 мкм, значительный научный и практический интерес представляют поиск и исследование новых лазерных сред для волоконных лазеров и усилителей, работающих в этом диапазоне.

В настоящее время наиболее перспективными считаются оптические волокна на основе активированных ионами Pr^{3+} флюоридных [1] и сульфидных [2] стекол, люминесцирующих на $\lambda = 1.3$ мкм (переход ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_5$). Волокна на основе оксидных стекол, например силикатных, для этой цели непригодны, т. к. эффективность люминесценции иона Pr^{3+} в них на $\lambda = 1.3$ мкм исключительно мала [3]. Однако силикатные волокна обладают лучшими оптико-механическими характеристиками и легко стыкуются (методом сплавления) со стандартными световодами. Кроме того, силикатное стекло является хорошей лазерной матрицей для иона Nd^{3+} , обладающего тремя излучательными переходами в спектральных областях с $\lambda = 0.88, 1.06$ и 1.35 мкм.

Интенсивности оптических переходов в спектрах поглощения и люминесценции Nd^{3+} в стеклах исследованы в [4]. Интересующая нас полоса с максимумом на длине волны $\lambda \sim 1.35$ мкм является малоинтенсивной в неодимовых лазерных средах. В этой полосе излучается менее 20 % общей энергии, накопленной на метастабильном уровне ${}^4F_{3/2}$. Для того чтобы использовать силикатные стекла и активированные ионами Nd^{3+} оптические волокна на их основе в качестве лазерной среды в диапазоне ~ 1.3 мкм, необходимо «подавить» люминесценцию с $\lambda = 1.06$ мкм на основном лазерном переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и повысить эффективность люминесценции с $\lambda = 1.35$ мкм на дополнительном переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$.

В настоящей работе исследуется безызлучательный перенос возбуждения (БПВ) от возбужденных ионов Pr^{3+} к невозбужденным ионам Nd^{3+} в силикатном стекле, ак-

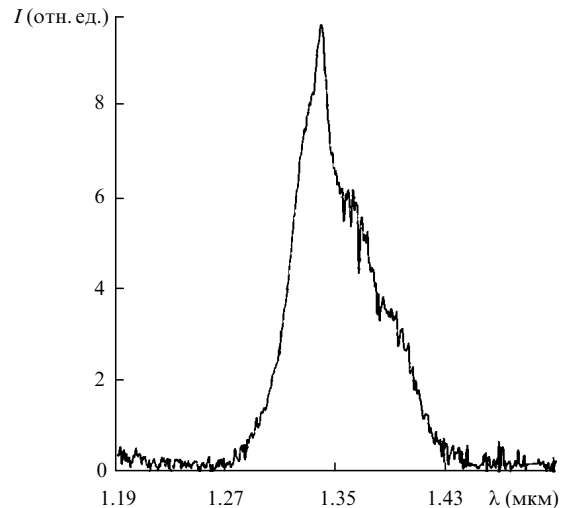


Рис.1. Спектр кооперативной сенсбилизированной люминесценции ионов Nd^{3+} в силикатном стекле, активированном парой ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$.

тивированном донорно-акцепторной парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, который сопровождается кооперативной сенсбилизацией люминесценции [5]. Ранее БПВ исследовался в силикатных стеклах, активированных парами $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, $\text{Eu}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ [6–8], и совсем недавно – в силикатных волокнах, активированных парой $\text{Tm}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ [9].

Наши исследования проводились на образцах силикатного стекла, активированного окислами Pr_2O_3 и Nd_2O_3 с весовыми концентрациями 4 и 2 % соответственно, и на образцах, содержащих только Pr_2O_3 с весовой концентрацией 4 %.

Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометрах Spexord UV VIS и СФ-26, а спектры люминесценции – на установке, состоящей из источника возбуждения (непрерывного ИАГ: Nd^{3+} -лазера мощностью ~ 800 мВт с $\lambda = 1.064$ мкм), монохроматора МДР-23, а также фоторегистратора с германиевым фотоприемником и фотоэлектрической приставкой ФЭП-4. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

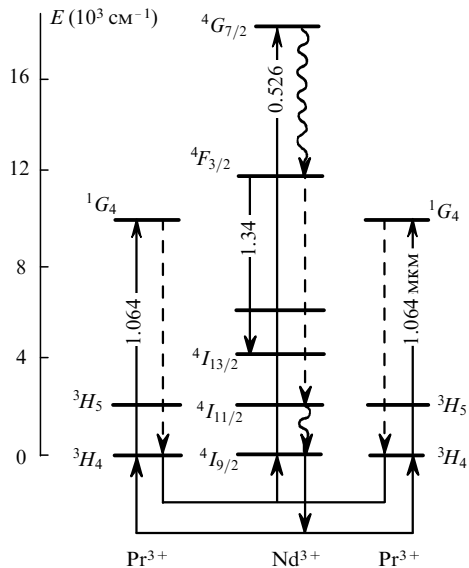


Рис.2. Упрощенная диаграмма энергетических уровней ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} и схема БПВ в силикатном стекле. Сплошные линии – поглощение и излучение, штриховые – БПВ, волнистые – многофононная релаксация.

В образцах стекол, активированных парой ионов $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, мы наблюдали ИК люминесценцию в полосе с максимумом на $\lambda = 1.34$ мкм (рис.1). Люминесценция возбуждалась лазерным излучением с $\lambda = 1.064$ мкм из основного состояния иона Pr^{3+} на поглощательном переходе $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ (рис.2). Энергетический уровень 1G_4 представляет собой широкую полосу поглощения с максимумом на $\lambda \sim 1.02$ мкм и малой оптической плотностью (~ 0.03). Длина волны 1.064 мкм не является точно резонансной. При тех же условиях возбуждения в образцах стекол, содержащих отдельно только ионы Pr^{3+} или только ионы Nd^{3+} , эта полоса люминесценции полностью отсутствует.

Наблюдаемая полоса люминесценции идентифицируется нами как полоса кооперативной сенсibilизированной люминесценции иона Nd^{3+} на переходе $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. Ответственным за возникновение этой полосы является БПВ между возбужденными ионами Pr^{3+} (доноры) и невозбужденными ионами Nd^{3+} (акцепторы). В нашем случае из всех разновидностей БПВ наиболее вероятной является кооперативный БПВ [5]. Это утверждение основывается на том, что энергетическая схема уровней ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} позволяет нам провести такой же анализ механизма БПВ, как и в работе [5] для пары $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$.

Следуя [5], можно утверждать, что имеет место одновременный перенос энергии возбуждения с двух ионов Pr^{3+} , находящихся на уровне 1G_4 , на один невозбужденный ион Nd^{3+} ($^4I_{9/2}$) с суммированием квантов энергии и последующим переходом на уровень $^4G_{7/2}$. Этому способствует выполнение условия $2E_1 \approx E_2$, где E_1 – энергия уровня 1G_4 иона Pr^{3+} , а E_2 – энергия уровня $^4G_{7/2}$ иона Nd^{3+} (рис.2). В пользу данного БПВ свидетельствует также квадратичная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения.

Другой тип БПВ – последовательное суммирование энергии двух квантов возбуждения на одном ионе Pr^{3+} в состоянии 1G_4 с последующей передачей этой энергии невозбужденному иону Nd^{3+} для перевода его в состояние $^4G_{7/2}$, является маловероятным, т. к. у иона Pr^{3+} отсут-

вуют реальные состояния с энергией, примерно равной удвоенной энергии состояния 1G_4 . Однако этот механизм может реализоваться при больших лазерных мощностях возбуждения [7].

Точно так же БПВ при нерезонансной сенсibilизации люминесценции является маловероятным, т. к. в этом случае должна реализоваться нерезонансная передача энергии возбуждения от иона Pr^{3+} иону Nd^{3+} с дефицитом энергии $\Delta E \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$, соответствующим разности энергий уровней взаимодействующих переходов, т. е. уровней $^4F_{3/2}$ и 1G_4 . Этот дефицит можно покрыть только за счет энергии фонона матрицы, для чего необходимо выполнение условия $\Delta E \leq v_m$, где v_m – максимальная граничная частота спектра основных колебаний матрицы [10]. Для силикатных, фосфатных и боратных стекол оно не выполняется, поскольку $\nu \approx 1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Кроме того, обычной сенсibilизации люминесценции соответствует линейная зависимость интенсивности люминесценции от интенсивности возбуждения.

Абсолютно исключается БПВ при нелинейном двухфотонном поглощении из-за малости мощности накачки. В силикатных стеклах исключительно мала эффективность люминесцентных переходов из высокоэнергетических состояний иона Nd^{3+} на основной уровень. Подавляющая часть энергии, аккумулированная в этих состояниях, релаксирует на метастабильный уровень $^4F_{3/2}$. Энергия, излучаемая с уровня $^4F_{3/2}$ на люминесцентных переходах $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, составляет $\sim 80\%$.

Механизмы безызлучательных потерь при переходах с уровня $^4F_{3/2}$, связанные с мультипольным взаимодействием ионов Nd^{3+} в кристаллах и стеклах, исследованы в [11]. Кроме того, известно [6, 12], что ион Pr^{3+} является сильным тушителем люминесценции иона Nd^{3+} на $\lambda = 1.06$ мкм. В связи с этим часть энергии, соответствующая переходу $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$, безызлучательно передается невозбужденным ионам Pr^{3+} , переводя их на уровень 1G_4 (рис.2). Это приводит к обратному БПВ от возбужденных ионов Nd^{3+} к невозбужденным ионам Pr^{3+} . Обратная связь, т. е. возвращение части энергии в систему, способствует оптимизации условий накачки на $\lambda = 1.06$ мкм и увеличению эффективности люминесценции на интересующем нас переходе $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ с $\lambda \approx 1.34$ мкм.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована принципиальная возможность наблюдения кооперативной сенсibilизированной люминесценции в диапазоне ~ 1.34 мкм в силикатном стекле, активированном парой $\text{Pr}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$, при облучении образцов стекол лазерным излучением с $\lambda = 1.06$ мкм и установлен механизм БПВ, ответственный за люминесценцию. Полученный результат стимулирует дальнейшие исследования этого явления в оптических волокнах с целью создания лазерной среды в области ~ 1.3 мкм. Перспективным представляется применение в качестве источника возбуждения мощных полупроводниковых лазерных диодов, генерирующих в области $\lambda \approx 1$ мкм.

Работа выполнена по гранту № 2.2 АН Грузии.

1. Nishida Y., Yamida M., Kanamori T., Kobayashi K., Temmyo J., Sudo S., Ohishi Y. *IEEE J. Quantum Electron.*, **34**, 1332 (1998).
2. Machewirth D., Wei K., Kansteva V., Datta R., Snitzer E. Sigel G. *J. Non-Cryst. Solids*, **213 - 214**, 295 (1997).
3. Мокеева Г.А., Лунькин С.П., Феофилов П.П. *ЖПС*, **4**, 245 (1966).
4. Брачковская Н.Б., Грубин А.А., Лунтер С.П., Пржевуский А.К., Раабен Э.Л., Толстой М.Н. *Квантовая электроника*, **3**, 998 (1976).
5. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. *Письма в ЖТФ*, **4**, 471 (1966).

6. Мокеева Г.А., Рейшахрит А.А., Лунькин С.П. *ЖПС*, **5**, 730 (1966).
7. Билак В.И., Зверев Г.М., Карапетян Г.О., Онищенко А.М. *Письма в ЖЭТФ*, **14**, 301 (1971).
8. Антипенко Б.М., Дмитриук А.В., Зубкова В.С., Карапетян Г.О., Мак А.А. *Изв. АН. Сер. физич.*, **37**, 466 (1973).
9. Jacson S.D., King T.A. *IEEE J. Quantum Electron.*, **34**, 1578 (1998).
10. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. *Лазерные фосфатные стекла* (М., Наука, 1980, с.135).
11. Денкер Б.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Щербаков И.А. *Квантовая электроника*, **5**, 847 (1978).
12. Арбузов В.И., Галант Е.И., Лунтер С.Г., Миронов А.Н., Федоров Ю.К. *Физика и химия стекла*, **4**, 439 (1978).

G.F.Chanturiya, Yu.M.Blavidze, Sh.Sh.Gvatua, G.A.Nakashidze, R.A.Tatarashvili, Kh.I.Gaprindashvili. Excitation energy transfer between Pr³⁺ and Nd³⁺ rare-earth ions in silicate glass.

Nonradiative excitation transfer (NET) was observed between trivalent Pr³⁺ and Nd³⁺ ions in silicate glass. Cooperative sensitisation of luminescence of Pr³⁺ ions by Nd³⁺ ions in the $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ transition was observed as a result of NET. The luminescence was excited by the cw radiation of an Nd³⁺:YAG laser with a power of ~ 800 mW ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$) operating on the basis of the $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ transition at the wavelength corresponding to the Pr³⁺ absorption band. The NET mechanism, responsible for the luminescence of the Nd³⁺ ion at the wavelength corresponding to the band with a maximum at $\lambda = 1.34 \mu\text{m}$, is discussed.