

Антистоксова люминесценция алюмо- и фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом, при двухступенчатом ИК возбуждении

С.В.Фирстов, К.Е.Рюмкин, В.Ф.Хопин, С.В.Альшев, Е.Г.Фирстова,
М.А.Мелькумов, А.Н.Гурьянов, Е.М.Дианов

Исследованы люминесцентные свойства световодов с сердцевиной из алюмо- и фосфоросиликатного стекла, легированного висмутом, при ступенчатом ИК возбуждении. Получены новые экспериментальные данные о свойствах центров люминесценции, формирующихся в световодах такого типа.

Ключевые слова: висмут, световод, висмутовые центры, двухступенчатое возбуждение.

1. Введение

Волоконные световоды, легированные висмутом, – активные среды, обладающие уникальными оптическими и лазерными характеристиками, которые преимущественно обусловлены физико-химическими свойствами легирующей примеси. В настоящее время созданы висмутовые световоды с усилением в диапазоне 1100–1800 нм и на их основе (в НЦВО РАН) впервые в мире реализованы лазеры и усилители, работающие в области 1140–1775 нм [1–6]. Необходимо отметить, что потенциальные возможности этих активных сред полностью не изучены до сих пор. Низкая концентрация висмута в световодах, используемых для лазеров, и быстрый рост непросветляемых потерь при повышении концентрации висмута [7, 8] являются основными факторами, сдерживающими широкое практическое применение таких световодов. Преодоление этих трудностей без ясного понимания физической природы висмутовых активных центров (ВАЦ), которая по-прежнему остается объектом обсуждения, невозможно. Нет сомнений, что проведение дополнительных исследований и накопление объема экспериментальных данных о таких средах позволит углубить знания о природе висмутовых центров и их свойствах, что важно для создания лазерных сред с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Следует отметить, что характерной особенностью висмутовых световодов является сильная зависимость их оптических свойств от химического состава стекла. С одной стороны, благодаря этому стало возможным получение лазерной генерации в столь широкой спектральной области. С другой стороны, это создает значительные

трудности при изучении и интерпретации полученных результатов, в частности спектрально-люминесцентных свойств световодов, из-за сильного перекрытия полос поглощения и люминесценции, принадлежащих различным активным центрам. Определенные успехи в изучении спектрально-люминесцентных свойств ВАЦ были получены после изготовления световодов простого состава: $\text{SiO}_2 + \text{Bi}$ и $\text{GeO}_2 + \text{Bi}$. Установлено, что в таких средах формируется преимущественно один тип ИК центров, ответственных за оптическое усиление и лазерную генерацию в ближней ИК области. Определены также схемы энергетических уровней таких центров. Однако даже в этом случае потребовалось применение двух методов исследования – Combined Emission-Excitation Spectroscopy (CEES) (построение контурных диаграмм интенсивности люминесценции в зависимости от длин волн возбуждения и люминесценции) [9, 10] и Two-Step Excitation Spectroscopy (TSES) (двухступенчатое возбуждение) [11]. TSES-метод позволяет изучать свойства ВАЦ с определенной структурой энергетических уровней, что существенно отличает его от CEES-метода.

Световоды более сложного состава (фосфо- или алюмосиликатные световоды с висмутом), для которых характерно сильное неоднородное уширение полос поглощения и люминесценции, уже исследовались CEES методом. Однако, в отличие от световодов простого состава, определение положений уровней ВАЦ вызывало затруднения, особенно для алюмосиликатных световодов [9].

В настоящей работе приведены результаты, касающиеся изучения люминесцентных свойств алюмо- и фосфоросиликатных волоконных световодов, легированных висмутом, при двухступенчатом ИК возбуждении (TSES-метод).

2. Экспериментальная часть

В качестве исследуемых образцов выбраны одноволоконные волоконные световоды с длиной волны отсечки второй моды около 1 мкм. Световоды были вытянуты из заготовок, изготовленных методом MCVD. Сердцевина световодов составляла ~6–8 мкм в диаметре и состояла преимущественно из легированного висмутом кварцевого стекла с добавками небольшого (2–4 мол. %) количе-

С.В.Фирстов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Институт физики и химии Мордовского государственного университета им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68; e-mail: fir@fo.gpi.ru

К.Е.Рюмкин, С.В.Альшев, Е.Г.Фирстова, М.А.Мелькумов, Е.М.Дианов. Научный центр волоконной оптики РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38

В.Ф.Хопин, А.Н.Гурьянов. Институт химии высокочистых веществ им Г.Г.Десятых РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Тропинина, 49

Табл.1. Характеристики висмутовых световодов.

Образец	Состав	Поглощение* (дБ/м)	Оптическое усиление при 300/77 К (дБ/м)
P1	P ₂ O ₅ -SiO ₂ -Bi	0.27	~0.05/нет данных
A1	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Bi	1.5	0.3/0.5
A2	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Bi	8.6	отсутствует/2
A3	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -Bi	50	отсутствует

*Значения коэффициента поглощения алюмосиликатных световодов приведены для длины волны 1000 нм, фосфоросиликатного световода – для $\lambda = 1240$ нм.

ства P₂O₅ или Al₂O₃. Общая концентрация висмута во всех световодах не превышала 0.02 ат. % (порог чувствительности измерительного оборудования), при этом исследуемые алюмосиликатные световоды содержали различные количества активных центров, оценка которых производилась по уровню поглощения. Основные характеристики световодов приведены в табл.1.

В настоящей работе измерения люминесценции проводились с применением последовательного двухступенчатого возбуждения. Использовалась экспериментальная схема, подробно описанная в работе [11]. Ранее эта схема измерений успешно применялась для изучения ВАЦ в световодах простого состава (с сердцевинной из кварцевого и германатного стекла, легированного висмутом). Кроме того, двухступенчатое возбуждение люминесценции использовалось при изучении сред, активированных редкоземельными ионами (см., напр., [12]). Принцип данного метода основан на применении излучения с двумя различными длинами волн для возбуждения активной среды, причем одна из них фиксирована и соответствует длине волны одного из переходов – GSA (Ground State Absorption) или ESA (Excited State Absorption), а другая сканируется с определенным шагом. Таким образом, антистоксова люминесценция возникает при совпадении энергий переходов с энергией квантов возбуждающего излучения (резонансный характер).

Для проведения измерений в качестве источника возбуждающего излучения использовался суперконтинуум (Fianium SC450). Из широкого спектра излучения суперконтинуума с помощью акустооптического фильтра (Crystal Technology Inc AODS 20160-8) вырезались две спектральные полосы (с шириной $\Delta\lambda \sim 5$ нм) λ_{ex1} и λ_{ex2} . Длина волны λ_{ex1} оставалась неизменной, а λ_{ex2} изменялась с шагом 10 нм; диапазон изменения λ_{ex2} составлял 1100–2000 нм. Мощность излучения на каждой длине волны возбуждения составляла 200–700 мкВт. Регистрация люминесценции осуществлялась спектрометрами Ocean Optics QE65000 и NIRQuest в диапазоне 400–1600 нм. Измерения проводились при комнатной температуре и температуре жидкого азота. При обработке полученных результатов спектры люминесценции нормировались на функцию пропускания измерительной схемы, мощность возбуждающего излучения и спектральную чувствительность спектрометра.

3. Обсуждение результатов

На рис.1 представлены спектры люминесценции фосфоросиликатного световода (P1), полученные при двухступенчатом и одноступенчатом возбуждении. Видно,

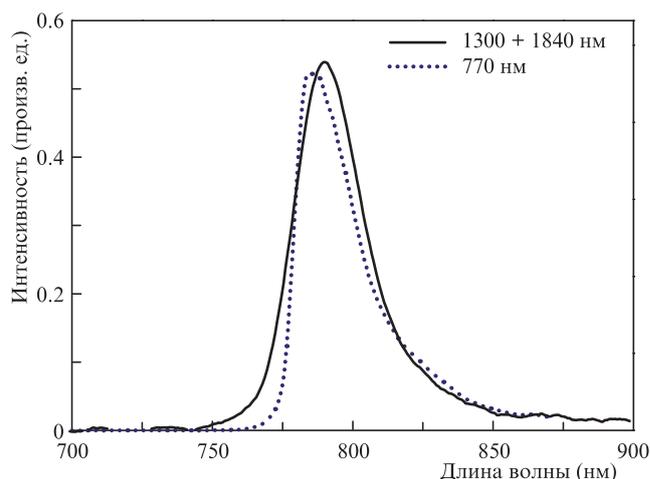


Рис.1. Спектры люминесценции образца P1 при одноступенчатом (770 нм) и двухступенчатом возбуждении (1300 + 1840 нм).

что в обоих случаях наблюдается люминесценция в области 750–780 нм. Наблюдаемое сходство полученных спектров стоксовой и антистоксовой люминесценции при различных схемах возбуждения свидетельствует о том, что в обоих случаях люминесценция возникает в результате одного и того же оптического перехода, принадлежащего одному активному центру. Подобная ситуация наблюдалась и для алюмосиликатного образца (A1). Однако в этом случае максимум люминесценции располагался в более коротковолновой области (~740 нм), чем в образце P1.

Зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции световодов A1 и P1 от длины волны возбуждающего излучения λ_{ex2} приведены на рис.2. Видно, что для обоих типов световодов наблюдаются две полосы, одна из которых расположена в коротковолновой, а другая – в длинноволновой области. Положение первой полосы соответствует энергии перехода между основным и первым возбужденным (метастабильным) уровнями, тогда как положение второй – переходу между первым возбужденным (метастабильным) и вторым возбужденным уровнями. На рис.2 также представлены спектры оптического усиления световодов. Подобие форм и спектрального положения максимумов коротковолновых полос для алюмо- и фосфоросиликатного образцов с соответствующими параметрами спектров оптического усиления свидетельствует о том, что антистоксова люминесценция возникает в результате перехода между энергетическими уровнями активного центра, ответственного за оптическое усиление.

Полученные зависимости для различных типов световодов (в том числе из чистого кварцевого и германатного стекол, описанных ранее в [11]), представлены на рис.3. У всех световодов в исследуемой спектральной области наблюдаются два характерных максимума, положение которых зависит от добавки, вводимой в кварцевое стекло. Видно, что для ВАЦ, формирующихся в алюмо- и фосфоросиликатных световодах, максимумы сдвигаются в коротковолновую область, т.е. энергии переходов ВАЦ в этих световодах больше, чем энергии переходов ВАЦ в чисто кварцевом световоде.

Обратная ситуация имеет место для ВАЦ в германосиликатном световоде, для которого характерно уменьшение энергий переходов по сравнению с ВАЦ в кварце-

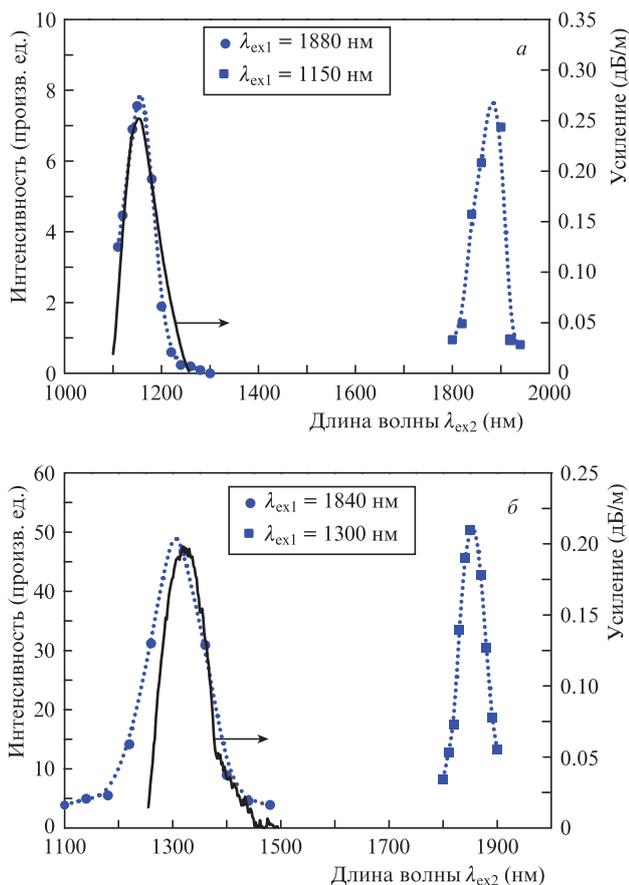


Рис.2. Спектры возбуждения антистоксовой люминесценции при двухступенчатом возбуждении (пунктир) и оптического усиления (сплошная кривая) алумосиликатного (а) и фосфоросиликатного (б) световодов, легированных висмутом.

вом стекле. Экспериментально определенные положения энергетических уровней для ВАЦ в алумосиликатных световодах соответствуют энергиям примерно 8770 и 13510 см⁻¹. В целом, полученные результаты для спектрального диапазона 1100 – 2000 нм свидетельствуют о подобии схем энергетических уровней активных центров в представленных стеклянных матрицах.

Следует отметить, что приведенные результаты по двухступенчатому возбуждению, относятся к лазерным

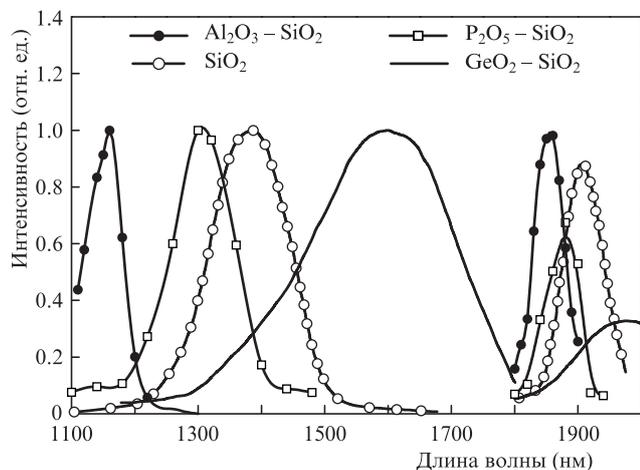


Рис.3. Зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от длины волны возбуждения (при двухступенчатом возбуждении) для различных типов волоконных световодов.

световодам, для которых характерно низкое содержание висмута. Известно, что увеличение общей концентрации висмута может весьма негативно сказываться на оптических и лазерных характеристиках световодов (особенно ярко проявляется в алумосиликатных световодах), поскольку в этом случае происходит существенное возрастание непроектируемых потерь [13, 14] и снижение оптического усиления [7]. Поэтому методом TSES мы исследовали алумосиликатные световоды с различным уровнем поглощения. Помимо образца А1, использовались световоды А2 и А3 с более высоким уровнем поглощения. Основное различие между этими световодами состояло в том, что образец А2 обладал оптическим усилением только при температуре 77 К, тогда как образец А3 не усиливал ни при T = 300 К, ни при 77 К (см. табл.1).

На рис.4 представлены спектры антистоксовой люминесценции исследуемых световодов при одно- и двухступенчатом ИК возбуждении, полученные при T = 77 К. Видно, что спектры антистоксовой люминесценции образцов различаются. В частности, для образца А1 характерным было появление узкой полосы антистоксовой люминесценции на длине волны 750 нм только при двухступенчатом возбуждении (1150 + 1880 нм), тогда как в случае световода А2 наблюдалась новая более широкая полоса люминесценции в области 780 нм, причем для ее появления было достаточно возбуждения излучением с одной длиной волны (в частности, 1150 нм). Узкая полоса на λ = 750 нм наблюдалась только при возбуждении излучением с двумя соответствующими длинами волн. В световоде А3 была зарегистрирована только широкая полоса антистоксовой люминесценции. Узкую полосу люминесценции в области 750 нм обнаружить не удалось. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что, во-первых, полоса антистоксовой люминесценции в области 750 нм обусловлена висмутовыми активными центрами, ответственными за оптическое усиление и лазерную генерацию; во-вторых, при росте концентрации висмута происходит появление новых излучающих центров с более широкими полосами люминесценции, а лазерные активные центры исчезают.

Для образца А3 с высоким уровнем поглощения были также измерены спектральные зависимости интенсивности широкой полосы антистоксовой люминесценции с

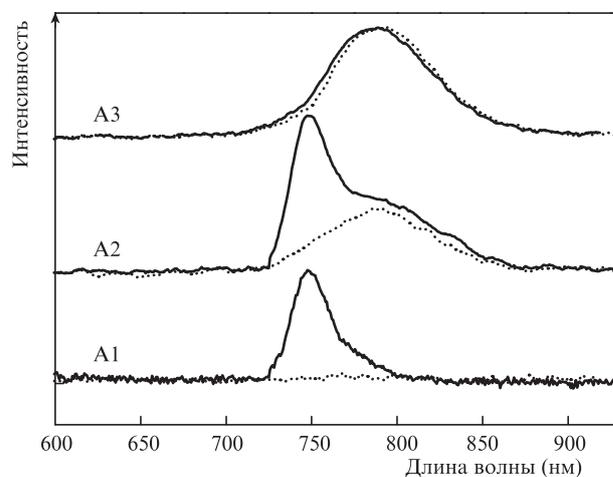


Рис.4. Спектры антистоксовой люминесценции, полученные при одноступенчатом (1150 нм) (пунктир) и двухступенчатом (1150 + 1880 нм) возбуждении (сплошная кривая) при T = 77 К, для алумосиликатных световодов А1–А3 с различным уровнем поглощения.

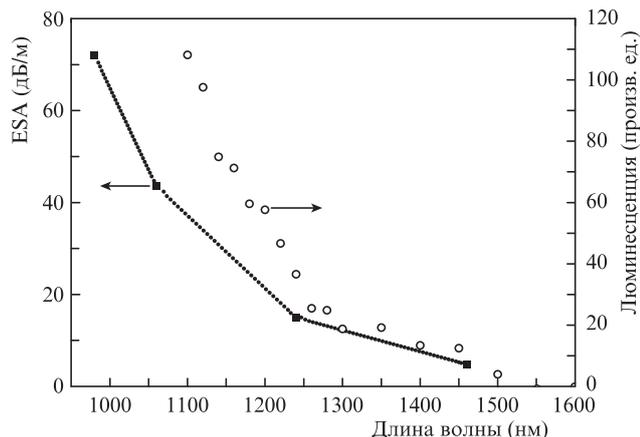


Рис.5. Зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции на 780 нм и поглощения из возбужденного состояния на 1100 нм (ESA) (для образца А3) от длины волны накачки.

максимумом на 780 нм (одноступенчатое возбуждение) и поглощения из возбужденного состояния (ESA), наводимого на длине волны 1100 нм в присутствии возбуждающего излучения на $\lambda_{\text{ex}} = 975, 1060, 1240$ и 1460 нм (схема измерений ESA детально описана в работе [15]). Полученные зависимости представлены на рис.5. Следует отметить, что ESA наблюдалось для всех используемых длин волн возбуждения, причем уровень поглощения (как и уровень наблюдаемой антистоксовой люминесценции) монотонно снижался с возрастанием λ_{ex} . Максимальное значение наведенного поглощения (~ 80 дБ/м) получено для $\lambda_{\text{ex}} = 975$ нм.

Помимо ESA, были измерены зависимости насыщения ИК стоксовой люминесценции, возникающей в результате перехода ВАЦ с первого возбужденного уровня на основной уровень, и антистоксовой люминесценции при переходе ВАЦ со второго возбужденного уровня на основной уровень. В качестве источника накачки использовался полупроводниковый лазерный диод с длиной волны 1240 нм и выходной мощностью ~ 300 мВт. Полученные зависимости представлены на рис.6. Как видно из рисунка, интенсивность стоксовой люминесценции растет линейно (а антистоксовой – квадратично) при увеличении мощности накачки до 10 мВт. При дальнейшем увеличении мощности накачки рост интенсивности ИК люминесценции (в двойном логарифмическом масштабе) замедляется (с коэффициентом ~ 0.5), рост антистоксовой люминесценции также замедляется (коэффициент составляет ~ 1). Однако насыщения ИК люминесценции не наблюдается даже при мощности накачки ~ 300 мВт (интенсивность ~ 1 МВт/см²), что в несколько раз превосходит мощность насыщения ИК люминесценции ВАЦ в световодах, используемых для лазерной генерации [16, 17].

Полученные зависимости насыщения люминесценции от мощности накачки характерны для оптических сред, в которых между активными центрами происходит перенос энергии с переходом из возбужденного состояния на более высокий уровень, то есть процесс апконверсии. По-видимому, именно наличием апконверсии определяется ход зависимостей насыщения люминесценции от накачки. Детальные расчеты скоростных уравнений для подобных систем неоднократно рассматривались в литературе (см., напр., [18]). Полученные результаты не противоречат тому, что в такой системе, помимо апконверсии, может также присутствовать поглощение из возбужденного

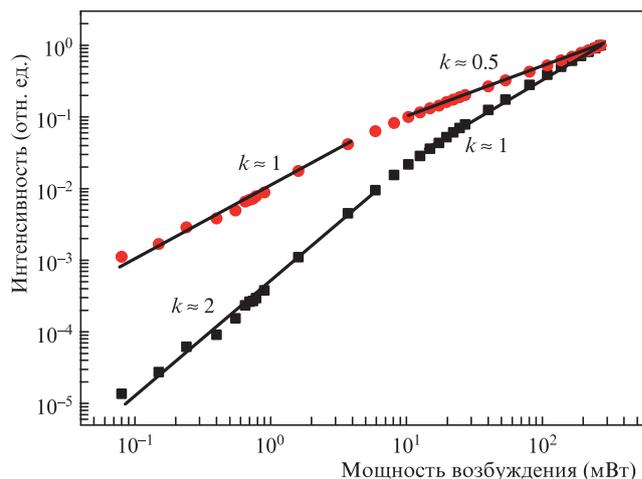


Рис.6. Зависимости интенсивности стоксовой (●) и антистоксовой (■) люминесценции от мощности накачки (двойной логарифмический масштаб) для световода А3.

состояния. Предположения о существовании апконверсионных процессов в висмутовых световодах высказывались в работах [17, 19]. Таким образом, в световодах с высоким уровнем поглощения антистоксова люминесценция может возникать в результате двух процессов: ESA и апконверсии. Представленные на рис.4 результаты свидетельствуют о том, что интенсивность широкой полосы антистоксовой люминесценции в области 780 нм возрастает для световодов с высоким уровнем поглощения и не наблюдается в световодах с низким уровнем поглощения. Таким образом, широкая полоса антистоксовой люминесценции, регистрируемая в световодах с поглощением примерно от 10 дБ/м на длине волны 1000 нм, вероятно, обусловлена процессом апконверсии в новых центрах, отличных от лазерных активных центров в световодах с низкой концентрацией висмута.

4. Заключение

В настоящей работе проведены исследования люминесцентных свойств висмутовых световодов при двухступенчатом ИК возбуждении. Получены спектры возбуждения антистоксовой люминесценции на 750 нм для алюмосиликатного световода и на 770 нм – для фосфоросиликатного. Показано, что обнаруженные полосы, а следовательно, и переходы между энергетическими уровнями принадлежат центрам, ответственным за оптическое усиление.

Обнаружена новая широкая полоса антистоксовой люминесценции с максимумом на длине волны около 780 нм, возникающая в алюмосиликатных световодах с высоким поглощением (выше 10 дБ/м на 1000 нм). Результаты, полученные для таких световодов, свидетельствуют об отсутствии в них ВАЦ, вызывающих усиление, и указывают на формирование новых, отличных от ВАЦ, висмутовых центров, для которых характерен процесс апконверсии, отвечающий за появление новой широкополосной антистоксовой люминесценции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-02-00440 А).

1. Dianov E.M. *Light: Science and Applications*, 1, e12 (2012).
2. Shubin A.V., Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Medvedkov O.I., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, 37, 2589 (2012).

3. Melkumov M.A., Bufetov I.A., Shubin A.V., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **36**, 2408 (2011).
4. Bufetov I.A., Melkumov M.A., Firstov S.V., Riumkin K.E., Shubin A.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **20**, 0903815 (2014).
5. Firstov S.V., Alyshev S.V., Riumkin K.E., Melkumov M.A., Medvedkov O.I., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **40**, 4360 (2015).
6. Firstov S., Alyshev S., Melkumov M., Riumkin K., Shubin A., Dianov E. *Opt. Lett.*, **39**, 6927 (2014).
7. Dvoyrin V.V., Kir'yanov A.V., Mashinsky V.M., Medvedkov O.I., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *IEEE J. Quantum Electron.*, **46**, 182 (2010).
8. Kir'yanov A.V., Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Barmenkov Yu.O., Dianov E.M. *Appl. Phys.*, **109**, 023113 (2011).
9. Firstov S.V., Khopin V.F., Bufetov I.A., Firstova E.G., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **19**, 19551 (2011).
10. Фирстова Е.Г., Буфетов И.А., Хопин В.Ф., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Нищев К.Н., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М. *Квантовая электроника*, **45**, 59 (2015).
11. Firstov S.V., Khopin V.F., Velmiskin V.V., Firstova E.G., Bufetov I.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Express*, **21**, 18408 (2013).
12. Arahira Sh., Watanabe K., Shinozaki K., Ogawa Y. *Opt. Lett.*, **17**, 1679 (1992).
13. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Bulatov L.I., Bufetov I.A., Shubin A.V., Melkumov M.A., Kustov E.F., Dianov E.M., Umnikov A.A., Khopin V.F., Yashkov M.V., Guryanov A.N. *Opt. Lett.*, **31**, 2966 (2006).
14. Zlenko A.S., Mashinsky V.M., Iskhakova L.D., Semjonov S.L., Koltashev V.V., Karatun N.M., Dianov E.M. *Opt. Express*, **20**, 23186 (2012).
15. Riumkin K.E., Melkumov M.A., Varfolomeev I.A., Shubin A.V., Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Umnikov A.A., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Opt. Lett.*, **39**, 2503 (2014).
16. Dvoyrin V.V., Mashinsky V.M., Dianov E.M., Umnikov A.A., Yashkov M.V., Guryanov A.N. *Proc. OFC'2006* (Anaheim, CA, USA, 2006, paper OTuH4).
17. Bufetov I.A., Firstov S.V., Khopin V.F., Guryanov A.N., Dianov E.M. *Proc. ECOC* (Brussels, Belgium, 2008, paper Tu.3.B.4).
18. Pollnau M., Gamelin D.R., Luthi S.R., Gudel H.U., Hehlen M.P. *Phys. Rev. B*, **61**, 3337 (2000).
19. Qiu Y., Wang J., Jin Y. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **7658**, paper 76581T-5 (2010).