

УДК 535.37

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-4-520-524

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЭРБИЯ В БРОМИДНО-ФТОРИДНЫХ ФОТО-ТЕРМО-РЕФРАКТИВНЫХ СТЕКЛАХ

Х. Нассер, В.А. Асеев, А.И. Игнатьев, Н.В. Никоноров

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация  
 Адрес для переписки: khaldoonnaser@yahoo.com

### Информация о статье

Поступила в редакцию 23.05.20, принята к печати 29.06.20  
 Язык статьи — русский

**Ссылка для цитирования:** Нассер Х., Асеев В.А., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В. Спектрально-люминесцентные свойства эрбия в бромидно-фторидных фото-термо-рефрактивных стеклах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2020. Т. 20. № 4. С. 520–524. doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-4-520-524

### Аннотация

**Предмет исследования.** Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики ионов эрбия в бромидно-фторидных фото-термо-рефрактивных стеклах с концентрацией оксида эрбия 0,1 мол.% и иттербия 1–2 мол.%. Спектроскопические параметры, такие как сечения вынужденного излучения ионов эрбия на длине волны 1,5 мкм, эффективность переноса энергии с ионов иттербия на ионы эрбия и квантовый выход, рассчитаны на основе измеренных спектров поглощения в данных стеклах. Спектры усиления/потерь ионов эрбия в инфракрасном диапазоне рассчитаны для разных значений инверсии населенности. **Методы.** Бромидно-фторидные фото-термо-рефрактивные стекла синтезированы в электрической печи при температуре 1480 °С в течение 5 ч на воздухе. Для определения спектроскопических параметров интенсивности использована теория Джадда–Офельта. Спектры усиления получены с помощью теории МакКамбера. **Основные результаты.** Установлено, что сечение вынужденного излучения ионов эрбия на длине волны 1,5 мкм является типичным для эрбия в силикатных стеклах. Квантовый выход излучения на той же длине волны достигал 95 %, а эффективность переноса энергии составила 86 %. Коэффициент усиления имел положительное значение, когда параметр инверсии населенности был более 0,5. **Практическая значимость.** Бромидно-фторидные фото-термо-рефрактивные стекла, активированные ионами эрбия и иттербия, имеют сопоставимые спектрально-люминесцентные характеристики с коммерческими лазерными силикатными стеклами. Кроме того, в них возможна запись высокоэффективных брэгговских решеток. Таким образом, эти стекла могут быть перспективными для создания на их основе лазеров с распределенной обратной связью, которые имеют сверхузкие линии генерации.

### Ключевые слова

бромидно-фторидное фото-термо-рефрактивное стекло, иттербий, эрбий, лазер с распределенной обратной связью

doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-4-520-524

## ERBIUM SPECTRAL-LUMINESCENT CHARACTERISTICS IN BROMIDE- FLUORIDE PHOTO-THERMO-REFRACTIVE GLASSES

Kh. Nasser, V.A. Aseev, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov

ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation  
 Corresponding author: khaldoonnaser@yahoo.com

### Article info

Received 23.05.20, accepted 29.06.20  
 Article in Russian

**For citation:** Nasser Kh., Aseev V.A., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V. Erbium spectral-luminescent characteristics in bromide-fluoride photo-thermo-refractive glasses. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2020, vol. 20, no. 4, pp. 520–524 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2020-20-4-520-524

### Abstract

**Subject of Research.** The paper presents the study of spectral-luminescent characteristics of erbium ions in bromide-fluoride photo-thermo-refractive glasses with 0.1 mol% of erbium oxide and 1-2 mol% of ytterbium oxide concentration. Such spectroscopic parameters as stimulated emission cross-section of erbium ions at a wavelength of 1.5 microns,

the efficiency of energy transfer from ytterbium to erbium ions, and the quantum efficiency are calculated based on the measured absorption spectra of glasses under study. The gain/loss spectra of erbium ions in the infra-red range are calculated for various population inversion values. **Methods.** Bromide-fluoride photo-thermo-refractive glasses were synthesized in an electric furnace at the temperature of 1480 °C for 5 hours in the air. Judd-Ofelt theory was used for determination of spectroscopic intensity parameters. The amplification spectra were obtained using McCumber theory. **Main Results.** It was found that the stimulated emission cross-section of erbium ions at a wavelength of 1.5 microns is typical for erbium in silicate glasses. The quantum efficiency of radiation at the same wavelength reached 95 %, and the energy transfer efficiency was 86 %. The gain factor had a positive value when the population inversion parameter was higher than 0.5. **Practical Relevance.** Bromide-fluoride photo-thermo-refractive glasses activated with erbium and ytterbium ions have spectral-luminescent characteristics comparable with commercial laser silicate glasses. In addition, they allow for recording of highly efficient Bragg gratings. Thus, these glasses can be promising candidates for creating distributed feedback lasers with ultra-narrow spectral lines.

**Keywords**

bromide-fluoride photo-thermo-refractive glass, ytterbium, erbium, distributed-feedback laser

**Введение**

Лазеры с длиной волны около 1,5 мкм широко используются в различных областях спектроскопии и оптотелекоммуникации, а также в управлении и навигации роботов и автомобилей [1]. На данных длинах волн находится минимум оптических потерь в кварцевых волокнах и в атмосфере Земли. Для многих применений, например, в лидарах и квантовых коммуникациях, узкая ширина лазерной линии (менее 100 МГц) является обязательным требованием [2]. Лазеры с распределенными брэгговскими отражателями (DBR) и лазеры с распределенной обратной связью (DFB-лазеры) [3] являются одним из наиболее перспективных устройств для узкополосной генерации. В таких лазерах брэгговская решетка действует как селективное зеркало с очень узкой полосой спектрального отражения и, как следствие, обеспечивает узкую спектральную линию излучения.

Фото-термо-рефрактивное (ФТР) стекло, легированное редкоземельными ионами, является перспективным материалом для создания лазеров с узкой линией генерации. В этом стекле можно записывать голографические решетки [4] за счет выделения кристаллов фторида натрия и бромида серебра (AgBr/NaF) при фото-термо-индуцированной кристаллизации и, в то же время получать лазерную генерацию на редкоземельных ионах [5]. При исследовании лазерных свойств можно использовать расчетные методы, основанные на экспериментальных данных. Одним из основных расчетных методов в случае редкоземельных ионов является теория Джадда–Офельта [5, 6], которая позволяет определять радиационное время жизни и сечения вынужденного излучения. Расчетные методы определения лазерных характеристик являются более быстрыми и менее затратными по сравнению с прямым экспериментом, однако они не учитывают ряд эффектов, например ап-конверсию.

Цель работы — изучение спектрально-люминесцентных свойств легированного иттербием и эрбием ФТР стекла с помощью теории Джадда–Офельта.

**Эксперименты**

ФТР стекла синтезированы в системе Na<sub>2</sub>O–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–NaF–KBr с добавлением Ag<sub>2</sub>O, CeO<sub>2</sub>,

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве фоточувствительных компонентов. Добавление оксидов эрбия и иттербия проводилось путем эквимольного замещения оксида алюминия. Стекла синтезированы в электрической печи в платиновом тигле объемом 0,3 л при температуре 1480 °C в течение 5 ч на воздухе. Для гомогенизации расплава использовалась платиновая мешалка. Отжиг стекла проводился при температуре 480 °C в течение 2 ч, и далее осуществлялось охлаждение стекла до комнатной температуры со скоростью 0,2 К/мин. Было подготовлено два образца с постоянной концентрацией оксида эрбия 0,1 мол.% и разной концентрации оксида иттербия (Стекло1 — 1 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Стекло2 — 2 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Спектры поглощения стекол получены с помощью спектрофотометра (Perkin-Elmer Lambda 900) в спектральном диапазоне 230–1600 нм с разрешением 0,1 нм.

Для измерения спектров флуоресценции и кри-вых затухания в качестве источника возбуждения использовался диодный лазер с длиной волны 980 нм. Монохроматор (Acton-300-Acton Research Corporation), оснащенный приемником InGaAs, использовался для записи спектров флуоресценции.

Теория Джадда–Офельта [5, 6] использовалась для расчета параметров интенсивности  $\Omega_{f=2,4,6}$ . Согласно теории, сила линии  $S$  электрического дипольного  $4f$ -перехода ( $J \rightarrow J'\chi$ ) редкоземельного иона, описывается выражением:

$$S(J; J') = \sum_{f=2,4,6} \Omega_f | \langle S, L \rangle J || U^{(f)} || \langle S', L' \rangle J' \rangle |^2,$$

где  $|U^{(f)}|^2$  — квадраты матричных элементов единичного тензорного оператора;  $S, L, J, S', L', J'$  — спин-, орбитальный и полный угловые моменты начального (конечного) уровня. Параметры интенсивности  $\Omega_{f=2,4,6}$  использованы для получения других спектроскопических параметров, таких как сечения поглощения и вынужденного излучения, которые считаются основными характеристиками, описывающими добротность работы лазера.

**Результаты и обсуждение**

На рис. 1 показаны спектры поглощения ФТР стекол, активированных ионами эрбия и иттербия.

Спектр поглощения состоит из полос с максимумами на 1535, 980, 798, 651, 546, 520, 488, 452, 407 и 377

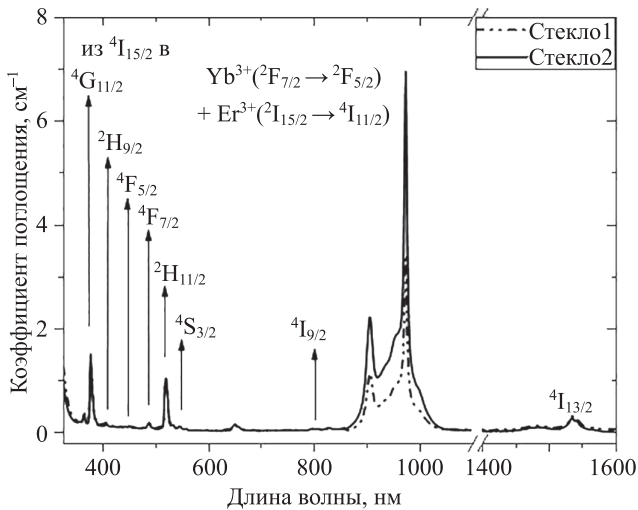


Рис. 1. Спектры поглощения исследуемых стекол

нм, что соответствует переходу иона  $Er^{3+}$  из основного состояния  $^4I_{15/2}$  в возбужденные состояния  $^4I_{13/2}$ ,  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{9/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2}$ ,  $^4F_{7/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^2H_{9/2}$  и  $^4G_{11/2}$ , соответственно. Интенсивная полоса около 980 нм относится к переходу ионов иттербия  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ , этот переход сильно перекрывается с переходом ионов эрбия  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ .

На рис. 2 показаны спектры излучения иттербий-эрбиевых ФТР стекол в диапазоне длин волн 1450–1650 нм. В спектре флюоресценции наблюдается широкая интенсивная полоса флюоресценции ( $\lambda_{ew}$ ) с максимумом около 1530 нм. Возбуждение флюоресценции осуществляется по сенсбилизационной схеме в паре иттербий–эрбий. Излучение накачки поглощается ионом иттербия, который обладает высоким сечением поглощения около 1 мкм и переходит в возбужденное состояние  $^2F_{5/2}$ . Затем происходит безызлучательный перенос возбуждения с иттербия на эрбий (уровень  $^4I_{11/2}$ ). Далее возбуждение безызлучательно релаксирует на уровень  $^4I_{13/2}$ , с которого и происходит излучение.

С помощью данных из поглощения и флюоресценции рассчитаны спектроскопические параметры, такие как квантовый выход  $\eta$ , коэффициент переноса энергии ТЕ, сечение вынужденного излучения  $\sigma$  и времена жизни  $\tau$ . Результаты расчета приведены в таблице.

Квантовый выход флюоресценции определяется как отношение экспериментального времени жизни флюоресценции к радиационному времени жизни  $\tau_{rad}$ . Можно отметить, что спектроскопические параметры являются типичными для эрбия в силикатных стеклах [7, 8], и изменение концентрации иттербия в стекле фактически не влияет на спектральные свойства иона

Таблица. Спектроскопические параметры иттербий-эрбиевых ФТР стекол

Образец	$\sigma (^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}), 10^{-20} \text{ см}^2$	Радиационное время жизни $\tau_{rad} (^4I_{3/2}), \text{ мс}$	Время жизни флюоресценции $\tau_f (^4I_{3/2}), \text{ мс}$	$\eta = \tau_f/\tau_{rad}$	ТЕ, %
Стекло1	0,6	15	14,9	99	80
Стекло2	0,6	15	14,4	96	86

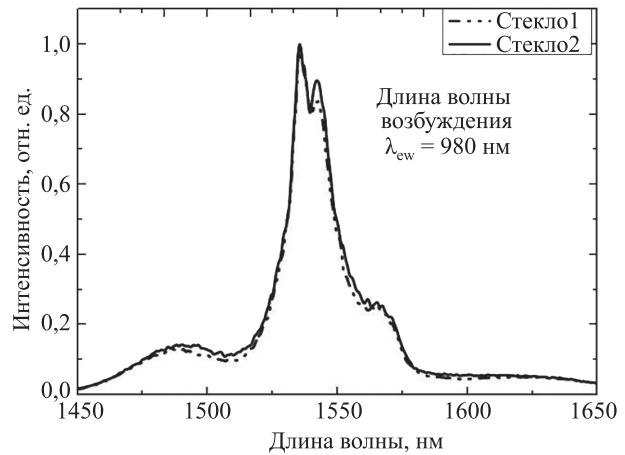


Рис. 2. Спектры флюоресценции иона эрбия переход  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$

эрбия, а приводит к увеличению коэффициента переноса энергии ТЕ.

На рис. 3 показаны спектры усиления/потерь при разных значениях инверсии населенности  $\gamma$ , полученные с помощью формулы:

$$G(\lambda, \gamma) = \gamma\sigma_{em}(\lambda) + (1 - \gamma)\sigma_{abs}(\lambda),$$

где  $\sigma_{abs}$  — сечение поглощения;  $G(\lambda, \gamma)$  — коэффициент усиления;  $\lambda$  — длина волны;  $\sigma_{em}$  — сечение вынужденного излучения, рассчитанного с помощью выражения МакКамбера [9]:

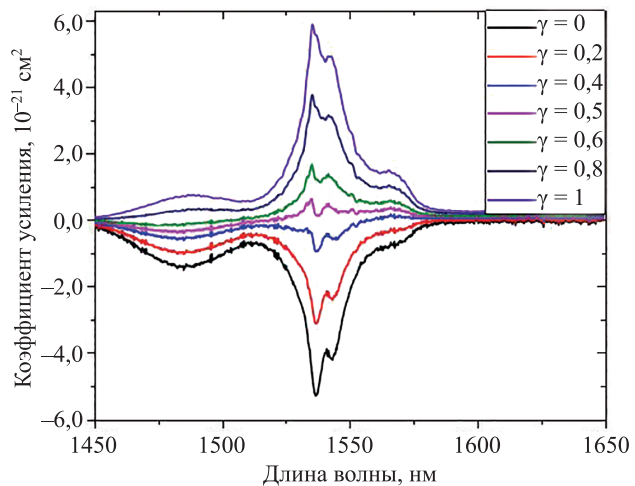


Рис. 3. Спектр усиления при различных параметрах инверсии населенности  $\gamma$

$$\sigma_{em}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp \left[ \left( E_{ZL} - \frac{hc}{\lambda} \right) / K_B T \right],$$

где  $Z_l$  и  $Z_u$  — статистические суммы нижнего и верхнего уровней;  $E_{ZL}$  — энергия нулевой линии;  $h$  — постоянная Планка;  $c$  — скорость света;  $\lambda$  — длина волны;  $K_B$  — постоянная Больцмана;  $T$  — комнатная температура.

При уровнях населенности выше 0,5 значение коэффициента усиления становится положительным в диапазоне длин волн 1530–1570 нм. Максимальное значение коэффициента усиления может быть достигнуто в случае полной инверсии населения ( $\gamma = 1$ ), в этом случае сечение вынужденного излучения составляет  $0,6 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>.

### Заключение

Исследованы спектрально-люминесцентные свойства ионов эрбия в бромидно-фторидных фото-тер-

мо-рефрактивных стеклах, активированных эрбием и иттербием. Показано что увеличение концентрации оксида иттербия с 1 до 2 мол.% приводит к увеличению вероятности переноса возбуждения с иттербия на эрбий до 86 %. Сечение вынужденного излучения ионов эрбия на длине волны 1,5 мкм составило  $0,6 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>, а квантовый выход излучения достигает 95 %. Коэффициент усиления для типичных уровней накачки порядка 0,6 составил  $1,62 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>.

Показано, что иттербий-эрбиевые фото-термо-рефрактивные стекла обладают спектрально-люминесцентными характеристиками, типичными для ионов эрбия в коммерческих лазерных силикатных стеклах. Кроме того, фото-термо-рефрактивное стекло дает дополнительную возможность записи в объеме лазерной среды [10]. И, таким образом, фото-термо-рефрактивное стекло, активированное ионами иттербия и эрбия, является материалом для создания лазеров с распределенной обратной связью.

### Литература

- Williams G.M. Optimization of eyesafe avalanche photodiode lidar for automobile safety and autonomous navigation systems // *Optical Engineering*. 2017. V. 56. N 3. P. 031224. doi: 10.1117/1.oe.56.3.031224
- Diaz J.C.F., Carter W.E., Shrestha R.L., Glennie C.L. LiDAR Remote Sensing // *Handbook of Satellite Applications*. Springer International Publishing, 2017. P. 929–980. doi: 10.1007/978-3-319-23386-4\_44
- Nakamura M., Yen H.W., Yariv A., Garmire E., Somekh S., Garvin H.L. Laser oscillation in epitaxial GaAs waveguides with corrugation feedback // *Applied Physics Letters*. 1973. V. 23. N 5. P. 224–225. doi: 10.1063/1.1654867
- Nikonorov N., Aseev V., Dubrovin V., Ignatiev A., Ivanov S., Sgibnev Y., Sidorov A. Photonic, plasmonic, fluidic, and luminescent devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glass // *Springer Series in Optical Sciences*. 2018. V. 218. P. 83–113. doi: 10.1007/978-3-319-98548-0\_5
- Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions // *Physical Review*. 1962. V. 127. N 3. P. 750–761. doi: 10.1103/PhysRev.127.750
- Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions // *Journal of Chemical Physics*. 1962. V. 37. N 3. P. 511–520. doi: 10.1063/1.1701366
- Zhang D., Chen B., Liu Z., Li S., Hu L. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>O–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2004. V. 87. N 12. P. 2228–2231. doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07496.x
- Berneschi S., Bettinelli M., Brenci M., Calzolari R., Chiasera A., Ferrari M., Matterelli M., Montagna M., Conti G.N., Pelli S., Sebastiani S., Siligardi S., Speghini A., Righini G.C. Optical and spectroscopic properties of a new erbium-doped soda-lime-aluminosilicate glass for integrated optical amplifiers // *Proceedings of SPIE*. 2006. V. 6025. P. 60251M. doi: 10.1117/12.667070
- McCumber D.E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra // *Physical Review*. 1964. V. 136. N 4A. P. 954–957. doi: 10.1103/PhysRev.136.A954
- Efimov A.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Postnikov E.S. Quantitative UV-VIS spectroscopic studies of photo-thermo-refractive glasses. I. Intrinsic, bromine-related, and impurity-related UV absorption in photo-thermo-refractive glass matrices // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. V. 357. N 19–20. P. 3500–3512. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.031

### References

- Williams G.M. Optimization of eyesafe avalanche photodiode lidar for automobile safety and autonomous navigation systems. *Optical Engineering*, 2017, vol. 56, no. 3, pp. 031224. doi: 10.1117/1.oe.56.3.031224
- Diaz J.C.F., Carter W.E., Shrestha R.L., Glennie C.L. LiDAR Remote Sensing. *Handbook of Satellite Applications*. Springer International Publishing, 2017, pp. 929–980. doi: 10.1007/978-3-319-23386-4\_44
- Nakamura M., Yen H.W., Yariv A., Garmire E., Somekh S., Garvin H.L. Laser oscillation in epitaxial GaAs waveguides with corrugation feedback. *Applied Physics Letters*, 1973, vol. 23, no. 5, pp. 224–225. doi: 10.1063/1.1654867
- Nikonorov N., Aseev V., Dubrovin V., Ignatiev A., Ivanov S., Sgibnev Y., Sidorov A. Photonic, plasmonic, fluidic, and luminescent devices based on new polyfunctional photo-thermo-refractive glass. *Springer Series in Optical Sciences*, 2018, vol. 218, pp. 83–113. doi: 10.1007/978-3-319-98548-0\_5
- Judd B.R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Review*, 1962, vol. 127, no. 3, pp. 750–761. doi: 10.1103/PhysRev.127.750
- Ofelt G.S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, 1962, vol. 37, no. 3, pp. 511–520. doi: 10.1063/1.1701366
- Zhang D., Chen B., Liu Z., Li S., Hu L. Spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup>-doped Na<sub>2</sub>O–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, no. 12, pp. 2228–2231. doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07496.x
- Berneschi S., Bettinelli M., Brenci M., Calzolari R., Chiasera A., Ferrari M., Matterelli M., Montagna M., Conti G.N., Pelli S., Sebastiani S., Siligardi S., Speghini A., Righini G.C. Optical and spectroscopic properties of a new erbium-doped soda-lime-aluminosilicate glass for integrated optical amplifiers. *Proceedings of SPIE*, 2006, vol. 6025, pp. 60251M. doi: 10.1117/12.667070
- McCumber D.E. Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra. *Physical Review*, 1964, vol. 136, no. 4A, pp. 954–957. doi: 10.1103/PhysRev.136.A954
- Efimov A.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Postnikov E.S. Quantitative UV-VIS spectroscopic studies of photo-thermo-refractive glasses. I. Intrinsic, bromine-related, and impurity-related UV absorption in photo-thermo-refractive glass matrices. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, no. 19–20, pp. 3500–3512. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.06.031

**Авторы**

**Нассер Халдун** — инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 57208838107, ORCID ID: 0000-0001-6221-7086, [khaldoonnaser@yahoo.com](mailto:khaldoonnaser@yahoo.com)

**Асеев Владимир Анатольевич** — кандидат физико-математических наук, доцент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7004254881, ORCID ID: 0000-0003-4098-2136, [aseev@oi.ifmo.ru](mailto:aseev@oi.ifmo.ru)

**Игнатиев Александр Иванович** — ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ORCID ID: 0000-0002-4452-5496, [alexandre\\_ignatiev@yahoo.com](mailto:alexandre_ignatiev@yahoo.com)

**Никоноров Николай Валентинович** — доктор физико-математических наук, профессор, профессор, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, Scopus ID: 7003772604, ORCID ID: 0000-0002-1341-067X, [nikonorov@oi.ifmo.ru](mailto:nikonorov@oi.ifmo.ru)

**Authors**

**Khaldoon Nasser** — Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 57208838107, ORCID ID: 0000-0001-6221-7086, [khaldoonnaser@yahoo.com](mailto:khaldoonnaser@yahoo.com)

**Vladimir A. Aseev** — PhD, Associate Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7004254881, ORCID ID: 0000-0003-4098-2136, [aseev@oi.ifmo.ru](mailto:aseev@oi.ifmo.ru)

**Alexander I. Ignatiev** — Leading Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ORCID ID: 0000-0002-4452-5496, [alexandre\\_ignatiev@yahoo.com](mailto:alexandre_ignatiev@yahoo.com)

**Nikolay V. Nikonorov** — D.Sc., Full Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, Scopus ID: 7003772604, ORCID ID: 0000-0002-1341-067X, [nikonorov@oi.ifmo.ru](mailto:nikonorov@oi.ifmo.ru)