

---

---

*По материалам доклада на Третьей Российской конференции с международным участием  
“Стекло: наука и практика” GlasSP2021, Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021 г.*

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРОАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФОСФАТОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТУЛИЯ И ПАРОЙ ТУЛИЙ/ИТТЕРБИЙ

© 2022 г. Н. К. Кузьменко<sup>1, \*</sup>, Е. В. Колобкова<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический Университет),  
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*e-mail: nataliakuz01@yandex.ru

\*\*e-mail: kolobok106@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 07.06.2022 г.

В работе представлены результаты исследования физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств фторфосфатных стекол, легированных ионами тулия и парой тулий/иттербий. Проведенный ДСК анализ показал, что увеличение концентрации редкоземельных ионов приводит к увеличению кристаллизационной устойчивости стекол. Измерение и анализ спектров люминесценции в инфракрасной области спектра, а также изучение переноса энергии от ионов иттербия к ионам тулия показали, что увеличение концентрации ионов тулия приводит к эффективному заселению верхнего лазерного уровня за счет процесса кросс-релаксации. При активации стекла парой тулий/иттербий наблюдается эффективный перенос энергии от ионов иттербия к ионам тулия при концентрациях фторида тулия выше 0.5 мол. %, что также приводит к заселению верхнего лазерного уровня и увеличению интенсивности люминесценции в диапазоне длин волн 1700–1800 нм.

**Ключевые слова:** фторфосфатное стекло, тулий, иттербий, кросс-релаксация

**DOI:** 10.31857/S0132665122100080

### ВВЕДЕНИЕ

Основными преимуществами иона тулия для создания на его основе лазеров и усилителей для средней ИК области являются широкая полоса излучения с максимумом на 1.8 мкм, интенсивная полоса поглощения около 808 нм, что совпадает с длиной волны излучения коммерчески доступного лазерного диода, а также в средах, активированных тулием наблюдается эффект кросс-релаксации, позволяющий создать высокую населенность на верхнем лазерном уровне  $^3F_4$  тулия. Широкая полоса излучения на 1800 нм позволяет создать на основе материала, легированного тулием, перестраиваемый лазер, работающий в среднем инфракрасном (ИК) диапазоне, или лазер с ультракороткими импульсами. Тулиевые лазеры могут излучать и в видимой области благодаря процессу апконверсии. Также на стекле, легированном ионами  $Tm^{3+}$  может

**Таблица 1.** Составы стекол серии 1, мол. %

Образец	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	TmF <sub>3</sub>
Tm0.1	5	39	10	18.5	18.5	10	0.1
Tm0.5	5	39	10	18.5	18.5	9.5	0.5
Tm1.0	5	39	10	18.5	18.5	9.0	1.0
Tm2.0	5	39	10	18.5	18.5	8.0	2.0
Tm3.0	5	39	10	18.5	18.5	7.0	3.0

**Таблица 2.** Составы стекол серии 2, мол. %

Образец	Ba(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	TmF <sub>3</sub>	YbF <sub>3</sub>
Tm0.01Yb5	5	39	10	18.5	18.5	5	0.01	5
Tm0.1Yb5	5	39	10	18.5	18.5	5	0.1	5
Tm0.5Yb5	5	39	10	18.5	18.5	4.5	0.5	5
Tm1.0Yb5	5	39	10	18.5	18.5	4	1.0	5
Tm2.0Yb5	5	39	10	18.5	18.5	3	2.0	5
Tm3.0Yb5	5	39	10	18.5	18.5	2	3.0	5

быть создан волоконный лазер для генерации суперконтинуума. Однако различные безызлучательные процессы могут уменьшить заселенность верхнего лазерного уровня, что может привести к невозможности получения инверсии населенности, или к сильному увеличению порога лазерной генерации. Исследованию спектрально-люминесцентных свойств ионов тулия в различных матрицах посвящено большое число работ [1–5]. Были рассмотрены телуритные, германатные и фторидные стекла. Однако, все перечисленные стекла имели ряд недостатков – токсичность, дороговизну или низкие физико-химические свойства. Среди перечисленных наиболее перспективны фторидные стекла. Однако они имеют высокую склонность к кристаллизации. В наших предыдущих работах по изучению спектрально-люминесцентных характеристик других РЗ ионов [6–9] было показано, что введение малых концентраций фосфатов во фторидное стекло приводит к радикальному уменьшению склонности к кристаллизации при сохранении спектроскопических свойств.

Представленная работа посвящена изучению спектрально-люминесцентных характеристик фтороалюминатных стекол с малым содержанием фосфатов, активированных ионами тулия.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез образцов проводился при температуре 1050°C в течение 30 мин в закрытых стеклоуглеродных тиглях. Для предотвращения горения тигля синтез проводился в аргоновой среде. После извлечения тиглей с расплавом из печи производилась отливка стекла. Далее полученные образцы были помещены в муфельную печь при температуре 450°C, после чего нагрев печи отключался и стекла остывали до комнатной температуры. Все реактивы, используемые в синтезе были качества “х. ч.” или “ос. ч.”. В исследуемых составах происходит эквимольная замена BaF<sub>2</sub> на TmF<sub>3</sub>. Во второй серии стекол добавляется YbF<sub>3</sub> с постоянной концентрацией 5 мол. %. В табл. 1 и 2 представлены составы исследуемых стекол.

Концентрации частиц тулия варьируются в пределах от  $2 \times 10^{19}$  до  $6.2 \times 10^{20}$  ион/см<sup>3</sup> для первой серии и от  $2.05 \times 10^{18}$  до  $6.2 \times 10^{20}$  ион/см<sup>3</sup> для второй серии. Для определе-

ния температур стеклования и кристаллизации был проведен дифференциально-термический анализ. Измерения проводились на дифференциально-сканирующем колориметре для максимальной и минимальной концентраций ионов тулия в обеих сериях исследуемых стекол в температурном диапазоне 20–700°C, скорость измерения 10 К/мин. Спектры люминесценции были измерены с помощью специально собранной экспериментальной установки. Для образцов первой серии для измерения спектров в ИК диапазоне в качестве источника возбуждения был использован полупроводниковый лазер с длиной волны 808 нм. Измерения образцов второй серии в ИК области проводились с использованием лазера на 808 нм, а также лазера с длиной волны 915 нм – для возбуждения через иттербий. В качестве приемников излучения для измерений выступали InGaAs-детектор и PbSe приемник. Все полученные спектры были исправлены на кривую чувствительности детекторов. Кривая чувствительности была прописана с помощью вольфрамовой лампы с цветовой температурой 2800 К. Спектры измерялись в диапазоне 700–2300 нм для возбуждения через тулий и в диапазоне 930–2300 нм для возбуждения через иттербий. Все спектры и времена жизни измерялись на стеклах, перетертых в порошок для устранения эффекта реабсорбции, который приводит к искажению формы спектров и затягиванию кинетических зависимостей люминесценции. Для измерения времени жизни в качестве источника возбуждения использовалась третья гармоника неодимового лазера 355 нм. Приемник излучения – InGaAs-детектор. Времена жизни люминесценции были измерены для уровня  $^3F_4$  тулия в первой серии и для уровня  $^3F_4$  тулия и уровня  $^2F_{5/2}$  иттербия во второй серии, соответствующие длины волн регистрации – 1658 нм для первой серии стекол и 1658 и 1040 нм для второй серии. Для измерения использовался цифровой осциллограф. Все полученные данные обрабатывались в математическом пакете Origin-Pro 2016.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*ДСК анализ.* В ходе работы были измерены кривые ДСК для определения температур стеклования и температуры начала кристаллизации. На рис. 1 представлены полученные зависимости для стекол с наименьшей и наибольшей концентрацией ионов тулия в серии 1.

Согласно ДСК анализу, температура стеклования  $T_g$  для концентрации 0.1 мол. %  $TmF_3$  составила 432°C, а для 3 мол. %  $TmF_3$  эта температура увеличилась до 452°C. Разница температур начала пика кристаллизации и стеклования определяет температурный диапазон  $\Delta T = T_x - T_g$ , в котором может производиться вытяжка оптического волокна. Для стекол первой серии  $\Delta T = 550 - 432 = 118^\circ C$  для 0.1 мол. % и  $\Delta T = 600 - 452 = 148^\circ C$  для 3 мол. %. Увеличение  $T_g$  и  $\Delta T$  связано с замещением фторида бария на фторид РЗИ. Для стекол серии 2 температура стеклования изменяется от 432 до 442°C. При этом происходит и уменьшение температуры начала пика кристаллизации от 600°C для 0.1 мол. % до 590°C для 3 мол. %.  $\Delta T$  для этих систем составило 168 и 148°C соответственно. Совместно легированные стекла показывают большую термическую стабильность. По данным [10] при  $\Delta T$  больше 120°C возможна вытяжка волокна. Стекла обеих серий удовлетворяют этому условию.

*Люминесценция.* Для исследуемых образцов были измерены спектры люминесценции в инфракрасном диапазоне. На рис. 2а представлены спектры для образцов серии 1 при возбуждении на  $\lambda = 808$  нм. Из спектров видно, что при увеличении концентрации ионов тулия происходит увеличение интенсивности полосы, соответствующей переходу  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ , относительно полосы, соответствующей переходу  $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ . Это связано с процессом кросс-релаксации, упрощенная схема которого представлена на рис. 2б.

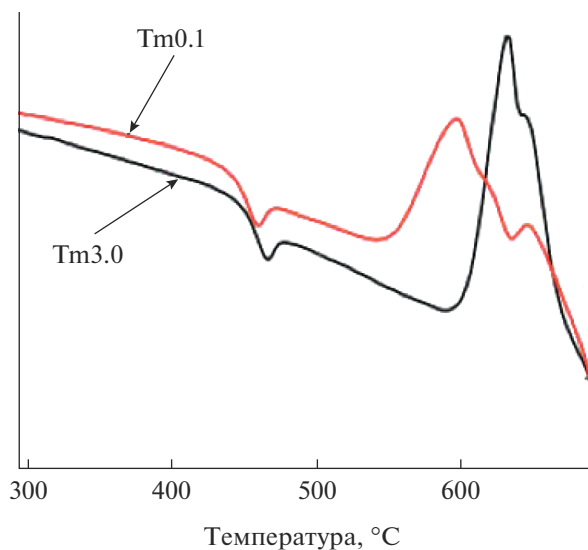


Рис. 1. Кривые ДСК для образцов серии 1.

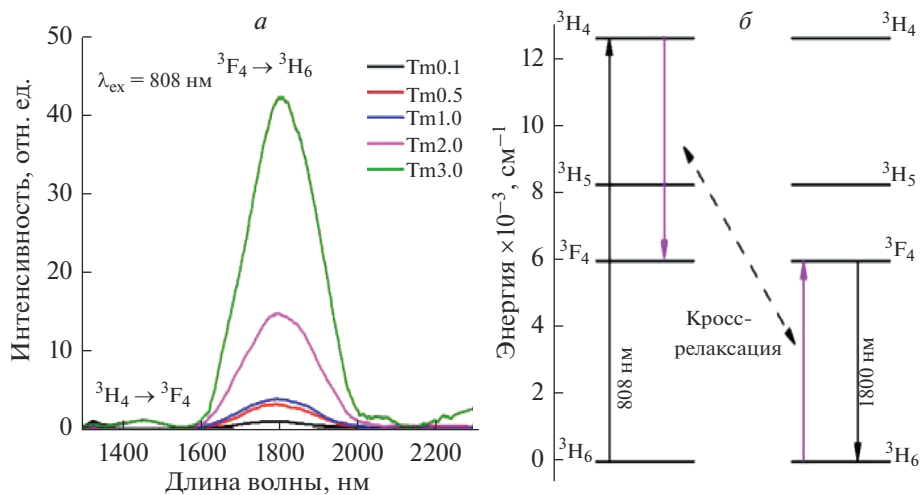
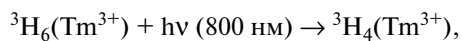


Рис. 2. Спектры люминесценции серии 1 в зависимости от концентрации тулия в диапазоне длин волн 1300–2300 нм (а), схема процесса кросс-релаксации в ионах тулия (б).

Кросс-релаксация – разновидность безызлучательной передачи энергии между двумя ионами, при которой один ион находится в основном состоянии, а другой в возбужденном, и в результате передачи энергии оба иона оказываются в возбужденном состоянии с энергией, находящейся примерно посередине между энергиями изначальных состояний ионов. Коротко этот процесс можно записать следующим образом:



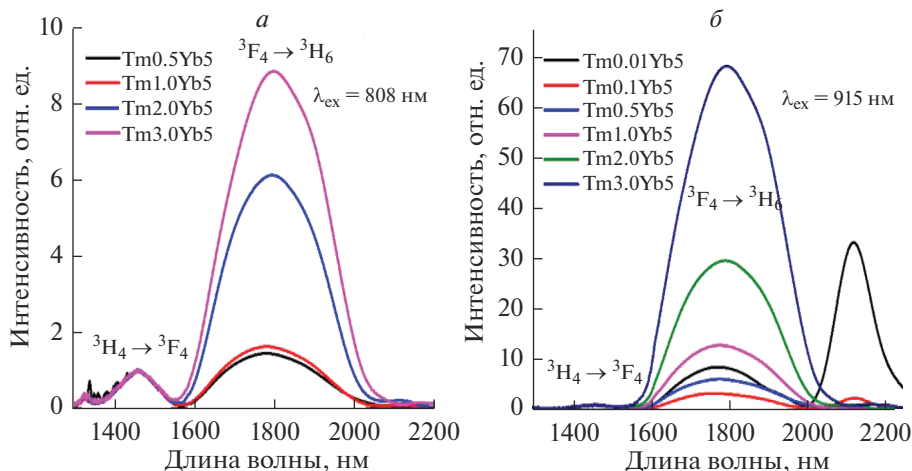
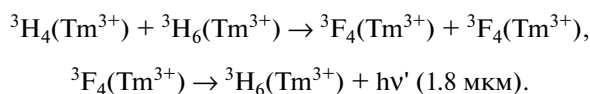


Рис. 3. Спектры люминесценции серии 2 ( $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) в зависимости от концентрации ионов тулия при длине волны возбуждения 808 нм (а) и 915 нм (б).



Для стекол с совместным легированием  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  были измерены спектры люминесценции с возбуждением через тулий (808 нм) и через иттербий (915 нм) при различных концентрациях тулия. Полученные спектры представлены на рис. 3а, б.

Из рис. 3 видно, что для серии стекло 2 также наблюдается рост интенсивности полосы с  $\lambda_{\text{макс}} = 1800$  нм относительно полосы  $\lambda_{\text{макс}} = 1460$  нм при увеличении концентрации тулия. При возбуждении на длине волны 808 нм появляется дополнительный механизм расселения уровня  ${}^3\text{H}_4$  с помощью переноса на уровень  ${}^2\text{F}_{5/2}$  иона иттербия. Процессы заселения уровней при возбуждении системы через ионы иттербия представлены на рис. 4.

При возбуждении системы через иттербий происходит перенос энергии на уровень  ${}^3\text{H}_5$  иона тулия, после чего происходит безызлучательная релаксация на уровень  ${}^3\text{F}_4$ , дальнейшее забрасывание возбуждения на уровень  ${}^3\text{F}_2, 3$ , релаксация до уровня  ${}^3\text{H}_4$  и попадание на уровень  ${}^1\text{G}_4$ . Часть ионов, которые оказались в состоянии  ${}^3\text{H}_4$  участвует в процессе кросс-релаксации. Наблюдаемый эффект апконверсии приводит к заселению уровня  ${}^3\text{F}_4$  посредством излучения на длине волны 650 нм.

На рис. 5а представлены спектры люминесценции длинноволнового края полосы  ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$  ионов иттербия в зависимости от концентрации ионов тулия при нормировке на максимум пика на длине волне около 1800 нм. Из графика видно, что при увеличении концентрации ионов тулия происходит уменьшение интенсивности полосы иттербия, что подтверждает наличие процесса переноса энергии от ионов иттербия к ионам тулия. Резкое падение наблюдается при увеличении концентрации от 0.1 мол. %  $\text{Tm}^{3+}$  до 0.5%  $\text{Tm}^{3+}$ . По формуле (2) были рассчитаны значения эффективности переноса энергии для различных концентраций ионов тулия.

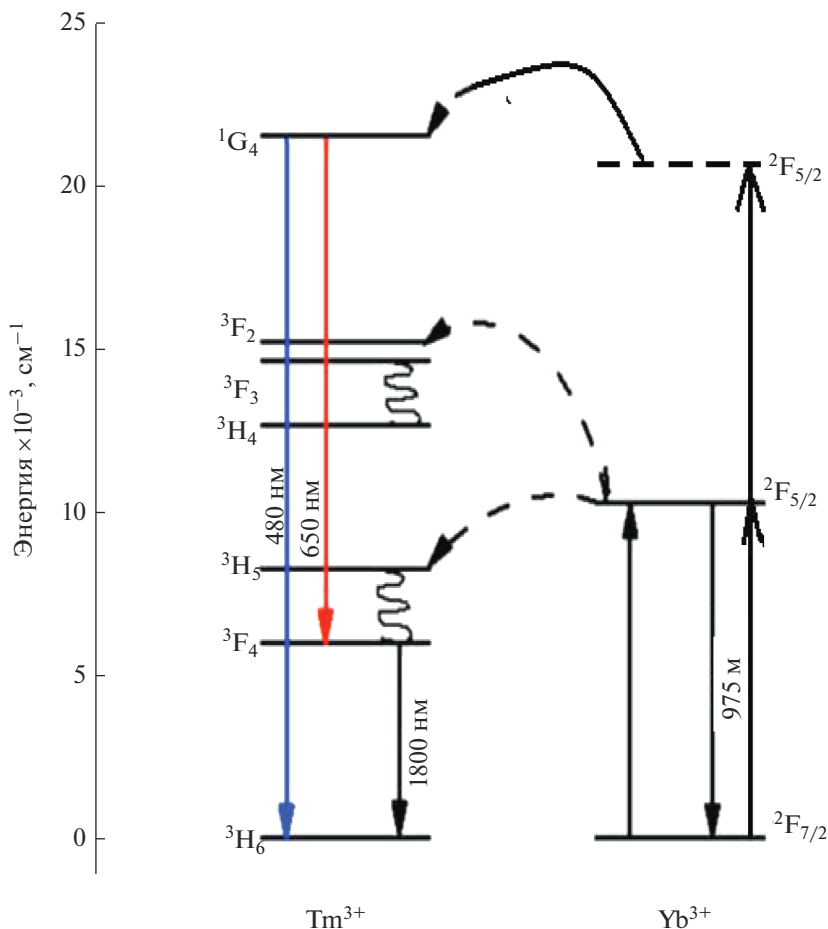


Рис. 4. Процесс передачи энергии от ионов иттербия к ионам тулия.

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{(\text{Yb} + \text{Tm})}}{\tau_{\text{Yb}}}, \quad (2)$$

где  $\tau_{(\text{Yb} + \text{Tm})}$  — время жизни иттербия в стекле с тулием,  $\tau_{\text{Yb}}$  — время жизни иттербия при отсутствии тулия.

На рис. 5б представлены полученные зависимости времени жизни ионов иттербия и эффективности переноса от концентрации ионов тулия. Время жизни уровня  ${}^2\text{F}_{5/2}$  иона иттербия в стекле без тулия составило около 1.6 мс. При концентрации фторида тулия в 3 мол. % эффективность переноса составила 94%.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках исследования были синтезированы две серии фторфосфатных стекол с малым содержанием фосфатов — первая активирована ионами тулия, вторая — ионами тулия и иттербия. Было проведено исследования влияния концентрации ионов тулия на физико-химические, спектрально-люминесцентные свойства стекла.

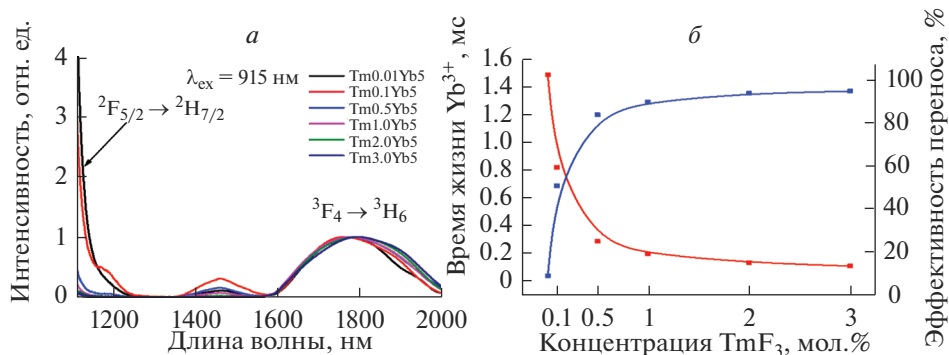


Рис. 5. Изменение интенсивности полосы  $2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$  иттербия при увеличении концентрации тулия (а) и зависимость времени жизни иттербия и эффективности переноса энергии от ионов иттербия к ионам тулия от концентрации тулия (б).

Показано, что увеличение концентрации ионов тулия приводит к увеличению температур стеклования и устойчивости к кристаллизации стекол, что имеет важное значение для вытяжки оптического волокна.

Увеличение концентрации ионов тулия влечет за собой увеличение вероятности процесса кросс-релаксации, что в свою очередь приводит к увеличению заселенности возбужденного лазерного уровня  $3F_4$  иона тулия. Совместная активация с ионами иттербия приводит к эффективному переносу энергии от ионов доноров (иттербия) к ионам акцепторов (тулия). При концентрации тулия 1.0–3.0 мол. %  $TmF_3$  эффективность переноса энергии достигает 90–94%.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках научного проекта № 19-13-00343.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li M., Bai G., Guo Y., Hu L., Zhang J. Investigation on  $Tm^{3+}$ -doped silicate glass for 1.8  $\mu m$  emission // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 1830–1835.
2. Balda R., Lacha L.M., Fernández J., Fernández-Navarro J.M. Optical spectroscopy of  $Tm^{3+}$  ions in  $GeO_2-PbO-Nb_2O_5$  glasses // Optical Materials. 2005. V. 27. P. 1771–1775.
3. Yang Z., Luo T., Jiang S., Geng J., Lucas P. Single-mode low-loss optical fibers for long-wave infrared transmission // Optics Letters. 2010. V. 35. P. 3360–3362.
4. Doualan J.L., Girard S., Haquin H., Adam J.L., Montagne J. Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8  $\mu m$  // Optical Materials. 2003. V. 24. P. 563–574.
5. Jackson S.D. The spectroscopic and energy transfer characteristics of the rare earth ions used for silicate glass fibre lasers operating in the shortwave infrared // Laser Photon. Rev. 2009. V. 3. № 5. P. 466–482.
6. Richards B., Tsang Y., Binks D., J. Lousteau J., Jha A. Efficient  $\sim 2 \mu m$   $Tm^{3+}$ -doped tellurite fiber laser // Opt. Lett. 2008. V. 33. № 4. P. 402–404.
7. Qi F., Huang F., Lei R., Tian Y., Zhang L., Zhang J., Xu Sh. Emission properties of 1.8 and 2.3  $\mu m$  in  $Tm^{3+}$ -doped fluoride glass // Glas. Phys. Chem. 2017. V. 43. P. 340–346.

8. *Li K., Zhang Q., Bai G., Fan S., Zhang J., Hu L.* Energy transfer and 1.8  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped lanthanum tungsten tellurite glasses // *J. Alloys Compd.*, 2010. V. 504. P. 573–578.
9. *Xu R., Tian Y., Wang M., Hu L., Zhang J.* Spectroscopic properties of 1.8  $\mu\text{m}$  emission of thulium ions in germanate glass // *Appl. Phys. B*, 2011. V. 102. P. 109–116.
10. *Kermaoui A., Pellé F.* Synthesis and infrared spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$ -doped phosphate glasses // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 469. P. 601–608.
11. *Liao M.S., Fang Y.Z., Sun H.T., Hu L.L.* Stability against crystallization and spectroscopic properties of  $\text{Tm}^{3+}$  doped fluorophosphate glasses // *Opt. Mater.*, 2007. V. 29. P. 867–872.
12. *Tian Y., Xu R., Zhang L., Hu L., Zhang J.* 1.8  $\mu\text{m}$  emission of highly thulium doped fluorophosphate glasses // *J. Appl. Phys.* 2010. V. 108. 083504.
13. *Zhang Q., Chen G., Zhang G., Qiu J., Chen D.* Spectroscopic properties of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped lanthanum aluminum germanate glasses with efficient energy transfer // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. 113102.
14. *Kolobkova E., Yasukevich A., Kuleshov N., Nikonorov N., Babkina A.* Concentration dependence of spectroscopic properties and energy transfer analysis of the fluorophosphate glasses with small phosphates content doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions // *J. Non-Crystalline Solids*. 2019. V. 526. 119703.
15. *Kolobkova E., Alkhlef A., Mironov L.Yu., Bogdanov O.* Effect of the phosphate content on the spectroscopic and lasing properties of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses // *Ceram. Inter.* 2020. V. 46. P. 26396–26402.
16. *Kolobkova E.V., Alkhlef A., Yasukevich A.* The Influence of Phosphate Concentration on the Spectral Properties of Thulium Ions in Fluorophosphate Glasses // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. P. 2015–2021.