

УДК 535.343

ПОГЛОЩЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ YAG:Er^{3+} , YAG:Ce^{3+} И $\text{YAG:Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$

В.Г. БАБАДЖАНИЯН, Р.Б. КОСТАНИЯН, П.Г. МУЖИКЯН, А.Г. ПЕТРОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

(Поступила в редакцию 20 октября 2010 г.)

Исследованы спектры поглощения и люминесценции иттрий-алюминиевых гранатов, легированных как ионами Er^{3+} и Ce^{3+} , так и солегированных примесными ионами $\text{Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$. Люминесценция исследованных кристаллов возбуждалась излучением непрерывных лазеров на длинах волн 457 и 980 нм. Обнаружены очевидные проявления процессов передачи энергии, имеющих место в примесной подсистеме кристалла $\text{YAG:Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$.

1. Введение

Благодаря совокупности хороших оптических, термических и механических свойств, а также отлаженной технологии роста буль высокого оптического качества и больших размеров, кристаллы иттрий-алюминиевых гранатов (YAG), легированные различными редкоземельными трехвалентными ионами (RE^{3+}), являются в настоящее время наиболее распространенными активными элементами твердотельных лазеров. Лазерное излучение в диапазоне длин волн 1.5–1.6 мкм имеет большое практическое значение для систем оптической связи, дистанционного зондирования, в медицине и биофизике, молекулярной спектроскопии и других прикладных областях современной науки и техники. Анализ богатого литературного материала по спектроскопии легированных кристаллов показывает, что наиболее подходящим рабочим ионом для этой области является трехвалентный эрбий (Er^{3+}). Генерация вблизи 1.5 мкм соответствует переходу между возбужденным ($^4I_{13/2}$) и основным ($^4I_{15/2}$) энергетическими уровнями этого иона с электронной конфигурацией основного состояния $4f^{11}$ [1-4]. Однако, отсутствие у них интенсивных полос поглощения в видимой и ближней ИК спектральных областях приводит к необходимости солегирования кристаллов соответствующими сенситизаторами для повышения эффективности лазеров на таких активных элементах. Для ионов Er^{3+} в различных матрицах хорошими сенситизаторами являются ионы Cr^{3+} , Yb^{3+} и Ce^{3+} , которые обладают широкими и интенсивными полосами поглощения в видимой и ИК спектральных областях, а также каналами эффективной безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения (БПЭВ) акцепторным ионам Er^{3+} [5-9]. Ионы Ce^{3+} выгодно выделяются среди этих доноров, так как в процессы

поглощения и передачи энергии вовлечены дипольно разрешенные $4f \rightarrow 5d$ межконфигурационные переходы, интенсивности которых на несколько порядков превышают таковые для запрещенных по четности внутриконтинуальных переходов [7-9].

В настоящей работе приведены результаты исследований оптических спектров кристаллов YAG:Er^{3+} , YAG:Ce^{3+} и $\text{YAG:Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$ при комнатной температуре. Анализ полученных спектров свидетельствует о наличии эффективных каналов БПЭВ в примесной системе кристалла $\text{YAG:Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$. Некоторые предварительные результаты были опубликованы ранее [8].

2. Методика эксперимента

Исследования оптических спектров поглощения и излучения проводились при комнатной температуре на обработанных пластинах, изготовленных из монокристаллов YAG, легированных отдельно примесными ионами Er^{3+} и Ce^{3+} , а также солегированных ионами $\text{Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$.

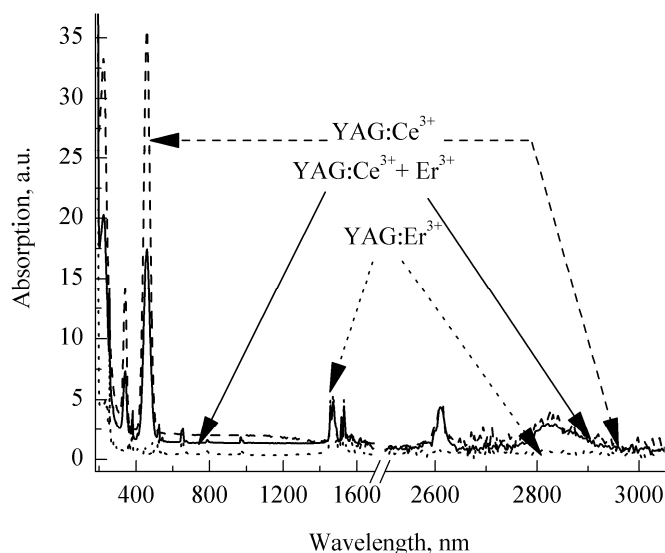


Рис.1. Спектры поглощения исследованных кристаллов при комнатной температуре.

Монокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ были выращены вертикальным методом Бриджмена с использованием высокочистых (99.99%) простых оксидов [10]. Кристаллизация проводилась в молибденовых контейнерах на затравки, ориентированные по оси $\langle 100 \rangle$, в аргон-водородной атмосфере при скоростях 1–2.5 мм/час. Были получены кристаллы диаметром 12–14 мм и длиной ~50 мм с низким уровнем остаточных напряжений, не содержащие светорассеивающих включений. Концентрации активаторных ионов в исходных расплавах выращиваемых кристаллов составляли 5 ат.%

(Er^{3+}) и ~ 0.5 ат.% (Ce^{3+}). Для спектральных исследований из полученных кристаллов были изготовлены полированные пластины толщиной 2 и 7 мм.

Спектры поглощения в спектральном диапазоне от 190 до 6000 нм, зарегистрированные спектрофотометрами Specord M40, СФ-110 и Specord M80, приведены на рис.1. В люминесцентных исследованиях для оптического возбуждения образцов применялись излучения на длинах волн 457 нм (вторая гармоника $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$ лазера, работающего на 914 нм) и 980 нм (диодный InGaAs лазер).

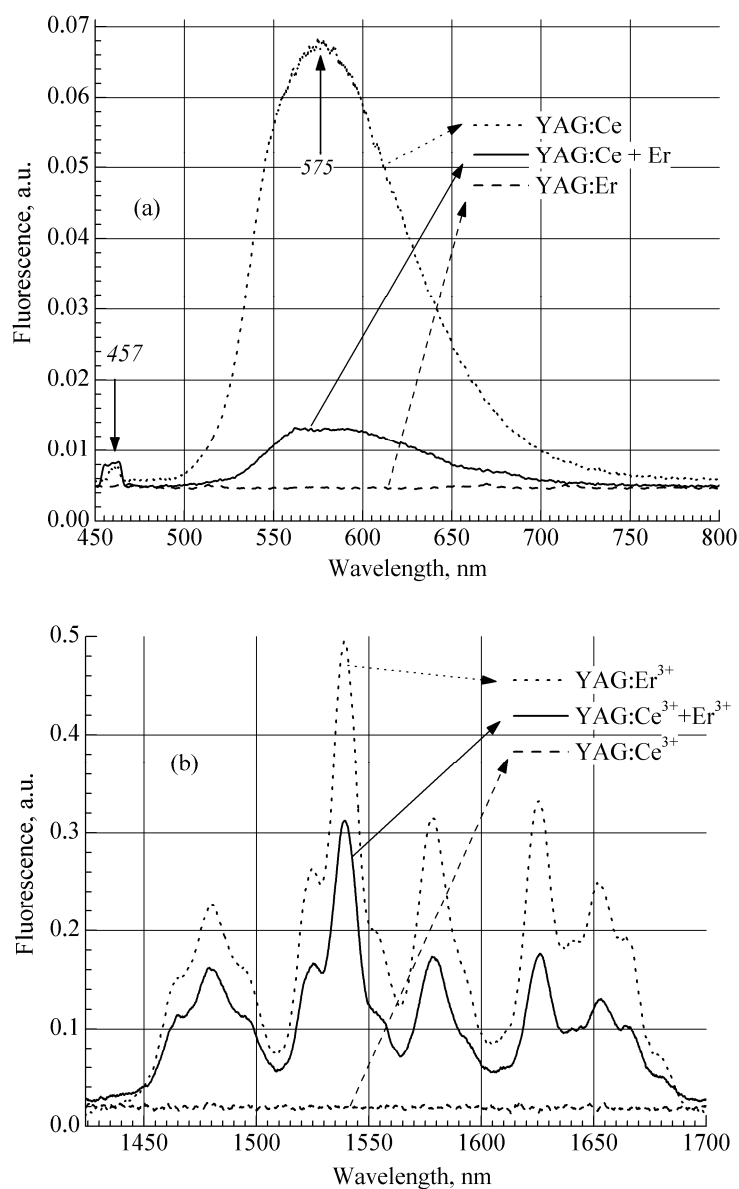


Рис.2. Спектры люминесценции исследованных кристаллов в видимом диапазоне длин волн при оптическом

возбуждении на длине волны 457 нм (а) и в ближнем ИК диапазоне при оптическом возбуждении на длине волны 980 нм (б).

Спектры люминесценции исследованных кристаллов в видимом диапазоне длин волн при возбуждении излучением на длине волны 457 нм (мощность ~ 30 мВт) приведены на рис.2а. Для кристалла YAG:Ce^{3+} зарегистрирована известная из литературы интенсивная и широкополосная желтая люминесценция в спектральной области от 500 до 700 нм (точечная кривая) с пиком вблизи 550 нм [7,8], образец YAG:Er^{3+} при такой накачке не возбуждался (штриховая кривая), а люминесценция кристалла $\text{YAG:Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$ по сравнению с таковой для YAG:Ce^{3+} почти на порядок ослаблена (сплошная кривая).

При возбуждении на длине волны 980 нм (мощность ~ 300 мВт) для всех исследованных кристаллов регистрировались полосы ИК люминесценции вблизи длины волны 1550 нм (см. рис.2б).

3. Обсуждение и выводы

Анализ зарегистрированных спектров поглощения исследованных кристаллов (рис.1) и сравнение с литературными данными [1-4,7-9,12,13] позволяют идентифицировать как внутриконтинуальные $4f \rightarrow 4f$ переходы примесных ионов в матрице YAG, так и межконтинуальные $4f \rightarrow 5d$ переходы ионов Ce^{3+} . Из этих спектров видно, что выбор использованных в настоящей работе длин волн оптической накачки (457 и 980 нм) обеспечивает проведение отдельных исследований как внутрицентровых процессов релаксации возбуждения в легированных лишь одной примесью кристаллах (YAG:Ce^{3+} и YAG:Er^{3+}), так и межцентровых процессов БПЭВ в примесной подсистеме двукратно легированного кристалла ($\text{YAG:Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$). Так, например, оптическая накачка на длине волны 457 нм в матрице YAG может возбуждать только ионы Ce^{3+} , а накачка на 980 нм в той же матрице – лишь ионы Er^{3+} . Поэтому сравнение наблюдаемых полос люминесценции одинарно легированных кристаллов с таковыми для солегированных кристаллов позволяет выделять процессы переноса энергии электронного возбуждения, имеющие место в примесной подсистеме этих материалов.

Из приведенных на рис.2а спектров люминесценции исследованных кристаллов в видимом спектральном диапазоне видно, что оптическая накачка на длине волны 457 нм очень эффективна для возбуждения известной широкополосной желтой люминесценции кристалла YAG:Ce^{3+} , соответствующей межконтинуальному переходу $4f \rightarrow 5d$. Интенсивность же люминесценции кристалла $\text{YAG:Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$ в той же спектральной области, зарегистрированной при идентичных условиях возбуждения, почти в 7 раз слабее, т.е. наличие примесных ионов Er^{3+} приводит к сильному тушению люминесценции ионов Ce^{3+} . Анализ спектров поглощения кристаллов (рис.1) показывает, что такое ослабление не может быть объяснено слабым

перепоглощением люминесцентного излучения ионов Ce^{3+} ионами Er^{3+} , т.е. наличие процесса эффективной БПЭЭВ от донорных Ce^{3+} к акцепторным Er^{3+} ионам.

Из спектров люминесценции исследованных кристаллов в ИК области вблизи 1500 нм при возбуждении на длине волны 980 нм (рис.2b) видно, что наличие в матрице YAG наряду с Er^{3+} также и ионов Ce^{3+} приводит к понижению интенсивности люминесценции в полосе вблизи 1550 нм, что свидетельствует о наличии каналов безызлучательного переноса возбуждения от донорных ионов Er^{3+} к акцепторным ионам Ce^{3+} в примесной подсистеме кристалла $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$.

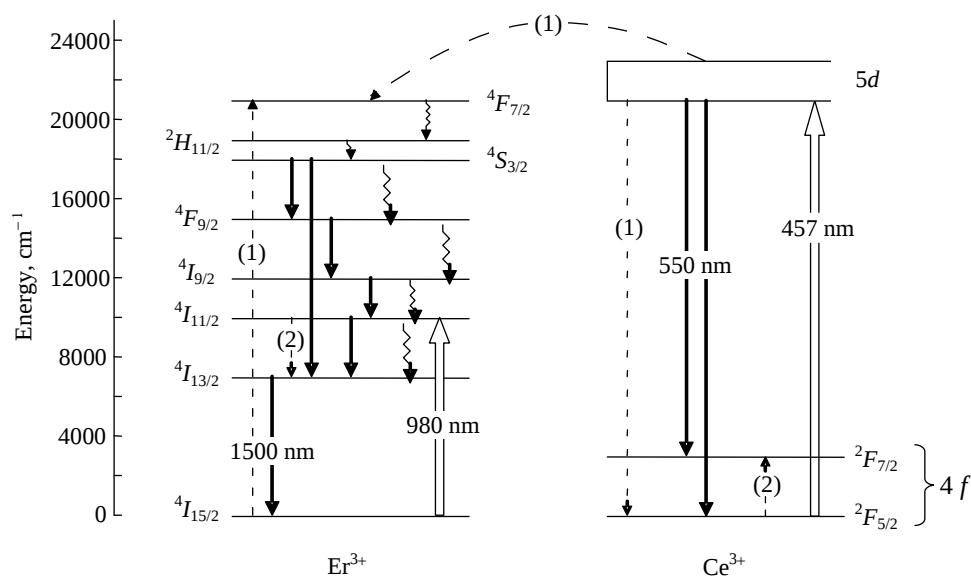


Рис.3. Схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} и Er^{3+} в матрице YAG, имеющих отношение к рассматриваемым в работе процессам. Двойными линиями обозначены процессы оптического возбуждения, на которых указаны соответствующие длины волн, сплошными – люминесцентные переходы, волнистыми – безызлучательные переходы, а пунктирными – процессы переноса энергии: (1) – передача энергии возбуждения по кросс-релаксационному механизму $5d \xrightarrow{\text{Ce}^{3+}} 4f (^2F_{5/2})$: $4I_{15/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} 4F_{7/2}$, (2) – по механизму $4I_{11/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} 4I_{13/2}$: $4F_{5/2} \xrightarrow{\text{Ce}^{3+}} 4F_{7/2}$.

На рис.3 приведена схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} и Er^{3+} в исследованной матрице, где пунктирными линиями указаны каналы безызлучательных процессов переноса энергии электронного возбуждения, ответственные за наблюдаемые особенности в спектрах люминесценции. Такими каналами являются кросс-релаксационный процесс переноса энергии на переходе $5d \xrightarrow{\text{Ce}^{3+}} 4f (^2F_{5/2})$: $4I_{15/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} 4F_{7/2} + ^4F_{5/2}$ при накачке кристалла $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$ вблизи 457 нм, а также переходы $4F_{9/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} 4I_{9/2}$: $4F_{5/2} \xrightarrow{\text{Ce}^{3+}} 4F_{7/2}$ и

${}^4I_{11/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} {}^4I_{13/2} : {}^4F_{5/2} \xrightarrow{\text{Ce}^{3+}} {}^4F_{7/2}$ при накачке на длине волны 980 нм. Наличие последних двух обусловлено резонансным и нерезонансным механизмами переноса возбуждения, обусловленными перекрытием спектра поглощения донора Ce^{3+} на внутриконфигурационном переходе ${}^4F_{5/2} \xrightarrow{\text{Ce}^{3+}} {}^4F_{7/2}$ (см. рис.1) со спектрами люминесценции акцепторного иона Er^{3+} на переходах ${}^4F_{9/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} {}^4I_{9/2}$ и ${}^4I_{11/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} {}^4I_{13/2}$, соответственно.

Таким образом, приведенные в работе результаты свидетельствуют о довольно богатом наборе процессов БПЭЭВ, имеющих место в примесной подсистеме кристалла $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$. Целенаправленное использование этих процессов может служить основой для выяснения оптимальных условий формирования инверсной заселенности на переходе ${}^4I_{13/2} \xrightarrow{\text{Er}^{3+}} {}^4I_{15/2}$ для повышения эффективности генерации вблизи 1550 нм на кристалле $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}+\text{Er}^{3+}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. **А.А.Каминский, Б.М.Антипенко.** Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М., Наука, 1989.
2. **Advances in spectroscopy for lasers and sensing. B.Di Bartolo and O.Forte (Eds.).** The Netherlands, Springer, 2006.
3. **Spectroscopic properties of rare-earths in optical materials. G.Liu and B.Jacquier (Eds.).** Berlin, Springer, 2005.
4. **Лазер на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната. Т.М.Мурина (ред.).** Труды ИОФАН, т.19. М., Наука, 1989.
5. **Т.Т.Басиев, Ю.В.Орловский, В.Г.Остроумов и др.** Квант. электр., **22**, 759 (1995).
6. **Chr.Wyss, I.W.Luthy, H.P.Weber, et al.** Opt. Commun., **144**, 31 (1997).
7. **J.X.Meng, K.W.Cheah, Zh.P.Shi, J.Q.Li.** Appl. Phys. Lett., **91**, 151107 (2007).
8. **V.Babajanyan, R.Kostanyan, P.Muzhikyan, A.Petrosyan, R.Sargsyan.** Proc. of Intern. Conf. LP-2009, Yerevan, Gitutyun, 2010, p.37.
9. **Y.Yu, S.Zhang, S.Tie, M.Song.** J. Alloys and Compounds, **217**, 148 (1995).
10. **K.L.Ovanesyan, G.O.Shirinyan, A.G.Petrosyan, et al.** Proc. of the Conf. LP-2007, Yerevan, Gitutyun, 2008, p.20.
11. **T.Tomiki, H.Akamine, M.Gushiken, et al.** J. Phys. Soc. Jap., **60**, 2437 (1991).
12. **E.Zych, C.Brecher, J.Glodo.** J. Phys.: Condens. Matter, **12**, 1947 (2000).
13. **W.W.Holloway, W.I.Kestigian.** J. Opt. Soc. Am., **59**, 60 (1969).

$\text{YAG}:\text{Er}^{3+}$, $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ եւ $\text{YAG}:\text{Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ
ՎԼԱՆՈՒՄԸ ԵՎ ՖՈՏՈԼՅՈՒՄԻՆԵՍԵՆՑԻԱՆ

Վ.Գ. ԲԱԲԱՋԱՆՅԱՆ, Ռ.Բ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Պ.Հ. ՄՈՒԺԻԿՅԱՆ, Ա.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Սենյակային ջերմաստիճանում ուսումնասիրված են Er^{3+} և Ce^{3+} իոններով լեզվրված, ինչպես նաև $\text{Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ խառնուկային իոններով համալեզվրված իտրիում ալյումինային նոնաքարերի կլանման և առաքման սպեկտրները: Հետազոտված բյուրեղների լյումինեսցենցիան գրգռվել է 457 և 980 նմ ալիքների երկարությամբ անընդհատ լազերների միջոցով: Բացահայտված են $\text{YAG}:\text{Er}^{3+}+\text{Ce}^{3+}$ բյուրեղի խառնուկային ենթահամակարգում էներգիայի փոխանցման պրոցեսների ակնհայտ դրսևորումներ:

ABSORPTION AND PHOTOLUMINESCENCE
OF YAG:Er³⁺, YAG:Ce³⁺ AND YAG:Er³⁺+Ce³⁺ CRYSTALS

V.G. BABAJANYAN, R.B. KOSTANYAN, P.H. MUZHIKYAN, A.G. PETROSYAN

Absorption and emission spectra of yttrium aluminum garnets doped with Er³⁺ and Ce³⁺ as well as codoped with Er³⁺+Ce³⁺ impurity ions have been investigated at room temperature. Fluorescence spectra of the crystals under study were excited by radiations at 457 and 975 nm from CW lasers. Obvious manifestations of energy transfer processes occurred in the impurity subsystem of the YAG:Er³⁺+Ce³⁺ crystal are revealed.