УДК 535.343.1

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiNbO<sub>3</sub>, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ $Er^{3+}$ И Yb<sup>3+</sup>

#### П.Г. МУЖИКЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

#### (Поступила в редакцию 12 августа 2010 г.)

Приведены результаты исследования кооперативных процессов в примесной подсистеме кристаллов ниобата лития, легированных ионами  ${\rm Er}^{3+}$  и солегированных ионами  ${\rm Yb}^{3+}$ , при возбуждении на длинах волн 975 нм и 1064 нм. Изучены зависимости некоторых спектроскопических характеристик от интенсивности лазерного возбуждения. На основе модели парных центров проведен анализ кооперативной люминесценции в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>.

#### 1. Введение

Поиск новых активированных кристаллов для создания компактных лазеров, работающих при комнатных температурах, в частности, в ближнем и среднем инфракрасном диапазонах, представляет несомненный интерес ввиду их применения в медицине и в системах оптической связи, где широко используемые стеклянные волокна имеют минимальные потери. Наиболее подходящим активаторным ионом для твердотельных лазеров, работающих в указанной спектральной области, является трехвалентный эрбий (Er<sup>3+</sup>) [1-3].

Ионы Er<sup>3+</sup> в кристаллах проявляют богатый набор энергетических уровней со многими лазерными переходами и каналами безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения (БПЭЭВ). Однако, отсутствие в видимой и ближней ИК областях длин волн, удобных для оптической накачки интенсивных полос поглощения, приводит к необходимости ввода в матрицу сенсибилизаторов с целью повышения эффективности оптического возбуждения. Хорошими сенсибилизаторами для Er<sup>3+</sup> в различных матрицах являются ионы Cr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup> [4-6]. Однако для возбуждения лазерными диодами наиболее удобным сенсибилизатором является ион Yb<sup>3+</sup>, который обладает интенсивной полосой поглощения в области 0.9-1.0 мкм и каналом эффективной БПЭЭВ рабочим ионам Er<sup>3+</sup> [7-11].

Процессы БПЭЭВ исследованы в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> (LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>), где они эффективно протекают даже при относительно низких уровнях легирования ( $\leq$  нескольких атомных процентов) [12-14]. Это обусловлено хорошим перекрытием спектров люминесценции донорного иона

 $Yb^{3+}$  и поглощения акцепторного иона  $Er^{3+}$ , а также возможностью замещения в матрице LN соседних позиций ионов Li<sup>+</sup> и Nb<sup>5+</sup> парой трехвалентных примес ных ионов с межионным расстоянием порядка 3–4 Å [15-17].

В настоящей работе приведены результаты исследования процессов БПЭЭВ в примесной подсистеме кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> при различных интенсивностях оптического возбуждения. В качестве источников возбуждения применялись импульсные и непрерывные лазеры, работающие на длинах волн 532 нм, 975 нм и 1064 нм. Отметим, что при исследованиях кооперативных явлений в легированных кристаллах LN излучение на длине волны 1064 нм, обеспечивающее антистоксовое возбуждение ионов Yb<sup>3+</sup>, нами использовано впервые. Из схемы энергетических уровней иона Yb<sup>3+</sup> в матрице LN следует, что возбуждение с основного штарковского уровня иона Yb<sup>3+</sup> на длине волны 1064 нм сопровождается процессом поглощения фононов. Такому процессу способствует наиболее сильное в ряду редкоземельных (РЗ<sup>3+</sup>) ионов электронфононное взаимодействие ионов Yb<sup>3+</sup> с колебаниями решетки [18], приводящее к наличию стоксовых и антистоксовых фононнных сателлитов в спектре поглощения. Отметим, что хотя накачка на 1064 нм не эффективна для генерации вблизи 1.5 мкм, однако она удобна для исследования процессов БПЭЭВ в примесной подсистеме, так как при этом возбуждаются лишь донорные ионы.

#### 2. Образцы и экспериментальная установка

Измерения проводились при комнатной температуре на ориентированных пластинах, изготовленных из кристаллов LN, легированных примесными ионами Yb<sup>3+</sup> (1.0 мол.%), Er<sup>3+</sup> (0.5 мол.%) и Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> (1.0 мол.% + 0.5 мол.%). Концентрации примесных ионов определены в исходной шихте. Спектры поглощения исследуемых кристаллов в диапазоне длин волн от 200 до 5000 нм регистрировались спектрофотометрами Specord 40, СФ-110 и Specord М80. При изучении люминесцентных характеристик кристаллов в качестве источников оптического возбуждения использовались непрерывный InGaAs диодный лазер (975 нм), основная (1064 нм) и вторая (532 нм) гармоники импульсного YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера, работающего в режиме модуляции добротности резонатора (длительность импульсов ~20 нс). Модуляция добротности при плотностях выходной энергии YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера до 30 мДж/см<sup>2</sup> осуществлялась пассивным затвором из кристалла YAG:Cr<sup>4+</sup>, а при более высоких значениях – пассивным затвором на основе сапфировой кюветы с регулируемой посредством нагрева плотностью паров металлов Rb и Cs [19,20]. Спектральное разложение люминесцентных сигналов осуществлялось дифракционным монохроматором

МДР–3 с разрешением 0.5 нм. В зависимости от спектральной области регистрация оптических откликов проводилась скоростными приемниками излучения – фотоумножителем ФЭУ-83 и кремниевым фотодиодом ФД-111Э. Электрические сигналы с выходов фотоприемников подавались для контроля на

входы двухлучевого цифрового осциллографа Tektronix 3200B, а через аналогоцифровые (АЦ) входы платы сбора данных марки NI-DAQ 6229 – в персональный компьютер, где подвергались накоплению и последующей математической обработке соответствующими программными пакетами.

## 3. Экспериментальные результаты

Приведенные на рис.1 полосы поглощения ионов Er<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$  (верхняя часть) и люминесценции ионов Yb<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  (нижняя часть) в кристалле LN показывают наличие существенного перекрытия между ними в спектральной области от 960 до 1000 нм (затемненная часть), что свидетельствует о возможности эффективной резонансной БПЭЭВ от донорных ионов Yb<sup>3+</sup> акцепторным ионам Er<sup>3+</sup> [21-24]. энергетических уровней примесных ионов, вовлеченных в Схема рассматриваемые процессы БПЭЭВ, приведена на рис.2. Двойными линиями обозначены ллины волн оптических возбуждений, олинарными люминесцентные переходы, волнистыми – процессы с участием фононов решетки, а дуговой стрелкой указан процесс резонансной БПЭЭВ в доноракцепторной паре.



Рис.1. Полосы поглощения акцепторных ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  на переходе  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$  (верхняя кривая) и люминесценции донорных ионов Yb<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$  (нижняя кривая) в матрице LN при комнатной температуре. Область перекрытия от 960 до 1000 нм на обеих кривых отмечена вертикальными линиями и затемнена. Двойными прямыми указаны спектральные положения длин волн оптического возбуждения.

На рис.3 показаны спектры люминесценции кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> на переходе  ${}^{4}I_{13/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  при различных плотностях мощности оптического возбуждения (от 0.2 до 2 Вт/мм<sup>2</sup>) на длине волны 975 нм. В табл.1 приведены отношения амплитуд люминесценции на трех пиках вблизи 1540 нм ( $\lambda_1$ ), 1550 нм ( $\lambda_2$ ) и 1600 нм ( $\lambda_3$ ). Видно, что с повышением интенсивности возбуждения меняется спектральное распределение люминесцентного отклика в пределах этой полосы.



Рис.2. Схема энергетических уровней примесных ионов в LiNbO<sub>3</sub>.



Рис.3. Зависимость интенсивности люминесценции ионов  $\mathrm{Er}^{3+}$  в кристале LN: $\mathrm{Er}^{3+}+\mathrm{Yb}^{3+}$  на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  от плотности мощности оптического возбуждения на длине волны 975 нм: 1–

плотность мощности 0.2 Вт/мм<sup>2</sup>; 2 – 0.4; 3– 0.8; 4 – 1.1; 5 –1.5; и 6 – 2 Вт/мм<sup>2</sup>.

Табл.1. Отношения амплитуд люминесценции на длинах волн 1540 нм ( $\lambda_1$ ), 1550 нм ( $\lambda_2$ ) и 1600 нм ( $\lambda_3$ ) в зависимости от плотности мощности лазерной накачки.

<i>I</i> , Вт/мм <sup>2</sup>	0.2	0.4	0.8	1.1	1.5	2.0
$\lambda_1: \lambda_2: \lambda_3$	1:1.05:2.15	1:1.06:2.55	1:1.06:2.65	1:1.06:2.71	1:1.06:2.82	1:1.07:2.98

Наиболее интересными результаты оказались кинетических исследований. В табл.2 собраны результаты измерений времен затухания люминесцентных сигналов для всех исследуемых кристаллов при соответствующих оптических возбуждениях. Видно, что время затухания люминесценции кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> зависит от энергии накачки и при высоких энергиях возбуждения может довольно сильно отличаться от такового для кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>. Слабое возбуждение соответствует значениям плотности энергии накачки, меньших 30 мДж/см<sup>2</sup>, а сильное – больших 80 мДж/см<sup>2</sup>. На рис.4 точками обозначены времена затухания люминесценции кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> на длине волны 980 нм при различных плотностях энергии накачки на длине волны 1064 нм.

Табл.2. Времена затухания люминесценции исследованных кристаллов (т) при комнатной температуре. Слабое возбуждение соответствует значениям энергий накачек, меньшим 30 мДж/см<sup>2</sup>, а сильное – большим 80 мДж/см<sup>2</sup>.

Кристалл	Концентрация примеси	Переход	λ <sub>возб.</sub> ΗΜ	λ <sub>регистр.</sub> НМ	τ, мкс
LN:Yb <sup>3+</sup> +Er <sup>3+</sup> Слабое возбуждение	1+0.5 mol%	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	1064	980	530
LN:Yb <sup>3+</sup> +Er <sup>3+</sup> Сильное возбуждение	1+0.5 mol%.	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	1064	980	460
LN:Yb <sup>3+</sup>	(1 mol%)	${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$	1064	980	540
LN:Er <sup>3+</sup>	(0.5 mol%)	${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$	532	980	220



Рис.4. Зависимость времени затухания люминесценции кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> на длине волны 980 нм от плотности энергии накачки на длине волны 1064 нм.

Для объяснения поведения времени затухания люминесценции кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> используется модель, учитывающая наличие в матрице парных центров [22].

#### 4. Теоретическая модель

В исследуемых кристаллах возможны следующие типы примесных одиночных и парных оптических центров: одиночные ионы Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>, а также парные центры – {Yb<sup>3+</sup>+Yb<sup>3+</sup>}, {Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>} и {Er<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>} с расстояниями между ионами в паре порядка 3-4 Å. Низкие концентрации примесей в образцах позволяют предположить, что эти центры достаточно удалены друг от друга, и, следовательно, можно пренебречь вкладами всевозможных процессов БПЭЭВ между ними. Выбор возбуждения на 1064 нм позволяет еще более упростить картину: коэффициент поглощения на этой длине волны для Yb<sup>3+</sup> более чем на два порядка больше, чем для Er<sup>3+</sup>. Поэтому резонно предположить, что в начальный момент времени возбуждаются только ионы Yb<sup>3+</sup>. Таким образом, одиночные Er<sup>3+</sup> и парные {Er<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>} центры из дальнейшего рассмотрения могут быть исключены.

В рамках принятых предположений и формализма балансных уравнений получено следующее выражение для времени жизни возбуждения в кристалле LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> при накачке на длине волны 1064 нм [22, 24]:

$$\tau = \left( n_{10} \tau_1^2 + n_{20} \tau_2^2 + n_{30} \tau_3^2 \right) / \left( n_{10} \tau_1 + n_{20} \tau_2 + n_{30} \tau_3 \right).$$
(1)

Здесь  $n_{10}$ ,  $n_{20}$  и  $n_{30}$  – число возбужденных в начальный момент времени парных {Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>} и {Yb<sup>3+</sup>+Yb<sup>3+</sup>} и одиночных Yb<sup>3+</sup> центров,  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – времена жизни возбуждения в парных центрах {Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup>} и {Yb<sup>3+</sup>+Yb<sup>3+</sup>}, определяемые выражениями [22,24]:

$$\tau_{1} = 2(\tau_{10}^{2} + \tau_{30}^{2}) / (\tau_{10} + \tau_{30}), \quad \tau_{2} = \tau_{30} \Big[ 1 + 1 / a (e^{1/a} - 1) \Big].$$
(2)

Здесь  $\tau_{10}$  и  $\tau_{30}$  – времена жизни возбуждения в одиночных центрах {Er<sup>3+</sup>} и {Yb<sup>3+</sup>},  $a = \tau_{30}W$  (*W* – вероятность БПЭЭВ между ионами иттербия в {Yb<sup>3+</sup>+Yb<sup>3+</sup>} центре). Числа возбужденных в начальный момент времени центров определяются выражениями:

$$n_{10} = N_1 \exp(-\sigma_2 F \tau_p) [1 - \exp(-\sigma_1 F \tau_p)], \qquad (3)$$

$$n_{20} = 2N_2 \exp(-\sigma_1 F \tau_p) [1 - \exp(-\sigma_1 F \tau_p)] , \qquad (4)$$

$$n_{30} = N_3 [1 - \exp(-\sigma_1 F \tau_p)], \qquad (5)$$

где  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  – соответственно, концентрации парных  $\{Yb^{3+}+Er^{3+}\}$ ,  $\{Yb^{3+}+Yb^{3+}\}$  и одиночных  $Yb^{3+}$  центров,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – поперечные сечения поглощения излучения ионами  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ ;  $\tau_p$  – длительность импульса накачки; а

*F* – плотность фотонов в импульсе накачки.

Таким образом, подставляя выражения (2)-(5) в формулу (1), получим зависимость времени жизни возбуждения во всей примесной подсистеме от интенсивности оптического возбуждения.

## 5. Обсуждение результатов

Как видно из табл.1, время затухания люминесценции кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>, зарегистрированное на длине волны 980 нм (переход  ${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ ) при оптическом возбуждении на 1064 нм, равно 530 мкс, а время затухания люминесценции кристалла LN:Er<sup>3+</sup> на длине волны 900 нм (переход  ${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ ) при возбуждении на 532 нм примерно 220 мкс. Зависимость времени жизни возбуждения в примесной подсистеме кристалла LN:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> от плотности энергии оптической накачки на 1064 нм (рис.4) показывает, что оно существенно сокращается от ~530 мкс (при низких плотностях энергии накачки) до ~460 мкс (при высоких плотностях энергии накачки), т.е. может существенно отличаться от времен жизни возбуждения как в кристалле LN:Yb<sup>3+</sup>, так и в LN:Er<sup>3+</sup>. Такое поведение является очевидным проявлением эффекта пленения возбуждения в исследуемом материале.

Из рис.4 видно, что использованная для расчета модель адекватно объясняет зависимость времени затухания возбуждения в кристалле LN от уровня возбуждения, так как экспериментальные значения (точки) достаточно хорошо соответствуют расчетной кривой (сплошная линия). Параметр ARS (adjusted coefficient of determination) показывает среднеквадратичное соответствие теоретической кривой экспериментальным значениям (чем ближе его значение к единице, тем лучше соответствие).

#### 6. Заключение

Таким образом, наличие парных центров в матрице кристалла ниобата лития может приводить к существенному изменению времени жизни возбуждения в примесной подсистеме в зависимости от интенсивности накачки. Такое поведение необходимо учитывать при конструировании лазерных установок на основе кристаллов  $LN:Yb^{3+}+Er^{3+}$  для получения оптимальных выходных характеристик.

Автор благодарит Р.Б. Костаняна и В.Г. Бабаджаняна за постановку задачи, обсуждение результатов и помощь при проведении экспериментальных исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке грантом ECSP-09-57\_GRSP Государственного комитета по науке Министерства образования и науки РА, Национального фонда науки и передовых технологий (NFSAT) и фонда гражданских исследований и развития США (CRDF).

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. А.А.Каминский. Лазерные кристаллы. М., Наука, 1975.
- 2. Spectroscopic properties of rare-earths in optical materials. G.Liu (ed.). Berlin, Springer, 2005.
- 3. Лазер на кристаллах иттрий-эрбий-алюминиевого граната. **Т.М.Мурина** (ред.). Труды ИОФАН, т.19, М., Наука, 1989.
- 4. L.Nunez, G.Lifante, F.Cusso. Appl. Phys., B 62, 485 (1996).
- 5. Н.Алексеев, Л.Бышевская-Конопко, и др. Кв. электр., 33, 1062 (2003).
- 6. S.A.Pollack, D.B.Chang, N.L.Moise. J. Appl. Phys., 60, 4077 (1986).
- 7. Chr.Wyss, I.W.Luthy, H.P.Weber, et al. Opt. Commun., 144, 31 (1997).
- 8. Y.Yu, S.Zhang, Sh.Tie, M.Song. J. Alloys and Compounds, 217, 148 (1995).
- 9. S.Taccheo, P.Laporta, S.Longhi, et al. Appl. Phys., B 63, 425 (1996).
- 10. E.Montoya, A.Lorenzo, L.E.Bausa. J. Phys., Cond. Matter, 11, 311 (1999).
- 11. V.Babajanyan, G.Demirkhanyan, E.Kokanyan, R.Kostanyan. Laser Physics, 7, 1238 (1997).
- 12. E.Cantelar, F.Cusso. J. Lumin., 102-103, 525 (2003).
- 13. J.J.Ju, M.Lee, M.Cha, H.J.Seo. J. Opt. Soc. Am., B20, 1990 (2003).
- 14. C.Huang, L.McCaughan. IEEE Photonics Tech. Lett., 9, 599 (1997).
- 15. E.Montoya, L.E.Bausa, B.Schaudel, P.Goldne. J. of Chem. Phys., 114, 3200 (2001).
- 16. V.G.Babajanyan, G.G.Demirkhanyan, J.B.Gruber, et al. Laser Phys., 15, 1550 (2005).
- 17. T.Bodziony, S.M.Kaczmarek. Optical Materials, 29, 1440 (2007).
- 18. E.Montoya, F.Agullo-Ruedab, S.Manotasb, et al. J. Lumin., 94-95, 701 (2001).
- 19. D.H.Sarkisyan, A.S.Sarkisyan. Proc. of SPIE, 4060, 90 (2000).
- 20. А.М.Бонч-Бруевич, Н.Н.Костин, и др. Письма в ЖЭТФ, 12, 354 (1970).
- 21. Г.М.Зверев, Н.Н. Куратев, А.М.Онищенко. Сб. Спектроскопия кристаллов, М., 1981, с.184.
- 22. В.Г.Бабаджанян, Г.Г.Демирханян, Э.П.Коканян, Р.Б.Костанян, П.Г.Мужикян, Р.В.Саргсян. Труды конф. Лазерная физика-2008. Ереван, Гитутюн, 2009, с.83.
- 23. T.J.Kushida. J. Phys. Soc. Jap., 34, 1318 (1973).
- 24. G.G.Demirkhanyan, R.B.Kostanyan. Phys. Rev., B77, 094305 (2008).

## Er<sup>3+</sup> ԵՎ Yb<sup>3+</sup> ኮበՆՆԵՐՈՎ ԼԵԳԻՐՎԱԾ LiNbO<sub>3</sub> ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՖՈՏՈԼՅՈՒՄԻՆԵՍՑԵՆՑԻԱՆ

#### ባ.Հ. ሆበኮԺኮԿՅԱՆ

Բերված են Er<sup>3+</sup> իոններով լեգիրված և Yb<sup>3+</sup> իոններով համալեգիրված լիթիումի նիոբատի խառնուկային ենթահամակարգում կոոպերատիվ պրոցեսների հետազոտության արդյունքները` 975 նմ և 1064 նմ ալիքների երկարություններով գրգռման դեպքում։ Ուսումնասիրված են որոշ սպեկտրադիտական բնութագրերի կախումները գրգռող լազերային Ճառագայթման ինտենսիվությունից։ Զույգավորված կենտրոնների մոդելի հիման վրա կատարված է LiNbO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>+Yb<sup>3+</sup> բյուրեղներում կոոպերատիվ լյումինեսցենտման վերլուծությունը։

# PHOTOLUMINESCENCE OF Linbo3 CRYSTALS DOPED WITH $Er^{3+}$ AND $Yb^{3+}$ IONS

### P.H. MUZHIKYAN

Results of cooperative phenomena investigations in the impurity subsystem of lithium niobate crystals doped with  $\text{Er}^{3+}$  and co-doped with  $\text{Yb}^{3+}$  impurity ions under continuous wave and pulsed excitation at 975 nm and 1064 nm wavelengths are presented. Dependences of some spectroscopic characteristics on the intensity of laser pumping are studied. Based on the pair centers model the analysis of the cooperative luminescence behavior in LiNbO<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup>+Er<sup>3+</sup> crystals is performed.