

УДК 535 : 543.42, 538.958, 535 : 530.182

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГРАДИЕНТНО АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3$ С КОНЦЕНТРАЦИОННЫМИ ПРОФИЛЯМИ ИОНОВ $\text{Yb}^{3+}$ И $\text{Er}^{3+}$ \*

Е. В. Строганова, В. В. Галуцкий, Н. Н. Налбантов, А. С. Козин

*Кубанский государственный университет,  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149  
E-mail: stroganova@phys.kubsu.ru*

Исследованы люминесцентные свойства градиентно активированных кристаллов ниобата лития с концентрационными профилями оптических центров ионов иттербия и эрбия. Показано, что спектрально-люминесцентные свойства градиентных кристаллов коррелируются с концентрационными профилями оптических центров доноров  $\text{Yb}^{3+}$  и акцепторов  $\text{Er}^{3+}$ .

*Ключевые слова:* градиентно активированные кристаллы, концентрационные профили оптических центров, спектрально-люминесцентные свойства.

DOI: 10.15372/AUT20170111

**Введение.** Кристаллы ниобата лития обладают изоморфной структурой [1], что обуславливает их использование в качестве материала для создания различных фотонных устройств и эффективных лазерных элементов с неравномерным распределением оптических примесей [2, 3]. Кристаллы  $\text{LiNbO}_3$ , легированные ионами  $\text{Er}^{3+}$ , представляют потенциальный интерес в области разработки многоканальных лазерных систем на базе одного кристалла.

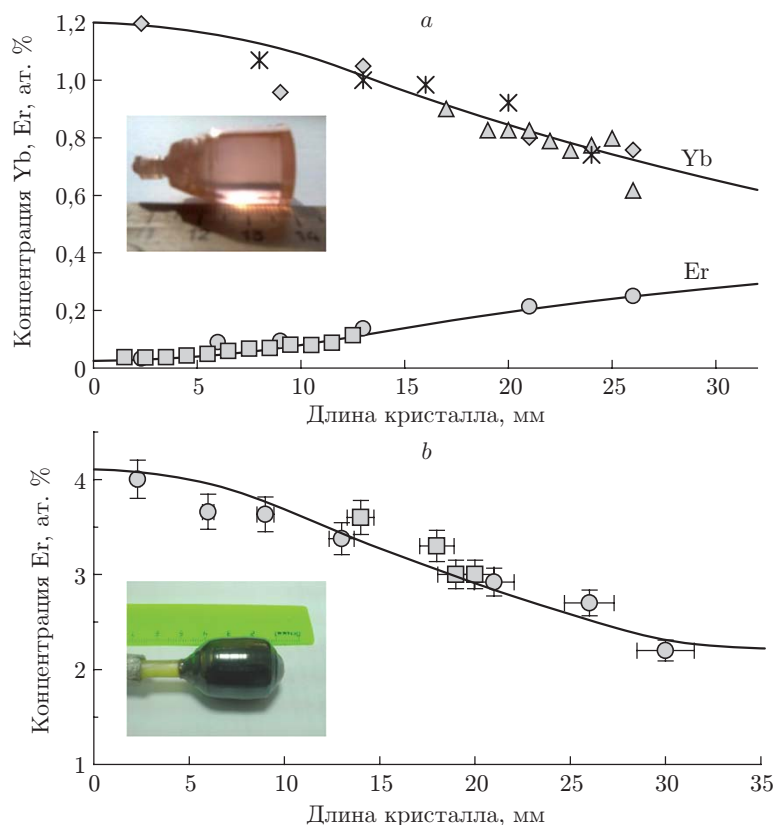
Основной задачей данного исследования является изучение квантовой эффективности люминесценции различных спектральных диапазонов в градиентно активированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  как возможности создания многоканального оптического устройства.

**Эксперимент.** На рис. 1, *a, b* представлены концентрационные профили оптических центров  $\text{Yb}$  и  $\text{Er}$  в градиентно активированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , полученных в Кубанском государственном университете (фотографии кристаллов приведены на вставках) [4], а также прослежена корреляция процессов поглощения и излучения ионов  $\text{Er}^{3+}$  в различных спектральных диапазонах.

На рис. 2 показаны характерные спектры люминесценции ионов эрбия после накачки излучением полупроводникового лазерного диода LDD-10 с длиной волны генерации 980 нм (производство фирмы "ATC-Semiconductor Devices"), измеренные в различных координатах исследуемого кристаллического образца.

Как видно, интенсивность излучения процесса ап-конверсии  $\text{Er}^{3+}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  увеличивается с ростом концентрации оптических центров.

\*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание № 1291) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-42-230214 (16/110)).



*Рис. 1.* Корреляция концентрационных профилей оптических центров с их спектрально-люминесцентными свойствами: *a* — концентрационные профили оптических центров  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$ ; *b* — концентрационный профиль оптического центра  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ . Интегральные интенсивности в процессах поглощения и излучения  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ :  $\circ$  — поглощение  $\text{Er}$ ,  $\diamond$  — поглощение  $\text{Yb}$ ,  $\triangle$  — излучение  $\text{Er}$  на длине волны 1,5 мкм,  $\square$  — излучение апконверсии  $\text{Er}$ ,  $*$  — излучение  $\text{Er}$  в области 3 мкм

Однако процессы изменения интегральной интенсивности излучения в области 1,5 мкм в исследуемых кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$  неэквивалентны друг другу. В кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  интегральная интенсивность излучения полностью коррелирует с концентрационным профилем оптических центров (увеличивается с ростом концентрации  $\text{Er}^{3+}$ ). В кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$  наблюдается совершенно другая картина: с ростом концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  интегральная интенсивность излучения уменьшается и коррелирует с функцией изменения концентрационного профиля ионов-доноров  $\text{Yb}^{3+}$ . На рис. 1 в виде маркеров представлены зависимости процессов поглощения и излучения оптических центров от концентрационных профилей оптических центров в кристаллах. Такой же характер носит изменение интегральной интенсивности излучения  $\text{Er}$  в области 2,6–3 мкм в соответствии с концентрационным профилем ионов-доноров  $\text{Yb}^{3+}$ .

Корреляцию интегрального излучения в областях 1,5 и 3 мкм ионов  $\text{Er}^{3+}$  с концентрационными профилями оптических центров можно объяснить с позиции донорно-акцепторного взаимодействия  $\text{Yb}-\text{Er}$  прямого и обратного процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. На рис. 3, *a* показаны кинетики люминесценции  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$ , измеренные после импульса основной гармоники  $\text{YAG}:\text{Nd}$ -лазера на длине волны 1620 нм в различных координатах кристалла. Неэкспоненциальный вид кривых

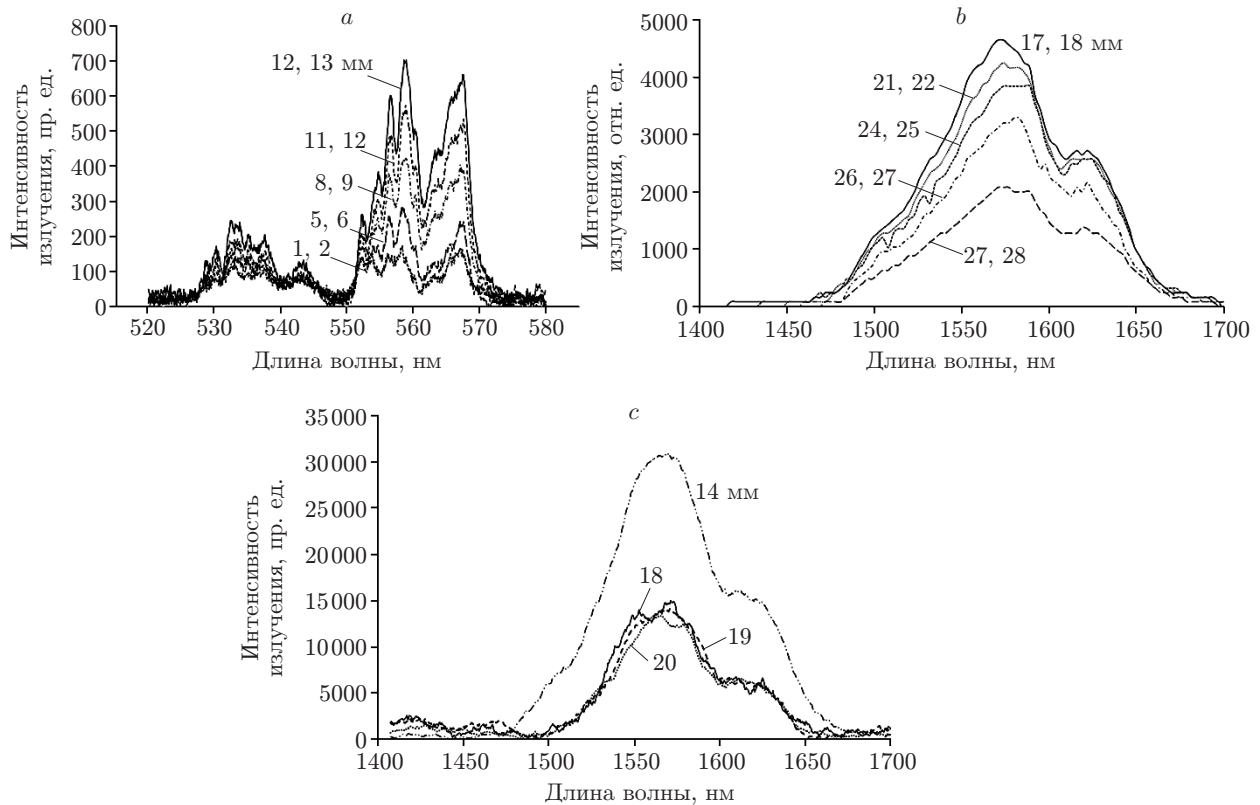


Рис. 2. Изменения спектров излучения ионов эрбия различных спектральных диапазонов в зависимости от координат кристаллов: *a* — интенсивности ап-конверсии Er в спектральной области 520–580 нм кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Er, LiNbO<sub>3</sub>:Yb, Er; *b* — интенсивности Er в области 1400–1700 нм в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Yb, Er; *c* — интенсивности Er в области 1400–1700 нм в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Er

кинетик подтверждает наличие прямого и обратного процесса переноса энергии электронного возбуждения между донорами Yb<sup>3+</sup> и акцепторами Er<sup>3+</sup>.

На рис. 3, *b* представлено сравнение кинетик населённостей энергетических состояний ионов эрбия в градиентно активированных кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Yb, Er и LiNbO<sub>3</sub>:Er, а именно мультиплетов <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (кривые 1 и 2) и <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> (кривые 3 и 4) (все кривые даны в логарифмическом масштабе), участвующих в процессах люминесценции на длинах волн 1,5 и 3 мкм соответственно. Расчёты проводились согласно модели дифференциальных кинетических уравнений [5], в качестве накачки рассматривалось излучение диодного лазера с длиной волны генерации 980 нм и величиной поглощённой мощности 20 мВт. В кристаллах, сенсibilизированных ионами иттербия, наблюдается значительный прирост населённостей обоих энергетических состояний (до 72 % для мультиплета <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, до 368 % для <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>). Кривые 3 и 4 иллюстрируют более медленный темп распада состояния <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> в кристаллах, что связано с задержкой, которую вносят конкурирующие процессы прямого и обратного безызлучательного переноса энергии между ионами иттербия и эрбия. Спектрально-люминесцентные исследования (см. рис. 1, 2) подтверждают наличие сильного донорно-акцепторного взаимодействия между оптическими центрами, а также его влияние на процесс обеднения лазерного и предлазерного энергетических состояний (1,5 и 3 мкм) ионов Er.

Согласно той же модели кинетических уравнений [5] были произведены вычисления квантовой эффективности люминесценции ионов эрбия на длине волны 3 мкм в кристалле

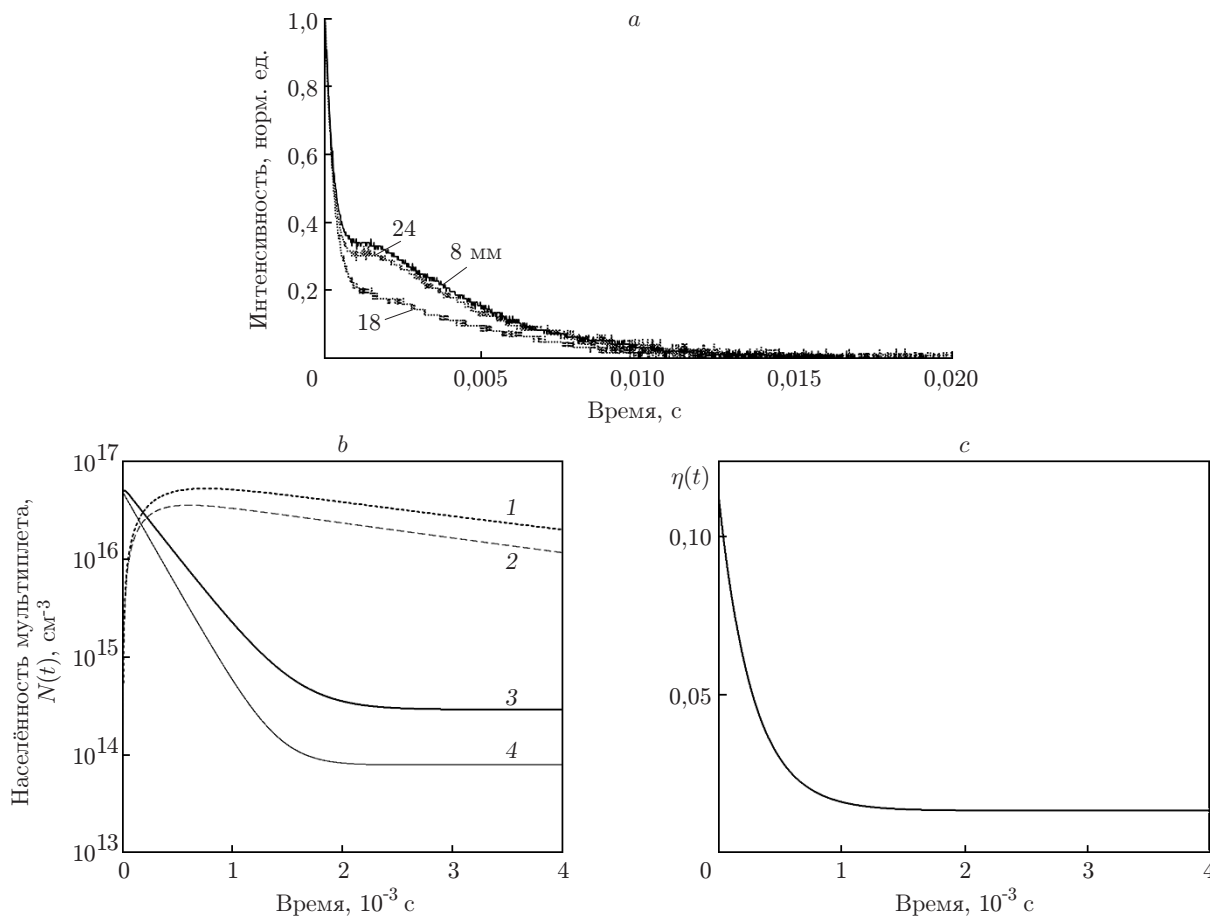


Рис. 3. Процессы обеднения населённостей энергетических состояний ионов Er в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Yb, Er и LiNbO<sub>3</sub>:Er: *a* — кинетика затухания люминесценции кристалла LiNbO<sub>3</sub>:Yb, Er, измеренная после возбуждения импульсом основной гармоники YAG:Nd-лазера на длине волны 1620 нм; *b* — кинетика населённостей энергетических состояний в кристаллах LiNbO<sub>3</sub>:Yb, Er и LiNbO<sub>3</sub>:Er (кривые 1, 2 — <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>, кривые 3, 4 — <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>); *c* — квантовая эффективность люминесценции на длине волны 3 мкм в кристалле LiNbO<sub>3</sub>:Er

LiNbO<sub>3</sub>:Er. Аналитическое выражение имеет следующий вид:

$$\eta(t) = \frac{A_{11/2}N_{11/2}(t)}{\sigma_{abs}\varphi(t)N_{15/2}(t) + A_{3/2}N_{3/2}(t) + (A_{9/2} + W_{9/2})N_{9/2}(t)}, \quad (1)$$

где  $A_i$  — постоянная времени излучательного распада  $i$ -го энергетического состояния ( $c^{-1}$ );  $W_i$  — постоянная времени безызлучательного перехода  $i$ -го энергетического состояния в  $j$ -е состояние ( $c^{-1}$ );  $\sigma_{abs}$  — сечение поглощения ионов эрбия на длине волны накачки;  $N_i(t)$  — концентрация ионов в  $i$ -м энергетическом состоянии ( $cm^{-3}$ );  $\varphi(t)$  — форма временного профиля накачки в единицах плотности потока фотонов ( $cm^{-2} \cdot c^{-1}$ );  $i = 3/2, 9/2, 11/2, 15/2$  — мультиплеты <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>9/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов эрбия соответственно.

Результат моделирования по формуле (1) приведён на рис. 3, *c*. Радиационный распад не является основным каналом дезактивации энергетического состояния <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub>. Уступая процессам безызлучательного распада, ап-конверсии и кроссрелаксации, квантовая эффективность люминесценции составляет величину 1,31 %.

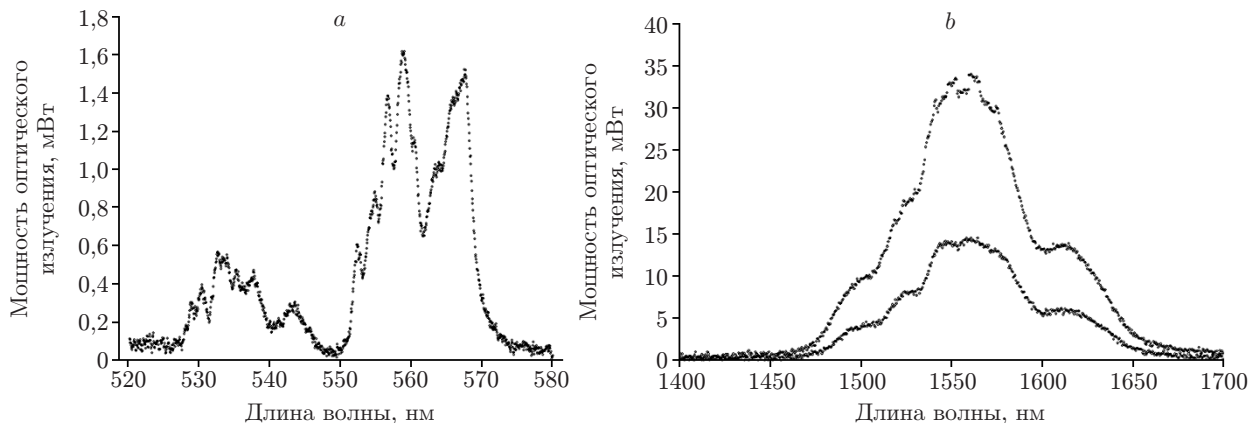


Рис. 4. Количественная оценка мощности оптического излучения кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$  в различных спектральных диапазонах: *a* — мощность излучения процесса ап-конверсии; *b* — мощность излучения в области 1,5 мкм, измеренная при разных уровнях накачки исследуемого образца

Для количественной оценки возможности создания многоканальной излучательной системы экспериментально исследована эффективность излучения ап-конверсии ионов  $\text{Er}^{3+}$  в спектральной области 520–580 нм и в области 1,5 мкм. Для решения задачи использовались измерители мощности THOR LABS S370C и THOR LABS S314C с чувствительностью 3,87 и 0,9396 мВ/Вт соответственно. На рис. 4, *a* представлен спектр интенсивности оптического излучения процесса ап-конверсии, которое по эффективности составляет ~10 % от поглощённой энергии лазерного диода (с длиной волны генерации 980 нм) кристаллом  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$ . Теоретические исследования результатов оценки квантовой эффективности процесса ап-конверсии для спектральной линии 520–580 нм соответствуют экспериментальным данным ~12 %. На рис. 4, *b* показаны спектры интенсивности оптического излучения ионов  $\text{Er}$  в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$  при различных уровнях мощности накачки оптического излучения. По предварительным оценкам эффективность 1,5 мкм излучения в исследуемом образце составляет ~20 %. Однако для уточнения количественного значения квантовой эффективности 1,5 мкм излучения необходимо провести дополнительные исследования эффективности 3 мкм излучения, а также определить параметры обратного переноса энергии электронного возбуждения в системе  $\text{Yb—Er}$  градиентно активированных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ .

**Заключение.** В результате исследования установлено, что интегральная интенсивность поглощения и излучения ионов  $\text{Er}^{3+}$  различных спектральных диапазонов в градиентно активированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$  полностью коррелирует с концентрационным профилем оптических центров. В кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Yb, Er}$  корреляция интегральной интенсивности с концентрационными профилями оптических центров выполняется только в процессах поглощения ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  и излучения ап-конверсии  $\text{Er}^{3+}$ . Интегральная интенсивность излучения в областях 1,5 и 3 мкм ионов  $\text{Er}^{3+}$  коррелирует с концентрационным профилем ионов-доноров  $\text{Yb}^{3+}$ . Это объясняется наличием в системе  $\text{Yb—Er}$  процессов прямого и обратного переноса энергии электронного возбуждения между примесными оптическими центрами. Теоретически и экспериментально исследованы оценки квантовой эффективности ап-конверсии в спектральной области 520–580 нм ионов  $\text{Er}^{3+}$  в диапазоне 10–12 %. Экспериментальная оценка излучения в области 1,5 мкм составляет порядка 20 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Судариков К. В. и др.** Определение центрального состава градиентно активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома // Автометрия. 2016. **52**, № 2. С. 73–80.
2. **Строганова Е. В., Галуцкий В. В., Ткачев Д. С. и др.** Увеличение эффективности накачки при использовании градиентно сенсibilизированных лазерных кристаллов // Оптика и спектроскопия. 2014. **117**, № 6. С. 1012–1017.
3. **Галуцкий В. В., Строганова Е. В., Шмаргилов С. А., Яковенко Н. А.** Особенности преобразования частоты в градиентных кристаллах PPLN // Квантовая электроника. 2014. **44**, № 1. С. 30–33.
4. **Galutskiy V. V., Vatlina M. I., Stroganova E. V.** Growth of single crystal with a gradient of concentration of impurities by the Czochralski method using additional liquid charging // Journ. Crystal Growth. 2009. **311**, Is. 4. P. 1190–1194.
5. **Cantelar E., Cussó F.** Competitive up-conversion mechanisms in  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LiNbO}_3$  // Journ. Luminescence. 2003. **102–103**. P. 525–531.

*Поступила в редакцию 8 июня 2016 г.*

---