

ЛЯПИН А. А., МЯГКОВ Д. В., СИДОРОВА Н. В.<sup>1</sup>

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ИОНОВ Er<sup>3+</sup> В КРИСТАЛЛЕ YSZ:Er ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ УРОВНЯ <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>**

**Аннотация.** В настоящей работе представлены результаты исследования механизмов антистоксовой люминесценции ионов Er<sup>3+</sup> в кристалле YSZ:Er обусловленной переходами <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> при возбуждении на уровень <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>. Показано, что за заселение уровней <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> при возбуждении уровня <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> ответственны процессы межионного взаимодействия ионов Er<sup>3+</sup>.

**Ключевые слова:** ионы Er<sup>3+</sup>, кристалл YSZ, антистоксовая люминесценция.

LYAPIN A.A., MYAGKOV D.V., SIDOROVA N.V.

**A STUDY OF THE MECHANISMS OF ANTI-STOKES LUMINESCENCE OF Er<sup>3+</sup>  
IONS IN YSZ:Er CRYSTAL UNDER EXCITATION OF <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> LEVEL**

**Abstract.** The mechanisms of anti-Stokes luminescence of YSZ:Er crystal corresponding to <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> transitions upon excitation of the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> level of Er<sup>3+</sup> ions were studied. Ion-ion interaction between Er<sup>3+</sup> ions populate <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> levels upon excitation of the <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>.

**Keywords:** ions Er<sup>3+</sup>, crystal YSZ, anti-Stokes luminescence.

В настоящее время активно разрабатываются твердотельные лазеры, излучающие в области 1,5 мкм. Излучение данного диапазона получило широкое применение в медицине и зондировании атмосферы [1].

Для практических применений также представляет интерес лазерное излучение в более длинноволновом диапазоне спектра: 1,6-1,7 мкм. Лазерное излучение в данной области длин волн, возможно получить на переходе <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup> в полупрозрачных оксидных материалах и кристаллах стабилизированного диоксида циркония при резонансном возбуждении уровня <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>. Редкоземельные ионы, например Er<sup>3+</sup>, в данных матрицах обладают специфическим расщеплением энергетических уровней на штарковские подуровни по сравнению, например, с кристаллом YAG:Er.

В 2008 году [2] была получена лазерная генерация на длине волны 1558 нм на керамике Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er. В работе [3] сообщается о получении лазерной генерации при криогенных температурах на переходе <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> ионов Er<sup>3+</sup> в керамике Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er (0,5 %) на

---

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ (проект №. 3.384.2014/К проект № 07080210059611).

длине волны 1,6 мкм при возбуждении волоконным лазером с длиной волны 1537,5 нм. Максимальная выходная мощность составила 9,3 Вт.

При возбуждении лазерным излучением уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  [4] возникает антистоксовая люминесценция этих ионов в видимой и ближней инфракрасной областях длин волн. Данное явление способствует разгрузке верхнего лазерного уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$  и тем самым, препятствует созданию инверсной населенности данного уровня и получению лазерной генерации на переходе  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . В связи с этим, особый интерес представляет изучение механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов  $Er^{3+}$ .

В работе [4] изучалась антистоксовая люминесценция ионов  $Er^{3+}$  в керамике  $Y_2O_3:Er$  при возбуждении уровня  ${}^4I_{13/2}$  волоконным лазером с длиной волны 1,53 мкм. Было показано, что процессы поглощения с возбуждённого состояния (ESA) участвуют в заселении  ${}^4I_{9/2}$  уровня, а процессы последовательной передачи энергии (ETU) участвуют в заселении  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^2H_{9/2}$  уровней.

Кристаллы  $YSZ:RE$  являются перспективными лазерными средами. Редкоземельные ионы в кристаллах  $YSZ$  обладают широким спектром люминесценции, что способствует созданию на основе данных материалов перестраиваемых твердотельных лазеров.

Целью настоящей работы являлось исследование механизмов ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в кристалле  $ZrO_2-13.4\text{мол.}\%Y_2O_3-0.6\text{мол.}\%Er_2O_3$  при возбуждении на уровень  ${}^4I_{13/2}$  этих ионов лазерным излучением с длиной волны 1537 нм.

*Методика эксперимента.* В качестве объекта исследования в настоящей работе был выбран кристалл следующего состава  $ZrO_2-13.4\text{мол.}\%Y_2O_3-0.6\text{мол.}\%Er_2O_3$  (далее по тексту  $YSZ:Er$ ). Рост кристалла осуществлялся на установке «Кристалл-407» методом кристаллизации расплава путем прямого индуцированного нагрева в холодном тигле при скорости роста 10 мм/час [5]. Образец для исследования был вырезан в виде плоскопараллельной пластинки толщиной 0,75 мм.

Спектры поглощения ионов  $Er^{3+}$  в кристалле  $YSZ:Er$  были зарегистрированы с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950.

В качестве источника возбуждения ионов  $Er^{3+}$  на уровень  ${}^4I_{13/2}$  использовался оптический параметрический осциллятор NT 342/1/UVE фирмы EKSPLA (Литва). Длина волны возбуждения составила 1537 нм, длительность импульса возбуждения – 5 нс, частота повторения импульсов - 20 Гц.

Антистоксовая люминесценция, кинетики разгорания и затухания люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  регистрировались с использованием монохроматора МДР-23. В качестве детектора излучения использовался ФЭУ-79.

Время жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  на уровне  $^4\text{S}_{3/2}$  в кристалле  $\text{YSZ:Er}$  определялось с помощью резонансного возбуждения этого уровня  $\text{Ti:Sa}$  лазером при температуре жидкого азота.

Регистрация спектров поглощения и люминесценции, а также кинетические исследования ионов  $\text{Er}^{3+}$  проводились при комнатной температуре.

*Результаты и обсуждение.* Спектр поглощения ионов  $\text{Er}^{3+}$  для перехода  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  в кристалле  $\text{YSZ:Er}$  приведен на рисунке 1. Также на рисунке стрелкой показана длина волны возбуждения.

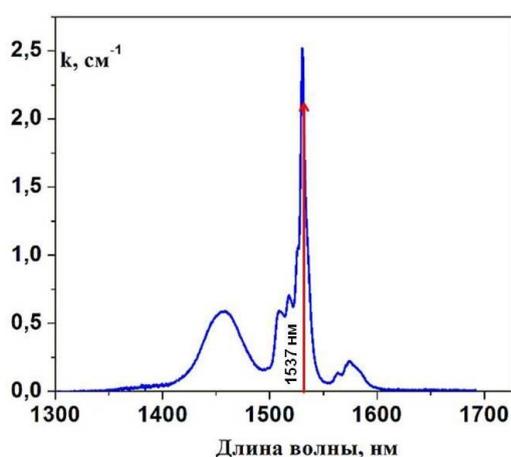


Рис. 1. Спектр поглощения для кристалла  $\text{YSZ:Er}$ , при  $T=300$  К, переход  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ .

Энергетическая схема уровней ионов  $\text{Er}^{3+}$  показана на рисунке 2. Также на этом рисунке стрелками указаны: 1) переход на который осуществлялось возбуждение лазерным излучением, 2) переходы, соответствующие люминесценции с верхних уровней  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2}$  на основной уровень  $^4\text{I}_{15/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

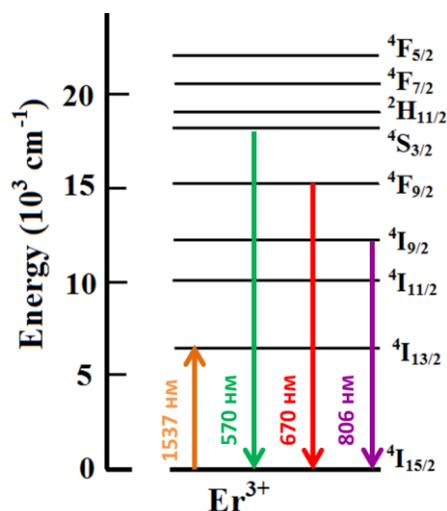


Рис. 2. Схема энергетических уровней ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

Спектры антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{YSZ:Er}$ , обусловленные переходами  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  приведены на рисунке 3 при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб}}=1537$  нм на уровень  $^4\text{I}_{13/2}$  этих ионов.

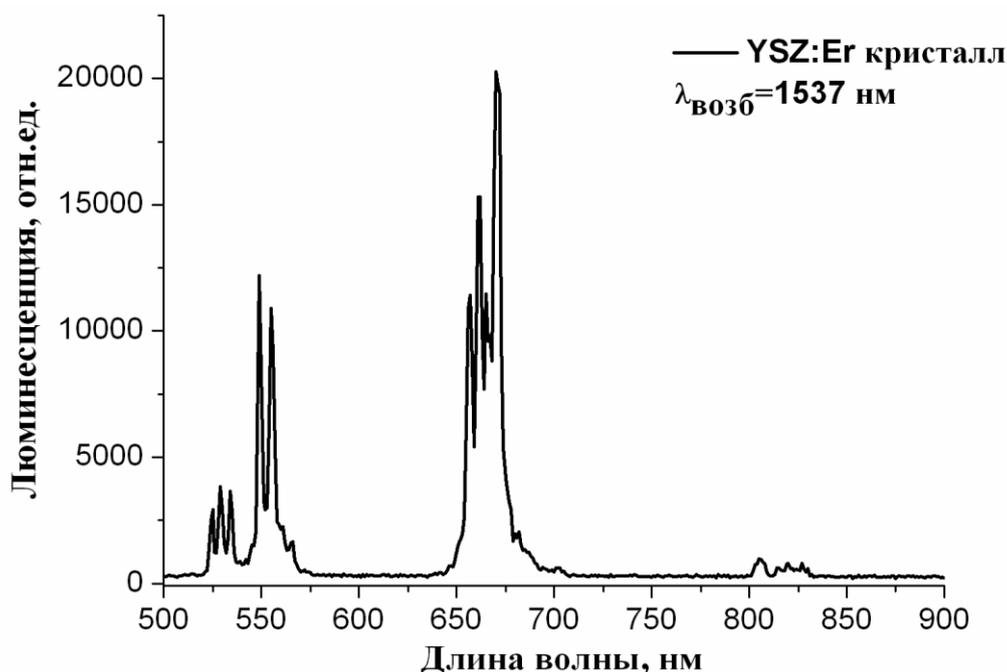
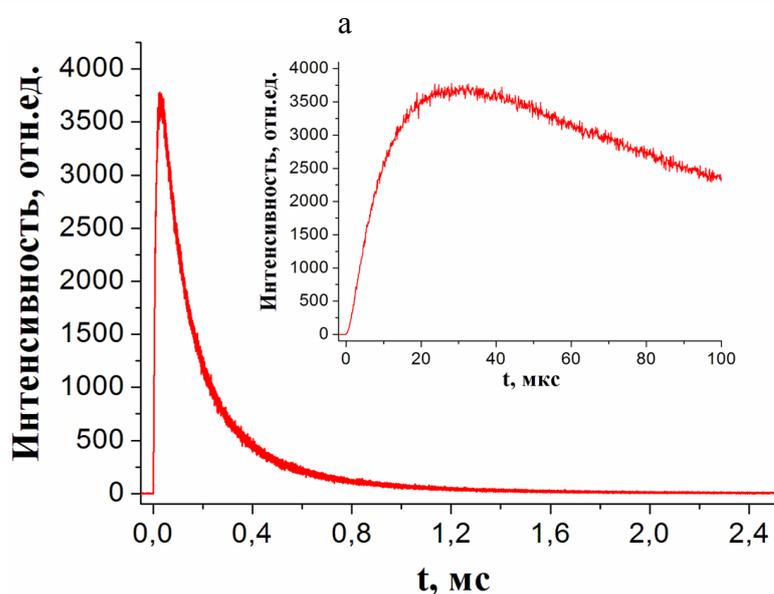
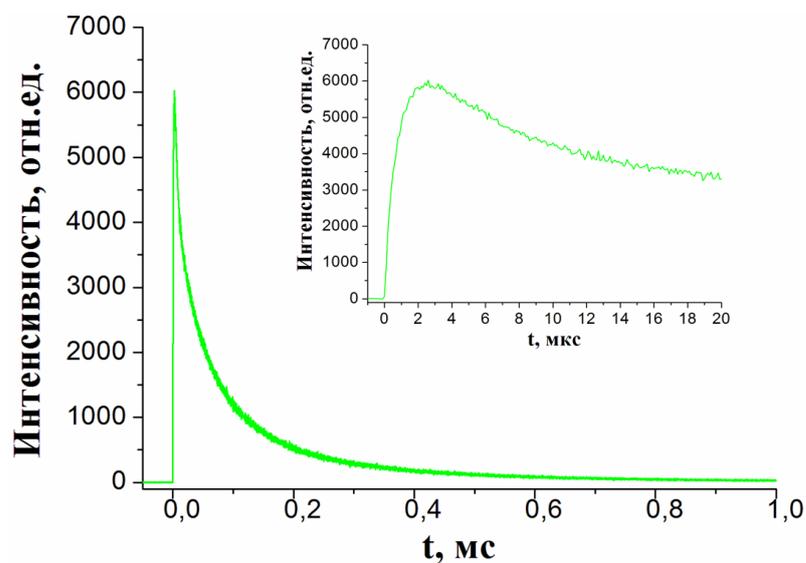


Рис. 3. Спектры антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  для кристалла  $\text{YSZ:Er}$  при  $T=300$  К.

Анализ литературных данных, посвященных исследованию антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в полукристаллических оксидных материалах [4, 6], а также схемы энергетических уровней ионов  $\text{Er}^{3+}$ , показал, что в кристалле  $\text{YSZ:Er}$  могут быть два основных механизма, приводящих к заселению верхних энергетических уровней: процессы межионного взаимодействия и поглощение с возбужденного состояния (ESA).

С целью выявления механизмов, ответственных за возникновение антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в кристалле  $\text{YSZ:Er}$  при возбуждении лазерным излучением с  $\lambda_{\text{возб}}=1537$  нм уровня  $^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$ , были зарегистрированы кинетики затухания люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровней  $^4\text{S}_{3/2}$  (рис. 4а) и  $^4\text{F}_{9/2}$  (рис. 4б) при возбуждении коротким импульсом (длительность 5 нс), по сравнению с временем жизни данных уровней.



б

Рис. 4. Кинетика разгорания и затухания люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  (а) и  ${}^4\text{F}_{9/2}$  (б) в кристалле  $\text{YSZ}:\text{Er}$  при возбуждении уровня  ${}^4\text{I}_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в различном временном масштабе.

Если бы в заселении уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  преобладали процессы ESA, то в момент прекращения импульса возбуждения, люминесценция с уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  должна затухать со временем жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  на данных уровнях. Если же в заселении уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{9/2}$  участвуют процессы межйонного взаимодействия, то в момент прекращения импульса возбуждения будет наблюдаться «затягивание» люминесценции, на порядок превышающее время жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  на данных уровнях. Время жизни ионов  $\text{Er}^{3+}$  на уровнях  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$  в кристалле  $\text{YSZ}:\text{Er}$  составило 28  $\mu\text{s}$  и 6  $\mu\text{s}$  [7], соответственно.

Из анализа рис. 4, следует, что кинетики разгорания и затухания люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  с уровней  ${}^4\text{S}_{3/2}$  и  ${}^4\text{F}_{9/2}$  состоят из двух частей: медленного разгорания (по сравнению с длительностью импульса возбуждения) и последующего медленного затухания.

Данный результат явно свидетельствует о том, что доминирующим механизмом в заселении уровней  $^4S_{3/2}$  и  $^4F_{9/2}$  являются процессы межионного взаимодействия ионов  $Er^{3+}$ .

Таким образом, проведенное в настоящей работе исследование кинетик разгорания и затухания люминесценции с уровней  $^4S_{3/2}$  и  $^4F_{9/2}$  ионов  $Er^{3+}$  при возбуждении на уровень  $^4I_{13/2}$  этих ионов показало, что за возникновение антистоксовой люминесценции с уровней  $^4S_{3/2}$  и  $^4F_{9/2}$  в кристалле  $ZrO_2-13.4\text{мол.}\%Y_2O_3-0.6\text{мол.}\%Er_2O_3$  ответственны процессы межионного взаимодействия ионов  $Er^{3+}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. White J. O., Dubinskii M., Merkle L. D. et al. Resonant pumping and upconversion in  $1.6\ \mu\text{m}$   $Er^{3+}$  lasers // J. Opt. Soc. Am. B. – 2007. – Vol. 24. – pp. 2454-2460.
2. Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., Ikesue A. et al. Ultralow quantum-defect eye-safe  $Er:Sc_2O_3$  laser // Opt Lett. – 2008. – Vol. 33. – pp. 1524-1526.
3. Ter-Gabrielyan N., Merkle L.D., Newburgh G.A. et al. Resonantly-pumped  $Er^{3+}:Y_2O_3$  ceramic laser for remote  $CO_2$  monitoring // Laser Physics. – 2009. – Vol. 19. – pp. 867–869.
4. Brown Ei. E., Hommerich U., Bluiett A. et al. Near-infrared and upconversion luminescence in  $Er:Y_2O_3$  ceramics under  $1.5\ \mu\text{m}$  excitation // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 97. – pp. 2105-2110.
5. Jian Zhang, Shiwei Wang, Liqiong An et al. Infrared to visible upconversion luminescence in  $Er^{3+}:Y_2O_3$  transparent ceramics // Journal of Luminescence. – 2007. – Vol. 122–123. – pp. 8–10.
6. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение. – М.: Наука, 2001. – 208 с.
7. Merino R. I., Orera V. M., Cases R. et al. Spectroscopic characterization of  $Er^{3+}$  in stabilized zirconia single crystals // Phys.: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 3. – pp. 8491-8502.