

ЛЯПИН А. А., МЯГКОВ Д. В., СИДОРОВА Н. В.¹

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ИОНОВ Er³⁺ В КРИСТАЛЛЕ YSZ:Er ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ УРОВНЯ ⁴I_{13/2}**

Аннотация. В настоящей работе представлены результаты исследования механизмов антистоксовой люминесценции ионов Er³⁺ в кристалле YSZ:Er обусловленной переходами ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} при возбуждении на уровень ⁴I_{13/2}. Показано, что за заселение уровней ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} при возбуждении уровня ⁴I_{13/2} ответственны процессы межионного взаимодействия ионов Er³⁺.

Ключевые слова: ионы Er³⁺, кристалл YSZ, антистоксовая люминесценция.

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

**A STUDY OF THE MECHANISMS OF ANTI-STOKES LUMINESCENCE OF Er³⁺
IONS IN YSZ:Er CRYSTAL UNDER EXCITATION OF ⁴I_{13/2} LEVEL**

Abstract. The mechanisms of anti-Stokes luminescence of YSZ:Er crystal corresponding to ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2}, ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} transitions upon excitation of the ⁴I_{13/2} level of Er³⁺ ions were studied. Ion-ion interaction between Er³⁺ ions populate ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} levels upon excitation of the ⁴I_{13/2}.

Keywords: ions Er³⁺, 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 ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} ионов Er³⁺ в полупрозрачных оксидных материалах и кристаллах стабилизированного диоксида циркония при резонансном возбуждении уровня ⁴I_{13/2}. Редкоземельные ионы, например Er³⁺, 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 Sc₂O₃:Er. В работе [3] сообщается о получении лазерной генерации при криогенных температурах на переходе ⁴I_{13/2}→⁴I_{15/2} ионов Er³⁺ в керамике Y₂O₃:Er (0,5 %) на

¹ 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 Er^{3+} регистрировались с использованием монохроматора МДР-23. В качестве детектора излучения использовался ФЭУ-79.

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

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

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

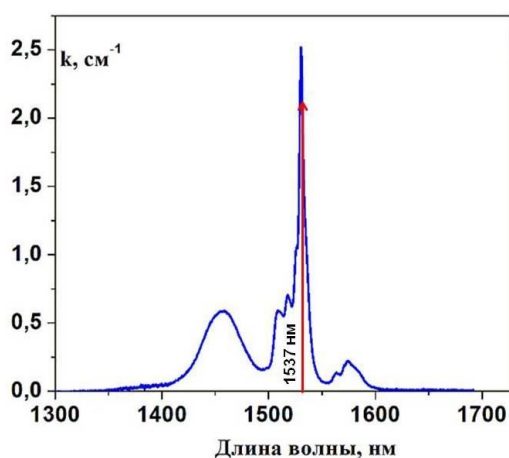


Рис. 1. Спектр поглощения для кристалла YSZ:Er , при $T=300$ К, переход $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$.

Энергетическая схема уровней ионов 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 Er^{3+} .

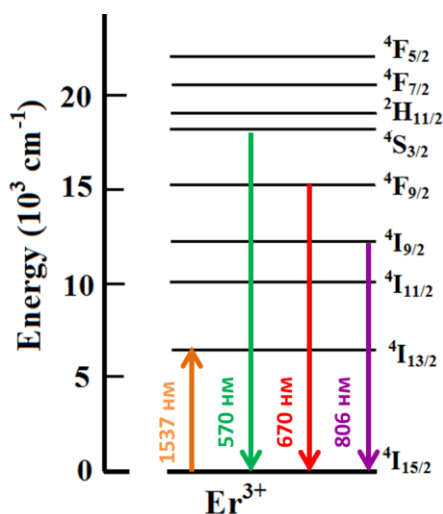


Рис. 2. Схема энергетических уровней ионов Er^{3+} .

Спектры антистоксовой люминесценции ионов Er^{3+} в кристалле 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.

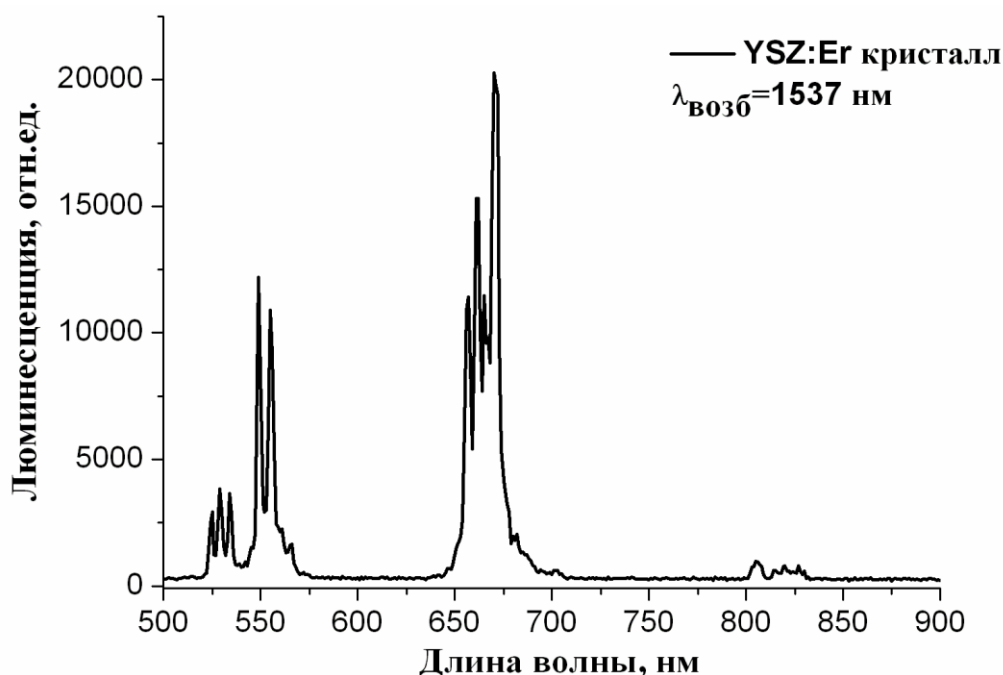
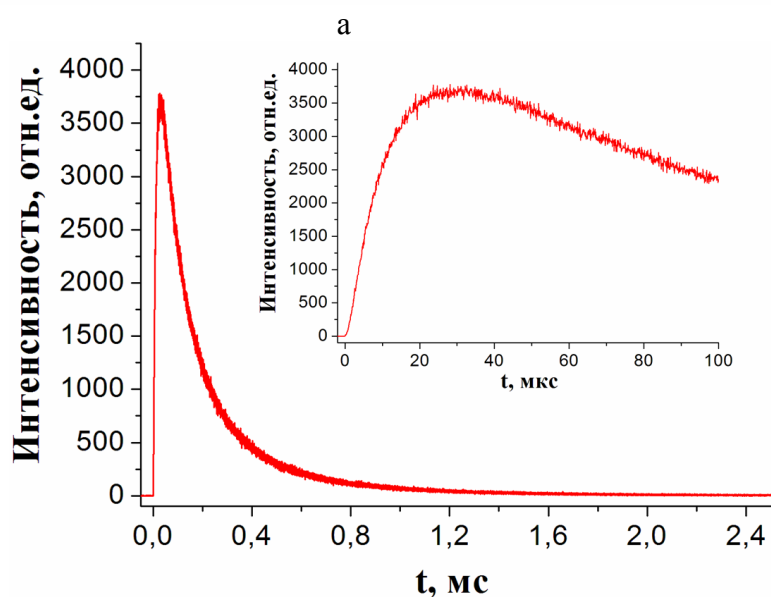
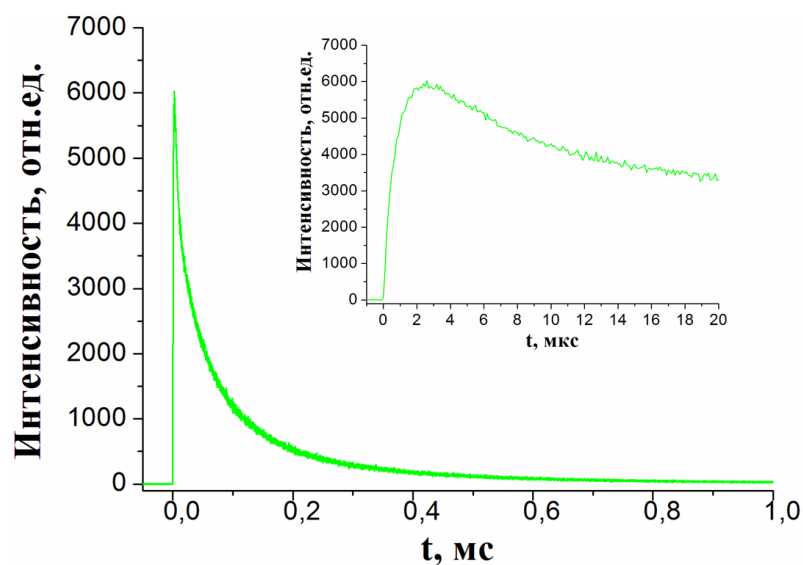


Рис. 3. Спектры антистоксовой люминесценции ионов Er^{3+} для кристалла YSZ:Er при $T=300$ К.

Анализ литературных данных, посвященных исследованию антистоксовой люминесценции ионов Er^{3+} в полупрозрачных оксидных материалах [4, 6], а также схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} , показал, что в кристалле 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 Er^{3+} в кристалле YSZ:Er при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{\text{возб}}=1537$ нм уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} , были зарегистрированы кинетики затухания люминесценции ионов 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 Er^{3+} с уровней ${}^4\text{S}_{3/2}$ (а) и ${}^4\text{F}_{9/2}$ (б) в кристалле YSZ:Er при возбуждении уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} в различном временном масштабе.

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

Из анализа рис. 4, следует, что кинетики разгорания и затухания люминесценции ионов 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.