

А.Г. Кевшин, В.В. Галян, Т.А. Семенюк

## Процеси трансформації енергії в активованих йонами $Er^{3+}$ лазерних матеріалах (огляд)

Східноєвропейський національний технічний університет імені Лесі Українки, просп. Волі, 13,  
Луцьк, 43025, Україна e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)

В статті проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні процеси трансформації енергії в активованих йонами  $Er^{3+}$  лазерних матеріалах. Встановлено, що в основі цих процесів лежать ап-конверсійні та крос-релаксаційні переходи, які дають можливість реалізувати генерацію в ербієвих лазерах. Ефективним сенсibilізатором для йонів ербію є йони ітербію, які за рахунок безвипромінювального перенесення збудження ефективно передають енергію йонам  $Er^{3+}$ .

**Ключові слова:** лазерні матеріали, рідкоземельні елементи, ап-конверсія, крос-релаксація.

Стаття поступила до редакції 08.12.2014; прийнята до друку 15.03.2015.

### Зміст

#### Вступ

1. Енергетичні рівні йонів  $Er^{3+}$  в лазерних кристалах і стеклах
2. Люмінесцентні властивості халькогенідних стекел легованих йонами  $Er^{3+}$
3. Ап-конверсійні та крос-релаксаційні переходи
4. Сенсibilізація люмінесценції йонів  $Er^{3+}$  йонами  $Yb^{3+}$  в лазерних матеріалах

#### Висновки

#### Література

### Вступ

В останні роки велика увага приділяється вивченню процесів перенесення збудження в лазерних матеріалах у зв'язку з розробкою лазерів, планарних і волоконних підсилювачів. Активовані лазерні матеріали – це кристали, стекла і кераміки, до складу яких спеціально введено невелику кількість рідкоземельних йонів.

Сьогодні ербієві стекла і кристали широко використовуються в якості активного середовища в лазерах і оптичних підсилювачах. Це пов'язано з тим, що довжина хвилі генерації йона ербію (1,5 мкм) є оптимальною для передачі інформації по волоконно-оптичних лініях зв'язку та лежить у безпечному для очей діапазоні довжин хвиль [1-5]. У таких пристроях необхідний коефіцієнт підсилення може бути досягнутий за рахунок збільшення концентрації йонів  $Er^{3+}$ . Однак підвищення концентрації активатора призводить також і до збільшення впливу кооперативних процесів, таких як ап-конверсії та

міграції збудження, які ведуть до зниження коефіцієнта підсилення і квантового виходу випромінювання [6-8]. Тому при розробці лазерів і волоконних підсилювачів на основі висококонцентрованих активних середовищ необхідно враховувати вплив передачі збуджень. Важливим завданням є аналіз ап-конверсійного гасіння люмінесценції в матеріалах з великим вмістом йонів ербію.

Оскільки генерація в ербієвих лазерах проходить по трьохрівневій схемі, то для створення інверсної населеності в активному елементі необхідно забезпечити високий рівень збудження верхнього лазерного рівня. Для цього додатково у матрицю вводяться йони ітербію, які є сенсibilізаторами для йонів ербію, а також мають інтенсивну смугу поглинання в області 1 мкм, що дозволяє використовувати для накачки потужні напівпровідникові лазерні діоди [9-12]. Основна проблема, що виникає при спробах підвищення ефективності  $Yb-Er$ -лазерів, полягає в тому, що в  $Yb$ -

Er-стеклах при високій енергії накачки донорів інтенсивно розвиваються паразитні процеси: кумуляція енергії збудження, зворотне перенесення енергії, поглинання енергії накачки на неактивних переходах, нелінійне гасіння і ін. Всі ці процеси заважають ефективному заселенню верхнього лазерного рівня  $Er (^4I_{13/2})$  [13].

На даний час проблема дослідження емісії йонів  $Er^{3+}$  набула особливого інтересу у зв'язку з інтенсивним розвитком інтегральної оптоелектронної техніки та оптоволоконних систем зв'язку. Однак, не зважаючи на значні успіхи, поки що не досягнуті результати, які давали б можливість стверджувати, що етап пошукових досліджень в цій області завершений. Тому у даній роботі проведений аналіз різних літературних джерел, в яких описані основні процеси трансформації енергії в активованих йонами  $Er^{3+}$  лазерних матеріалах, що дозволить більш комплексно зрозуміти дані оптичні перетворення.

## I. Енергетичні рівні йонів $Er^{3+}$ в лазерних кристалах і стеклах

Лазери і активні матеріали до них є предметом дослідження із середини минулого століття. Окрему область займають твердотільні лазери на склоподібних і кристалічних середовищах, легованих активними йонами. Кожне з цих середовищ має свої специфічні переваги. Кристали, завдяки симетрії оточення і далекому порядку, дозволяють отримувати ефективні лазерні середовища на значно більшому наборі йонів, в який входять як d-елементи, так і f-елементи. Основною перевагою склоподібних середовищ є простота виготовлення, можливість надавати лазерному середовищу довільної форми. Проте через асиметричне невпорядковане оточення, набір можливих активних йонів практично обмежується f-елементами, властивості яких слабо

залежать від симетрії оточення і далекого порядку. Завдяки перевазі склоподібних матеріалів, останнім часом дуже розвивається область лазерів на оптичних волокнах.

Сьогодні особливу увагу дослідники приділяють матеріалам, легованим йонами  $Er^{3+}$ . Ці йони мають надзвичайно складну схему енергетичних рівнів (рис. 1), яка має кілька важливих особливостей.

По-перше, деякі енергетичні зазори зустрічаються в схемі кілька разів. Це відкриває можливість для реалізації складних схем трансформації збуджень – ап-конверсії та крос-релаксації.

По-друге, величина енергетичних зазорів між рівнями така, що квантовий вихід люмінесценції з багатьох рівнів є дуже чутливим до матриці, яка активується йонами ербію. Іншими словами, число метастабільних рівнів ербію залежить від активуючого середовища.

Як відомо, ербій є рідкоземельним елементом (РЗЕ), що належить до групи лантанодів з електронною конфігурацією  $[Xe]-4f^{12}6s^2$  [14]. Елементи цієї групи відрізняє наявність не повністю заповненої 4f-оболонки, чим пояснюється схожість їх хімічних і фізичних властивостей. Для йонів рідкоземельних елементів в різних матрицях характерні атомно-подібні спектри люмінесценції, енергетичне положення яких не залежить (з урахуванням малого Штарківського розщеплення) від матеріалу, в який впроваджено рідкоземельний йон, і визначається енергетичною структурою рівнів 4f оболонки.

У загальному випадку структура енергетичних рівнів вільного йона може бути розрахована з рівняння Шредінгера в представленні гамільтоніана членами, що враховують кінетичну енергію електронів, кулонівську взаємодію електронів, кулонівську взаємодію електронів з ядром атома, а також спін-орбітальну взаємодію електронів 4f

	см <sup>1</sup>	мкм
$^4I_{15/2}$	0,0	0,0
$^4I_{13/2}$	6485	1,542
$^4I_{11/2}$	10123	0,988
$^4I_{9/2}$	12345	0,810
$^4F_{9/2}$	15182	0,659
$^4S_{3/2}$	18299	0,547
$^2H_{11/2}$	19010	0,526
$^4F_{7/2}$	20494	0,488
$^4F_{5/2}$	22181	0,451
$^4F_{3/2}$	22453	0,445
$^2H_{9/2}$	24475	0,409
$^4G_{11/2}$	26376	0,379

а)

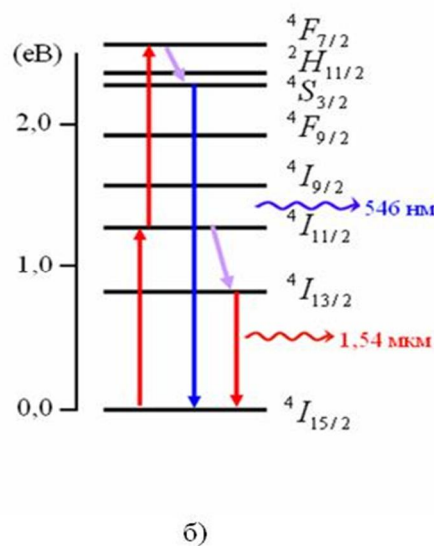


Рис. 1. Енергії рівнів і довжин хвиль оптичних переходів в 4f оболонці йона  $Er^{3+}$  (а) і діаграма переходів в 4f оболонці йона  $Er^{3+}$  (б) [15, 16].

оболонки. Тут основний внесок у енергетичне розщеплення рівнів вносять компоненти кулонівської міжелектронної та спин-орбітальної взаємодій, які є сферично несиметричними функціями. З врахуванням кулонівської взаємодії рівні вільного йона  $\text{Er}^{3+}$  розщеплюються на 17 підрівнів, термів, енергетичне положення яких визначається повним орбітальним і спиновим моментами. Для йона ербію основним є терм  $^4\text{I}$ , енергетично віддалений від першого збудженого терма ( $^4\text{F}$ ) на  $15000 \text{ см}^{-1}$ . Внесок спин-орбітальної взаємодії призводить до розщеплення основного терма рідкоземельного йона на 4 мультиплети зі значеннями повного кутового моменту, що змінюються від  $15/2$  до  $9/2$  – мультиплети  $^4\text{I}_{15/2}$ ,  $^4\text{I}_{13/2}$ ,  $^4\text{I}_{11/2}$  і  $^4\text{I}_{9/2}$ , відповідно. При розрахунках структури енергетичних рівнів вільного йона необхідно враховувати випадок проміжного зв'язку, який реалізується для йона  $\text{Er}^{3+}$ , тобто рівнозначність вкладів кулонівської і спин-орбітальної взаємодій. Результати таких розрахунків наведені на рис. 1а [15, 16].

На рис. 1,б схематично показані електронні переходи в 4f-оболонці йона  $\text{Er}^{3+}$ , що представляють найбільший інтерес з точки зору їх практичних застосувань. Зокрема, широко використовуються активовані ербієм стекла як силікатної, так і фосфатної систем. Це пояснюється тим, що при створенні волоконних лазерів та підсилювачів для телекомунікаційних систем, які працюють в діапазоні  $1,53\text{-}1,56 \text{ мкм}$  (випромінювання в основній „генераційній” смузі) випромінювальні переходи  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  йонів  $\text{Er}^{3+}$  ( $\lambda \approx 1,55 \text{ мкм}$ ) лежать в області мінімальних оптичних втрат кварцового скла. Такі переходи спостерігалися багатьма авторами в різних Er-легованих склоподібних сплавах [17-19].

На сьогодні опубліковано велике число статей [20-25], оглядів [26-29], книг [30-32] по волоконних підсилювачах і лазерах на стеклах. Серед усієї різноманітності неорганічних стекел, на основі яких створюють лазерні матеріали для волоконної і інтегральної оптики, можна виділити два класи: безкисневі (халькогенідні, галогенідні) і кисневмісні (оксидні – силікатні, фосфатні, германатні і ін.). Як показує аналіз літератури [33-35] підвищений інтерес дослідники проявляють до створення лазерних матеріалів на основі безкисневих стекел. Перспективність використання цього класу стекел полягає в тому, що у рідкоземельних йонів-активаторів у цих матеріалах спостерігається значно більше смуг люмінесценції, ніж в оксидних стеклах, оскільки високочастотна межа коливального спектру  $w_{\text{max}}$  для них суттєво менша, ніж для оксидних стекел [20-25]. Ця межа впливає на швидкість безвипромінювальних переходів між рівнями йонів-активаторів. Величина цієї швидкості пропорційна  $\exp(-\Delta E / w_{\text{max}})$ , де  $\Delta E$  – енергетичний зазор між збудженим рівнем активатора і рівнем, на який відбувається безвипромінювальна оелаксація.

Фізичний зміст полягає у тому, що ймовірність процесу розміну більшої енергії  $\Delta E$  на коливальні кванти залежить від числа коливальних квантів, що утворюються. Чим більше потрібно утворювати коливальних квантів, тим менш ймовірний процес. У халькогенідних стеклах потрібно більше коливальних квантів, ніж в оксидних для розміну одної і тієї ж енергії, тому ймовірність внутрішньоцентрових безвипромінювальних переходів у них менша, а квантові виходи люмінесценції більші.

## II. Люмінесцентні властивості халькогенідних стекел легованих йонами $\text{Er}^{3+}$

Розвиток волоконно-оптичних ліній зв'язку та лазерної техніки с тавить завдання розробки нових перспективних оптичних матеріалів для візуалізації випромінювання різних ІЧ джерел. Великий інтерес представляють халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), активовані рідкоземельними елементами, зокрема, йонами  $\text{Er}^{3+}$ , що в значній мірі пов'язано з ефективністю випромінювальної рекомбінації при фотозбудженні носіїв в матриці скла або внутріцентривої фотолюмінесценції (ФЛ) в цих матеріалах в широкому діапазоні температур, включаючи кімнатну температуру. Вважається, що ФЛ в таких матеріалах може збуджуватися двома способами. Перший спосіб, який притаманний також і іншим стеклам з йонами РЗЕ, наприклад, оксидним, умовно можна назвати резонансним. Він обумовлений тим, що відбувається перетворення оптичного збудження РЗЕ в люмінесценцію шляхом прямого перерозподілу заселеності внутрішніх 4f рівнів. При цьому ХСН є середовищем, в якому розміщені йони ербію, які, як правило, збуджуються квантами світла, що відповідають видимій області спектру або ділянці, яка до неї примикає.

Другий спосіб полягає в тому, що йони  $\text{Er}^{3+}$  випромінюють ІЧ світло при умові збудження матриці скла з енергією порядку оптичної ширини енергетичної щілини ХСН та її передачею РЗЕ. Для ХСН величина  $E_g$  лежить у видимій або в ближній ІЧ-області, і в цьому випадку оптичні переходи ХСН енергетично перекривають деякі оптичні переходи йонів ербію. Оскільки край оптичного поглинання в ХСН є відносно широким (поширюється на декілька десятків eV), то, відповідно, смуга збудження може бути також широкою, що робить такі матеріали привабливими для ФЛ.

Збудження ФЛ в ХСН, легованих РЗЕ, розглядають на основі моделі Бішоп, Тернбалла та ін. [36, 37]. Модель заснована на уявленнях Мотта-Девіса-Стрітта (МДС) [38]. Схематично вона представлена на рис. 2 для випадку халькогенідного скла, легованого  $\text{Er}^{3+}$ .

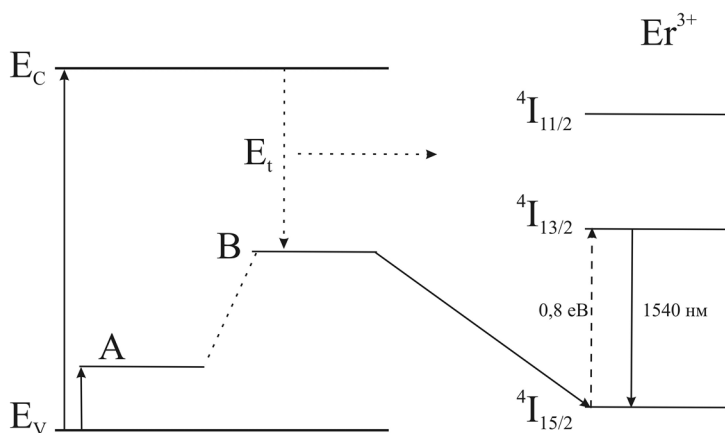


Рис. 2. Схема процесу передачі енергії в халькогенідному склі, легованому йонами  $\text{Er}^{3+}$  [38].

Власне поглинання світла в області краю Урбаха збуджує електронно-діркову пару в матриці скла. Один з носіїв, на рисунку це дірка, захоплюється безвипромінювально на енергетичний рівень домішкового атома біля атома РЗЕ (або на від'ємно заряджений рівень центру (А) в моделі МДС), змінюючи його зарядовий стан на нейтральний (рис. 2). Рівень нейтрального центра, внаслідок сильної електрон-фононної взаємодії (граткової релаксації), що існує в ХСН, зміщується глибоко в зону, приблизно до середини енергетичної щільності (В). Дірка, що знаходиться на домішковому нейтральному центрі, може прорекомбінувати випромінювально зі збудженим електроном із зони провідності (перехід  $E_t$ ), випромінюючи квант світла (власна ФЛ ХСН). Можлива також передача безвипромінювально енергії з рівня В найближчому йону РЗЕ (в нашому випадку  $\text{Er}^{3+}$ ), після чого рівень дефекту повертається в першопочатковий енергетичний стан, а збуджений йон РЗЕ випромінює квант світла ФЛ (внутрішньоцентрова люмінесценція). В даній моделі важливим моментом є сильна граткова релаксація, що існує в ХСН, яка пояснює великий стоксівський зсув між максимумами поглинання та випромінювання в ХСН, а також передачу енергії йонам РЗЕ. Роль домішкового атома, згідно моделі МДС може також грати РЗЕ.

Інтенсивність люмінесценції залежить від концентрації йонів рідкоземельного елемента. Але при збільшенні концентрації таких йонів в сітці матриці скла ( $N \geq 1$  мол. % або більше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) утворюються кластери, що складаються з двох і більше йонів [37]. При збудженні активного середовища (оптичній накачці) один зі збуджених йонів в кластері передає свою енергію другому йону. Так виникають різні види взаємодій між сусідніми йонами, що призводять до концентраційного гасіння люмінесценції. При цьому як квантовий вихід люмінесценції, так і значення часу затухання зменшуються. Пояснюється це явище тим, що при збільшенні концентрації центрів, збудження, які в них виникають, починають мігрувати по ансамблю центрів. Міграція може переносити збудження до тих центрів, які знаходяться поблизу центрів гасіння люмінесценції, що присутні в склі і, відповідно,

збільшується ймовірність безвипромінювальних переходів.

Виділяють два основних типи гасіння люмінесценції – лінійне та нелінійне. До лінійного відноситься концентраційне гасіння на домішках, які грають роль безвипромінювальних центрів рекомбінації. До нелінійного прийнято відносити крос-релаксацію та ап-конверсію.

Ап-конверсійні та крос-релаксаційні переходи

Через велике прикладне значення, яке мають йони ербію для телекомунікацій, значну увагу дослідників привертає проблема ефекту ап-конверсії або концентраційного гасіння [39-43].

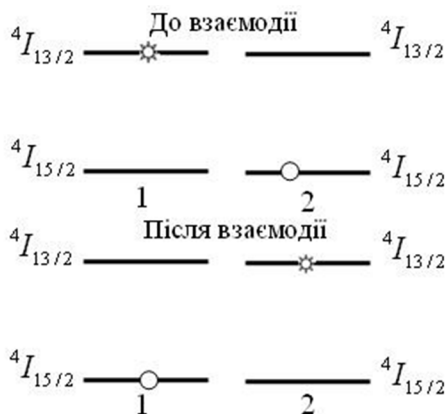
В парі  $\text{Er-Er}$  обидва йони можуть знаходитися на метастабільному збудженому рівні  $^4I_{13/2}$  (рис. 3, до взаємодії), але в кінцевому стані один з йонів після взаємодії може повернутися на основний рівень  $^4I_{15/2}$ , в той час як другий перейти на більш високий енергетичний рівень  $^2S_{3/2}$ . Далі збудження з рівня  $^2S_{3/2}$  може релаксувати безвипромінювально (пунктирні стрілки) назад на метастабільний рівень  $^4I_{13/2}$  або на рівень  $^4I_{15/2}$  з випромінюванням кванта світла (рис. 3). Це явище носить назву кооперативної ап-конверсії. В залежності від співвідношення значень ймовірностей випромінювальних та безвипромінювальних переходів з рівня  $^2S_{3/2}$ , який виявився збудженим, ап-конверсія виступає або як додатковий канал гасіння (зменшення енергії випромінювання), або як спосіб накачки рівнів з більш високою енергією.

Таким чином, ап-конверсійні процеси знижують квантовий вихід люмінесцентних переходів в йонах  $\text{Er}^{3+}$  та коефіцієнт корисної дії підсилювача на цих переходах. Оскільки ці процеси сильно залежать від відстані між йонами, то високі концентрації йонів-активаторів значно збільшують негативний ефект пов'язаний з ап-конверсійним гасінням люмінесценції.

Важливим у явищі ап-конверсії є міграція збудження між йонами ербію [45]. Міграція збудження по йонах  $\text{Er}^{3+}$  в їх скупченнях може створити додатковий канал безвипромінювальної релаксації в електричних переходах РЗЕ (рис. 4). Термін „міграція збуджень” або просто „міграція” вживають у випадку, якщо передача енергії відбувається між атомами РЗЕ одного типу, при



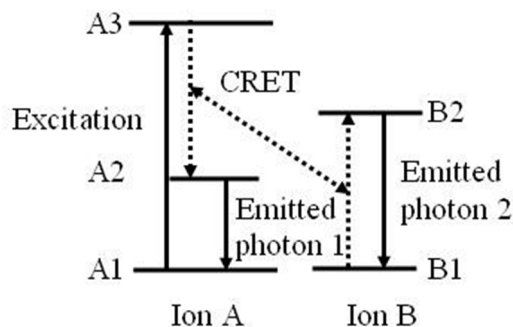
**Рис. 3.** Ап-конверсійний перехід в парі йонів  $\text{Er}^{3+}$ . Пунктирними стрілками показані безвипромінювальні процеси, суцільними – випромінювальні. Символ „ $\star$ ” показує, що даний йон знаходиться в збудженому стані [44].



**Рис. 4.** Крос-релаксація двох йонів ербію. Символ „ $\star$ ” показує, що даний йон знаходиться в збудженому стані [44].

цьому один з них знаходиться на метастабільному  $^4I_{13/2}$ , а сусідній перебуває в основному  $^4I_{15/2}$  стані (рис. 4). Потім збудження безвипромінювально передається від одного до другого найближчого йона, мігруючи по скупченню РЗЕ (рис. 4). Загальна кількість збуджень в системі зберігається, однак існує ймовірність того, що збудження при переході з йона на йон доходить до йону  $\text{Er}^{3+}$ , який знаходиться поблизу центрів гасіння люмінесценції, що зменшує загальну кількість збуджень в системі. Ймовірність цього процесу сильно залежить від відстані  $r$  між йонами і пропорційна  $1/r^6$ . Такий процес називають крос-релаксацією.

В системі енергетичних рівнів ербію існує можливість для реалізації складних схем трансформації збуджень ап-конверсії та крос-релаксації. Альтернативним шляхом розробки ефективного люмінофора з діленням квантів є використання пари йонів, які могли б обмінюватися першопочатковою енергією збудження. На рис. 5 показана ще одна схема крос-релаксації, на якій першопочатково збуджений йон (стан A3) здійснює



**Рис. 5.** Пояснення крос-релаксаційної передачі енергії (CRET) [46].

безвипромінювальний перехід ( $A3 \rightarrow A2$ ) в проміжний стан (A2). Цей перехід супроводжується переходом із збереженням енергії сусіднього йона із стану (B1) у збуджений стан (B2). В результаті обидва йони будуть у збудженому стані, кожен з яких випромінює видимий фотон. Після першопочаткового збудження йона А відбувається кросрелаксація з йоном В таким чином, що йон А здійснює перехід  $A3 \rightarrow A2$ , а йон В резонансний перехід  $B1 \rightarrow B2$  (показано пунктирними лініями). Обидва йони випромінюють фотони із своїх збуджених станів A2 і B2. Критичним для успіху цієї концепції є швидкість крос-релаксації між парою йонів, оскільки вона конкурує з випромінювальним переходом першопочатково збудженого йона (сенсibilізатора).

Згідно теорії Форстера і Декстера швидкість ап-конверсії і актив передачі енергії збудження (міграції) від відстані  $R$  між йонами визначається наступним співвідношенням:

$$w_{up} = A \frac{(R_{up}^F)^6}{R} \quad w_{mig} = A \frac{(R_{mig}^F)^6}{R}$$

де  $R_{up}^F$  – форстерівський радіус ап-конверсії, який відповідає відстані між йонами при якій швидкість ап-конверсії рівна швидкості спонтанної емісії;  $R_{mig}^F$  – форстерівський радіус міграції, який відповідає відстані між двома йонами при якій швидкість передачі збудження рівна швидкості спонтанного випромінювання[47].

Ще одним фактором, що впливає на ап-конверсійні переходи є утворення ербієвих кластерів. Ап-конверсія призводить до втрати збудження всіх йонів, які входять у кластер, крім одного. Таким чином, в кластеризованих світловодах частина йонів ербію завжди знаходиться на основному рівні незалежно від потужності накачки. Це призводить до перепоглинання сигналу, що знижує коефіцієнт підсилення та збільшує коефіцієнт шуму.

Для боротьби з ефектом ап-конверсії, яка виникає при збільшенні концентрації активатора існує два підходи. Перший полягає в добавці Al, P та лужних металів в матрицю скла. Ці домішки „розрихлюють” сітку скла, що зменшує темп міграції збудження між йонами  $\text{Er}^{3+}$  і позитивно впливає на розчинність

ербію. Так додаткове легування скла сполукою  $Al_2O_3$  дозволяє як збільшити межу розчинності йонів  $Er^{3+}$  в кварцовому склі у декілька раз, так і зменшити ймовірність їх кластеризації, яка відповідальна за гасіння люмінесценції [48]. У другому підході використовується низькотемпературний (без проплавлення) синтез скла з газової фази, при якому йони активатора вбудовуються в сітку скла статистично рівномірно і кластери ербію не утворюються [49].

### III. Сенсibiliзація люмінесценції йонів $Er^{3+}$ йонами $Yb^{3+}$ в лазерних матеріалах

Джерела випромінювання на основі волоконних світловодів, легуваних йонами ербію, працюють по трьохрівневій схемі. Трьохрівневою ця схема називається тому, що енергетичний перехід електронів тут здійснюється завдяки третьому, метастабільному рівню  $^4I_{13/2}$ , час життя атома ербію на якому, у випадку кварцевого скла, складає 10-12 мкс, що дозволяє досягати високих коефіцієнтів підсилення. З іншої сторони, для одержання високого квантового виходу, трьохрівнева система передбачає необхідність досягнення високої степені інверсії заселеності. Якщо збільшити концентрацію йонів ербію, то це призведе до значного підсилення кооперативних процесів ап-конверсії (рис. 6), що в кінцевому випадку знизить ефективність генерації. Тому концентрація йонів ербію у склі, як правило, не повинна перевищувати  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Для підвищення ефективності накачки часто використовують спів-активацію активного середовища йонами ітербію  $Yb^{3+}$ , які у даному випадку є сенсibiliзаторами, тобто поглинають випромінювання накачки в області  $\sim 0,9 - 1 \text{ мкм}$  і безвипромінювально передають її до йонів  $Er^{3+}$  [50]. Йон ітербію має високий ефективний переріз поглинання в ІЧ-області,  $\sigma = 1,78 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ , тому є перспективним для використання у якості донора-сенсibiliзатора. Йон ербію (акцептор)

забезпечує високий час життя метастабільних станів (мілісекунди), на які відбувається передача енергії [51-53]. Така система дозволяє суттєво покращити інтенсивність випромінювання люмінесценції шляхом передачі енергії від  $Yb^{3+}$  у збуджені стани акцептора. Варто підкреслити, що наявність великої концентрації ітербію не погіршує спектрально-люмінесцентні характеристики лазерних йонів ербію. Схема енергетичних рівнів і процесів трансформації енергії у системі йонів  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  показана на рис. 6.

При поглинанні фотона йон  $Yb^{3+}$  (донор) переходить у збуджений стан  $^2F_{5/2}$ . Потім він релаксує у основний стан  $^2F_{7/2}$ , при цьому безвипромінювально передає енергію найближчому йону акцептора, який при цьому переходить в стан  $^4I_{11/2}$ . Крім передачі енергії, йон акцептора  $Er^{3+}$  може поглинути квант збуджуючого світла напряму і також перейти у стан  $^4I_{11/2}$ , але ймовірність такого процесу істотно нижча [52].

Далі процес може піти двома шляхами продовження. Якщо наступний акт передачі енергії або поглинання йоном акцептора із збудженого стану станеться за час, що є менший ніж час життя стану  $^4I_{11/2} Er^{3+}$ , то акцептор перейде в стан  $^4F_{7/2}$ , звідки безвипромінювально релаксує на стан  $^4S_{3/2}$ , а потім перейде в основний стан, випромінюючи при цьому світло зеленої частини спектру. Якщо ж час життя метастабільного рівня  $^4I_{11/2}$  виявиться меншим часу, через який відбудеться друга передача енергії, то йон  $Er^{3+}$  встигне перейти в більш довгоживучий стан  $^4I_{13/2}$ . Тоді наступна передача енергії від донора переведе акцептор в стан  $^2F_{9/2}$ , звідки він релаксує в основний стан з випромінюванням у червоній області спектру [52].

### Висновки

1. Обгрунтована актуальність дослідження процесів трансформації енергії в активованих йонами ербію лазерних матеріалів.

2. Розглянута діаграма оптичних переходів в 4f оболонці йона  $Er^{3+}$  та встановлені її основні особливості.

3. Розглянуті способи збудження люмінесценції в халькогенідних стеклах, легуваних йонами  $Er^{3+}$ . Встановлено, що інтенсивність люмінесценції залежить від концентрації йонів рідкоземельного елемента і при величині більше  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  може виникати її концентраційне гасіння. При цьому як квантовий вихід люмінесценції, так і значення часу затухання зменшуються внаслідок зростання ймовірності безвипромінювальних переходів.

4. Важливу роль у трансформації збуджень в ербієвих матеріалах відіграє ап-конверсія. Цей процес можливий у випадку, коли два близько розміщених йони  $Er^{3+}$  знаходяться на метастабільному рівні  $^4I_{13/2}$ . В результаті взаємодії йонів один з них може перейти на вищорозміщений збуджений рівень, а інший опуститися на основний рівень, внаслідок чого два збудження на

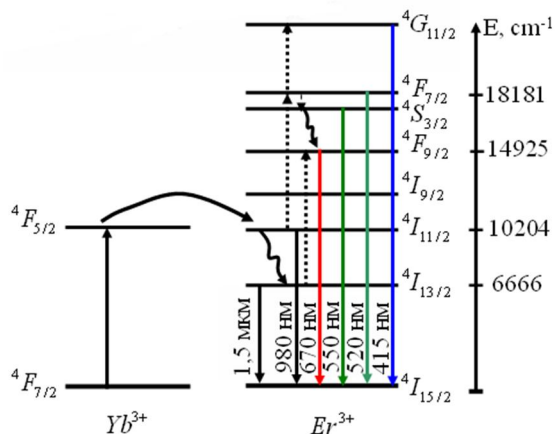


Рис. 6. Схема реалізації ап-конверсії в системі йонів  $Yb^{3+} - Er^{3+}$  [52].

метастабільному рівні перетворюється в одне, тобто ап-конверсія виступає або як додатковий канал гасіння люмінесценції, або як спосіб накачки рівнів з більш високою енергією.

5. З'ясовано, що при крос-релаксації енергія одного центра безвипромінювально може передаватися іншому центру або ділитися між двома центрами. При цьому енергія електронного збудження, що була локалізована на одному йоні (донорі), миттєво ділиться між двома (або більше) йонами акцептора, тим самим розмножуючи і делокалізовуючи збудження в просторі.

6. З метою підвищення ефективності оптичного збудження для багатьох лазерних матеріалів, легованих йонами ербію, широко використовується сенсibiliзація йонами ітербію. Останні мають інтенсивну смугу поглинання в діапазоні  $\sim 0,9-1$  мкм з «ефективною» шириною порядку  $1000 \text{ см}^{-1}$ , а також канал ефективної безвипромінювальної передачі енергії збудження робочим йонам  $\text{Er}^{3+}$ . При оптичній накачці збуджуються йони  $\text{Yb}^{3+}$ , а потім відбувається безвипромінювальна передача енергії йонам  $\text{Er}^{3+}$  на

рівень  ${}^4I_{11/2}$ , який є резонансним з метастабільним рівнем  ${}^4F_{5/2}$  йонів ітербію.

7. Розглянута схема передачі енергії від йона  $\text{Yb}^{3+}$  до йона  $\text{Er}^{3+}$ . З'ясовані необхідні умови ефективного заселення верхнього лазерного рівня  ${}^4I_{13/2}$  йонів  $\text{Er}^{3+}$  в ітербій-ербієвому лазерному середовищі.

*Робота виконана за підтримки держбюджетної теми Р/Н 0115U002348.*

**Кевшин А.Г.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики та методики викладання фізики;

**Галян В.В.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної фізики та методики викладання фізики;

**Семенюк Т.А.** – студентка кафедри загальної фізики та методики викладання фізики

- [1] R. Balda et al., Opt. Mater. 31(5), 760 (2009).
- [2] И.С. Шарова, Т.Ю. Иванова, А.А. Маньшина, Физ. хим. стекла 32(1), 56 (2006).
- [3] A. Tverjanovich et al., J. Non-Cryst. Solids. 286(1-2), 89 (2001).
- [4] V.V. Nalyan et al., Phys. Status Solidi (c). 6(12), 2810 (2009).
- [5] В.В. Галян, А.Г. Кевшин, Г.С. Давидюк, М.В. Шевчук, С.В. Воронюк, Укр. фіз. журн. 55 (12), 1278 (2010).
- [6] Г.С. Давидюк, В.В. Галян, О.В. Паоасюк, А.Г. Кевшин, Ю. Когут, Фізика і хімія твердого тіла 11 (1), 68 (2010).
- [7] А.В. Малов, П.А. Рябочкина, А.В. Попов, Е.В. Большакова, Квантовая электроника 40(5), 377 (2010).
- [8] А.М. Ткачук, И.К. Разумова, А.А. Мирзаева, А.В. Малишев, В.П. Гапонцев, Оптика и спектроскопия 92(1), 73 (2002).
- [9] В.А. Асеев, Н.В. Никоноров, А.К. Пржевуский, Ю.К. Федоров, А.М. Уляшенко, Оптический журнал 73(3), 20 (2006).
- [10] Ю.П. Рудницкий, Л.В. Шачкин, И.Д. Залевский, Квантовая электроника 32(3), 197 (2002).
- [11] В.Ю. Гольшев, Журнал технической физики 73(10), 93 (2003).
- [12] T.Schweizer, T. Jensen, E. Neumann, G. Huber, Opt. Commun 118(5-6), 557 (1995).
- [13] P. Laporta, S. Taccheo, O Svelto, C Svelto, Opt. Mat. 11(2-3), 269 (1999).
- [14] М.А. Ельяшевич, Спектры редких земель (ГИТТЛ, Москва, 456).
- [15] S. Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds (Academic Press, New York, 252)
- [16] А. Абрагам, Б. Блини, Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 2 (Мир, Москва, 351).
- [17] S. Q. Gu, S. Ramachandran, E. E. Reuter et al., J. Appl. Phys. 77(7), 3365 (1995).
- [18] M. Munzar, C. Koughia, D. Tonchev et al., Opt. Mater. 28(3), 225 (2006).
- [19] Yuan-hui Zheng, Ya-xun Zhou, Xing-yan Yu, Ya-wei Qi, Sheng-xi Peng, Li-bo Wu, Feng-jing Yang., Opt. Lett. 10(3), 184 (2014)
- [20] T. Ohtsuki, N. Peyghambarian, J. Appl. Phys. 78(6), 3617 (1995).
- [21] J. Zheng, X.F. Wang, W.Y. He, Y.Y. Bu, X.H. Yan, Appl. Phys. B. 115(4), 443 (2014).
- [22] И.А. Буфетов, М.М. Бубнов, М.А. Мелькумов, В.В. Дудин, Квантовая электроника 35(4), 328 (2004).
- [23] А.С. Курков, Е.М. Дианов, В.М. Парамонов, А.Н. Гурьянов, Квантовая электроника 30(9), 791 (2000).
- [24] Е.М. Дианов, И.А. Буфетов, В.М. Машинский, Квантовая электроника 34(8), 695 (2004).
- [25] Е.М. Дианов, И.А. Буфетов, В.М. Машинский, А.В. Шубин, Квантовая электроника 35(5), 435 (2005).
- [26] J.I. Adam, J. Lucas, S. Jiang, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices» 2996, 54 (1997).
- [27] M. Hempstead, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices». 2996, 94 (1997).
- [28] J. Shmulovich, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices». 2996, 143 (1997).
- [29] K.J. Malone, Proc. SPIE «Glass Integrated Optics and Optical Fiber Devices». CR53, 132 (1994).

- [30] А.К. Пржевуский, Н.В. Никоноров, Конденсированные лазерные среды: учеб. пособие (СПбГУ ИТМО, Санкт\_Петербург, 2009).
- [31] G.H. Dieke, Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals (Wiley-Interscience, New York, 1968).
- [32] В.В. Осико, Лазерные материалы: Избранные труды (Наука, Москва, 2002).
- [33] K. Fujiura, T. Kanamori, M. Yamada, Proc. SPIE «Rare-Earth-Doped Devices». 2996, 174 (1997).
- [34] W. Seeber, E.A. Downing, L. Hesselink, M.M. Fejer, J. Non-Cryst. Solids. 189(3), 218 (1995).
- [35] D.R. Simons, A.J. Faber, H. Waal, J. Non-Cryst. Solids. 185(3), 283 (1995).
- [36] S.G. Bishop, D.A. Tumbull, B.G. Aitken, J. Non-Cryst. Solids. 266-269(2), 876 (2000).
- [37] D.A. Tumbull, S.G. Bishop, J. Non-Cryst. Solids. 213-214, 288 (1997).
- [38] Н Мотт, Электронные процессы в некристаллических веществах (Мир, Москва, 1982).
- [39] N. Nikonorov, A. Przhhevuskii, M. Prassas, D. Jacob, Appl. Opt. 38(30), 6284 (1999).
- [40] Bor-Chuan Wang, Shibin Jiang, Rao Luo, J. Watson, G. Sorbello, N. Peyghambarian, Opt. Soc. Am. 17(5), 833 (2000).
- [41] M.P. Hehlen, N.J. Cockroft, T.R. Gosnell, A.J. Bruce, G. Nykolak, J. Shmulovich, Opt. Lett. 22 (11), 772 (1997).
- [42] T. Ohtsuki, S. Honkanen, S.I. Najaf, N. Peyghambarian, J. Opt. Soc. Am.B. 14(7), 1838(1997).
- [43] E. Snoeks, van der Hoven, A. Pohman, B. Hendriksen, M.B. Diemeer, F. Priolo, J. Opt. Soc. Am.B. 22 (8), 1468 (1995).
- [44] Н.В. Никоноров, С.М. Шандаров, Волноводная фотоника: учеб. пособие (СПбГУ ИТМО, Санкт\_Петербург, 2008).
- [45] N.V. Nikonorov, A.K. Przhhevuskii, A.V. Chukbarev, J. Non-Cryst. Solids. 324(1-2), 92 (2003).
- [46] В.И. Петрик, Антистоксовы соединения и материалы на их основе (Областная типография № 1, Иркутск, 2012).
- [47] В.Л. Ермолаев, Е.Н. Бодунов, Е.Б. Свешникова, Т.Л. Шахвердов, Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (Наука, Москва, 1977).
- [48] А.С. Курков, Е.М. Дианов, Квантовая электроника 34(10), 881 (2004).
- [49] А.В. Холодков, К.М. Голант, Журн. техн. физики 75(6), 46 (2005).
- [50] В.А. Асеев, Н.В. Никоноров, А.К. Пржевуский, Ю.К. Фёдоров, Оптический журнал 73(3), 20 (2006).
- [51] W. Ruijun et.al., SPIE Photonics West. 4968-1, 1 (2003).
- [52] Ю.А. Кузнецова, Известия Самарского центра Российской академии наук 15(4), 112 (2013).

А.Н. Kevshyn, V.V. Halyan, T.A. Semenyuk

## The Processes of Energy Transformation in Activated Laser Materials with Ions $\text{Er}^{3+}$ (Review)

*Department of General Physics, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Volya Avenue, 43025 Lutsk, Ukraine: e-mail: [Kevshin\\_A@ukr.net](mailto:Kevshin_A@ukr.net)*

In the paper the features of energy transformation processes in activated with erbium ions laser materials were discussed based on optical transitions in 4f shell of  $\text{Er}^{3+}$  ion. Methods of excitation of the luminescence in chalcogenide glasses doped with  $\text{Er}^{3+}$  ions were described and found how its intensity depends on concentration of the ions.

Up-conversion and cross-relaxation play an important role in the transformation of excitations in erbium-doped materials. In cross-relaxation the energy of one center can be nonradiatively transferred to another center or divided between the two centers, while in the up-conversion, however, energy of several centers summed up in one center, bringing it acts as an additional channel of luminescence quenching, or as a way of pumping of the higher energy levels.

To improve the efficiency of optical excitation of many laser materials doped with erbium ions the sensitization with ytterbium ions that have intense absorption band in the range of  $\sim 0.9\text{-}1\ \mu\text{m}$  with "effective" width of about  $1000\ \text{cm}^{-1}$  as well a channel of the efficient nonradiative excitation energy transfer to  $\text{Er}^{3+}$  ions is widely used. Scheme of energy transfer from  $\text{Yb}^{3+}$  ion to  $\text{Er}^{3+}$  ion was discussed and necessary conditions for effective settlement of the upper laser level  ${}^4\text{I}_{13/2}$  of  $\text{Er}^{3+}$  ions in the ytterbium-erbium laser medium were clarified.

**Keywords:** laser materials, rare earth elements, up-conversion, cross-relaxation.