

УДК 535.33

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ $Er^{3+}$ , $Yb^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub>

Бабенко И. Д., Галуцкий В. В., Ивашко С. С., Строганова Е. В.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF SPECTRAL-KINETIC PROPERTIES OF CRYSTALS  
 $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub>

Babenko I. D., Galutskiy V. V., Ivashko S. S., Stroganova E. V.

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia  
e-mail: stroganova@phys.kubsu.ru

*Abstract.* The subject of this study was to explore the temperature dependence of spectral-kinetic properties of gradient-activated crystals  $Er^{3+}, Yb^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub> and  $Er^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub> with optical concentration profiles of the impurities.

The algorithm of the registration mode: 1) set the initial wavelength registration ( $\lambda_1$ ); 2) inclusion of heating of a sample while running the check in automatic mode kinetic luminescence on the first channel of the oscilloscope. Check the array temperature data is up to 150 °C; 3) displacement monochromator for  $\lambda_2$  and repeat step 2) algorithm. This approach required repeated heating and cooling of the sample, but allowed to save the time of the experiment. You can reduce the number of heating cycles of the investigated sample by omitting stabilization of the parameters (wavelength or temperature), because the assumed lifetime of the luminescence is much less than the time of warm-up or rewinding of a monochromator. With this approach the registration scheme includes three signal channels in the oscilloscope: the intensity, temperature and the channel through which wavelength of the monochromator is transmitted. In this case, the number of cycles of heating/cooling the sample in the experiments was within the order of a dozen.

It was found that the luminescence intensity increased by 15–20 % in the gradient-activated crystals  $Er^{3+}, Yb^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub> in the temperature range from 25 °C to 150 °C and decreased in the intensity of 1,5  $\mu$ m luminescence 30 % in the gradient-activated crystals  $Er^{3+}$ :LiNbO<sub>3</sub> in the same temperature range.

*Keywords:* erbium, ytterbium, gradient crystal, lithium niobate.

Кристаллы ниобата лития традиционно являются базовыми материалами для разработки компонентов фотоники и оптоэлектроники. Легирование кристаллов оптическими центрами редкоземельных элементов  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  потенциально расширяют возможности использования нелинейных кристаллов в области инфокоммуникационных технологий и систем как активных элементов, излучающих в области 1,5 мкм, с возможностью получения различных гармоник опорного сигнала. Получение высокоэффективной полутаро-

микронной генерации в кристаллических средах является нетривиальной задачей, так как требует решения сопутствующих проблем по снижению степени тушения люминесценции в полутаромикронной области спектра, обусловленных различными паразитными факторами [1, 2]. В работах [3, 4] приводятся результаты исследований по определению оптимальных температурных режимов генерационных процессов в кристаллах YAG:Yb,Er, при которых тушение полутаромикронного излучения минимизируется. Хотя кристаллы

Бабенко Игорь Дмитриевич, аспирант кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: igor-babenko@yandex.ru

Галуцкий Валерий Викторович, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: galutskiy17v@mail.ru

Ивашко Святослав Сергеевич, аспирант кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: jedidja@yandex.ru

Строганова Елена Валерьевна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры оптоэлектроники Кубанского государственного университета; e-mail: stroganova@phys.kubsu.ru

Работа поддержана проектами РФФИ (16-42-230214 p\_a) и 2014/75 НИР № 1291.

ниобата лития по теплопроводности, механической прочности не могут конкурировать с иттрий-алюминиевым гранатом, его нелинейные свойства и возможность широкого использования в устройствах преобразования оптического сигнала делают задачу исследований оптимальных температурных режимов в полутаромикронном диапазоне при усилении или генерации данных кристаллов весьма интересной и важной.

Целью настоящего исследования являлось изучение температурной зависимости спектрально-кинетических свойств градиентно-активированных кристаллов  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  и  $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  с концентрационными профилями оптических примесей [5, 6]. Исследуемые образцы представляли собой отполированные монокристаллические пластины, толщиной 1–2 мм, вырезанные вдоль оси роста *C*. Состав исследуемых кристаллических образцов ниобата лития был конгруэнтным ( $R = 0,94$ ). Концентрация оптических центров первой пластины изменялась в пределах от 1,2 до 0,6 ат. % для ионов  $\text{Yb}^{3+}$  и от 0 до 0,3 ат. % — для ионов  $\text{Er}^{3+}$ ; во втором образце концентрации ионов  $\text{Er}^{3+}$  изменялась по длине пластины от 4 ат. % до 2,5 ат. %. Для анализа экспериментальных результатов обрабатывались спектрально-кинетические данные, полученные в точках на поверхности исследуемых образцов, характеризующиеся следующими значениями концентраций оптических примесей: 1,1 ат. %  $\text{Yb}^{3+}$  и 0,1 ат. %  $\text{Er}^{3+}$ , а также 0,8 ат. %  $\text{Yb}^{3+}$  и 0,2 ат. %  $\text{Er}^{3+}$  (точка 1 и 2 соответственно для кристалла  $\text{Yb}, \text{Er}:\text{LiNbO}_3$ ); 3,5 ат. %  $\text{Er}^{3+}$  и 2,8 ат. %  $\text{Er}^{3+}$  (точка 3 и 4 соответственно для кристалла  $\text{Er}:\text{LiNbO}_3$ ).

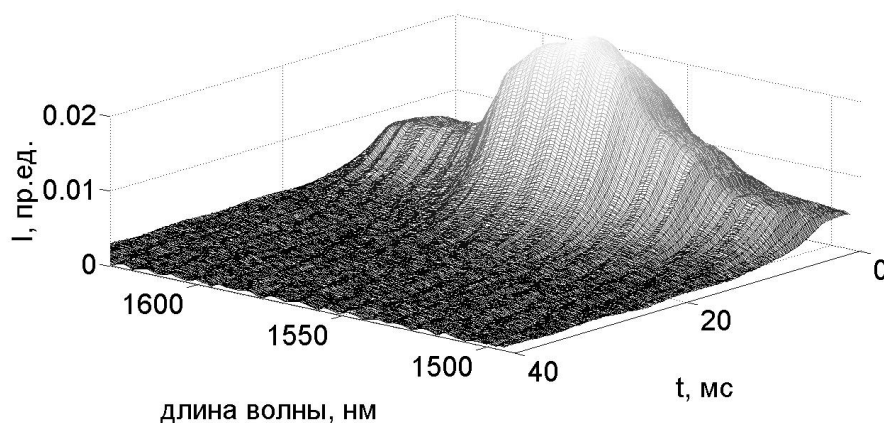
Исследование температурной зависимости скорости дезактивации электронного возбуждения в области 1,5 мкм в градиентно-активированных кристаллах должно учитывать возможность многоцентрового состава исследуемых образцов, а также детализации кинетических параметров по спектральной области (1400–1700 нм), температуре и составу (концентрации оптических центров) кристаллов. В [7] была предложена техника и методика проведения таких экспериментов с детализацией спектрально-кинетических параметров исследуемых образцов. Однако в этом случае в процессе проведения эксперимента тратится большое количество времени на термостабилизацию исследуемого образца или проведе-

ние дополнительных измерений, связанных с регистрацией массива температурных кинетик люминесценции, в случае использования ПЗС приемника.

В данной работе предлагается использовать методику проведения экспериментальных исследований, при которой для монотонно меняющегося времени затухания по спектру люминесценции не требуется температурная стабилизация исследуемого кристаллического образца во время проведения измерений, что существенно сокращает время проведения всего эксперимента.

Экспериментальная схема включала в себя следующие структурные элементы: 1) в качестве лазера накачки использовался полупроводниковый лазер АТС-С4000-200-АМФ-975-5 с блоком питания LDD-10 и длиной волны излучения 975 нм, мощностью 200 мВт, работающий в импульсном режиме с длительностью импульса 5 мс и периодом следования импульсов 50 мс; 2) в качестве регистрирующего устройства применялся детектор PDA10C с полосой пропускания 100 МГц и монохроматор МДР-204; 3) для записи и обработки сигнала фотодетектора применялся осциллограф Tektronix DPO5104; 4) в качестве нагревателя образцов для измерения использовался терморегулятор TRM101, ограничивающий температуру разогрева, с отключенной функцией термостабилизации

Алгоритм режима регистрации выглядел следующим образом: 1) установка начальной длины волны регистрации данных на монохроматоре ( $\lambda_1$ ); 2) включение нагрева образца с одновременным запуском регистрации в автоматическом режиме кинетик люминесценции на первом канале осциллографа. Регистрация массива температурных данных происходит в двух направлениях: разогрев от комнатной температуры до температуры 150 °С (длительность процесса 15–20 мин., что намного больше, чем люминесцентное время жизни возбужденного состояния (порядка мс)) и охлаждение образца. 3) смещение монохроматора на  $\lambda_2$  и повтор шага 2) алгоритма. Подобный подход требовал многократного нагрева и охлаждения образца, но позволил существенно сэкономить время эксперимента. Шаг дискретизации по длине волны составил 1 нм, шаг дискретизации по времени регистрации кинетики люминесценции составил 0,5 мкс, средний шаг дискретизации по температуре составил 0,5 °С. Можно

Рис. 1. Спектр кинетик люминесценции образца 1 при  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

сократить количество циклов нагрева исследуемого образца, если не стабилизировать ни один из параметров (длину волны или температуру), поскольку предполагаемое время жизни люминесценции много меньше времени разогрева или перемотки монохроматора. При таком подходе в схеме регистрации присутствуют три сигнальных канала в осциллографе: интенсивность, температура и канал по которому передается длина волны монохроматора. Таким образом, происходит формирование массива данных: зависимость интенсивности люминесценции от длины волны, температуры, время развертки кинетики люминесценции. В этом случае число циклов нагрева/охлаждения образца в экспериментах составляло порядка десятка.

На рис. 1 представлен экспериментальный спектр кинетик образца 1. Сечение данного спектра кинетик при сканировании по параметру  $t$  (время регистрации кинетики от начала лазерного импульса) представляет собой спектр люминесценции, который полностью соответствует традиционно измеренному спектру люминесценции исследуемого образца. Одной из особенностей ниобата лития является наличие двух основных неэквивалентных кристаллографических позиций для ряда ионов, например, таких как  $\text{Cr}^{3+}$ , что может приводить к появлению нескольких типов люминесцентных центров с различным люминесцентным временем жизни [7]. При некоторых соотношениях концентраций  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$  (кристаллографический радиус  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  много больше, чем у  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Li}^{+}$ ) в структуре ниобата лития и происходит изменение параметров кристаллической решетки и об-

разование одного типа центров люминесценции [8]. Однако при дополнительной соактивации таких кристаллов ионами  $\text{Mg}^{2+}$  может появляться дополнительная полоса в спектре поглощения на 907 нм, ассоциируемая с другим центром люминесценции [9]. Поэтому для исследования вопроса о наличии нескольких типов центров люминесценции данные массивы спектра кинетик для каждого образца были прологарифмированы и найдены значения люминесцентного времени жизни при данной температуре, которые были одинаковыми на протяжении всего спектра люминесценции, что подтверждает гипотезу об одном типе центров люминесценции в данных кристаллах (рис. 2).

На рис. 2 представлена зависимость люминесцентного времени жизни от температуры на длине волны 1550 нм. Люминесцентное время жизни определялось средствами программы Matlab, путем логарифмирования массива  $I(\lambda, T, t)$  и определением люминесцентного времени жизни возбужденного состояния на конечных участках кинетик затухания люминесценции. Для образца ниобата лития, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , время жизни различно при изменении соотношения концентрации активных ионов (рис. 2а, 2б). Кроме того, при изменении температуры образцов от 25 °C до 150 °C прослеживается слабый тренд на уменьшение времени люминесцентного времени жизни.

Для образца ниобата лития, активированного только ионами  $\text{Er}^{3+}$  (рис. 2в, 2г), следует отметить зашумленность на высокотемпературном участке графиков вследствие уменьшения интенсивности люминесценции, а так-

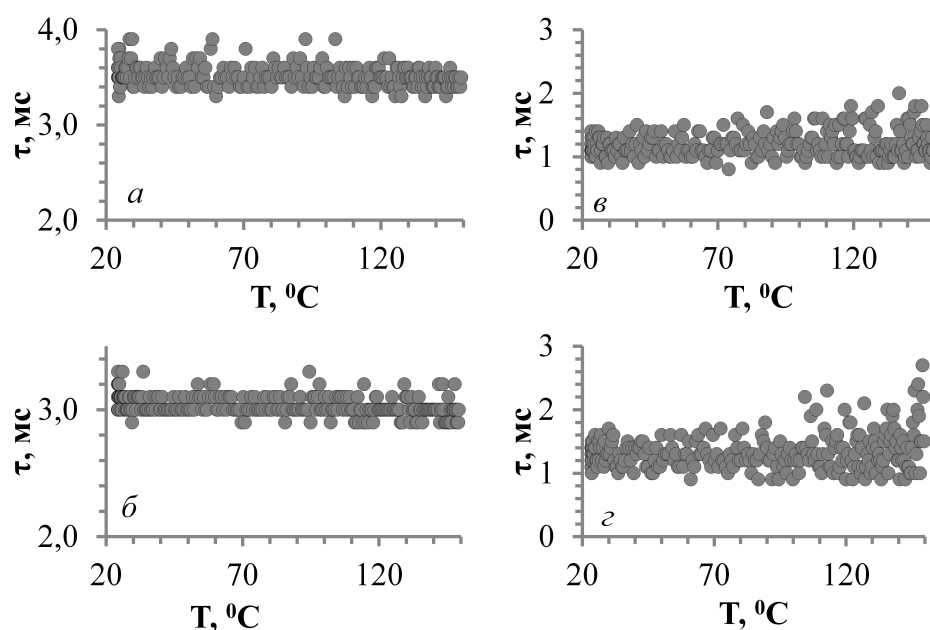


Рис. 2. Изменение люминесцентного времени жизни с температурой: а — точка 1, б — точка 2 (образец 1); в — точка 3, г — точка 4 (образец 2)

же отсутствие какого-либо выраженного тренда изменения люминесцентного времени жизни.

При выделении из полученных массивов температурных спектров кинетик для различных образцов сечений вида  $I(T, t)$  на длине волны 1550 нм получаются графики, представленные на рис. 3. Для образца ниобата лития, содержащего и доноры, и акцепторы, при повышении температуры от 25 °C до 150 °C наблюдается увеличение интенсивности кинетик люминесценции (рис. 3а, 3б), а для образца, активированного только ионами  $\text{Er}^{3+}$ , наблюдается снижение интенсивности люминесценции в полутаромикронном диапазоне при повышении температуры (рис. 3в, 3г). Это является одним из факторов увеличения ошибки при определении люминесцентного времени жизни на высокотемпературном участке на рис. 2в, 2г).

При анализе среза этих массивов температурных кинетик люминесценции в плоскости времени, проходящей через значение 9 мс от начала лазерного импульса накачки, получают кривые, отображенные маркерами на рис. 4. Такой же результат получится при формировании из массива температурных спектров кинетик сечением по времени трехмерного массива  $I(\lambda, T)$  и что также будет свидетельствовать о равномерном по спек-

тру нарастании или снижении интенсивности люминесценции, и может подтверждать существование одного типа центров люминесценции в исследуемых кристаллах.

Из рис. 4 (кривые 3, 4) видно, что для образца, активированного ионами  $\text{Er}^{3+}$ , с ростом температуры характер изменения интенсивности люминесценции имеет одинаковый вид и линейный тренд для точек с различной концентрацией оптических центров. В то же время, для образца ниобата лития, активированного ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ , линейные тренды направлены на увеличение интенсивности с ростом температуры и имеют некоторые отличия между собой (рис. 4 (кривые 1, 2)).

Как видно из приведенных экспериментальных данных, спектрально-кинетические свойства кристаллов  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ,  $\text{Er:LiNbO}_3$  в исследованном диапазоне температур значительно отличаются друг от друга. Тенденция уменьшения люминесцентного времени жизни  $\text{Er}^{3+}$  в области 1,5 мкм с ростом температуры может быть объяснена сокращением времени жизни возбужденного уровня  ${}^4\text{I}_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  и увеличением скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения от  $\text{Yb}^{3+}$  к  $\text{Er}^{3+}$ . В пользу этого свидетельствует и анализ изменения интенсивности люминесценции от температуры в полутаромикронном диапазоне

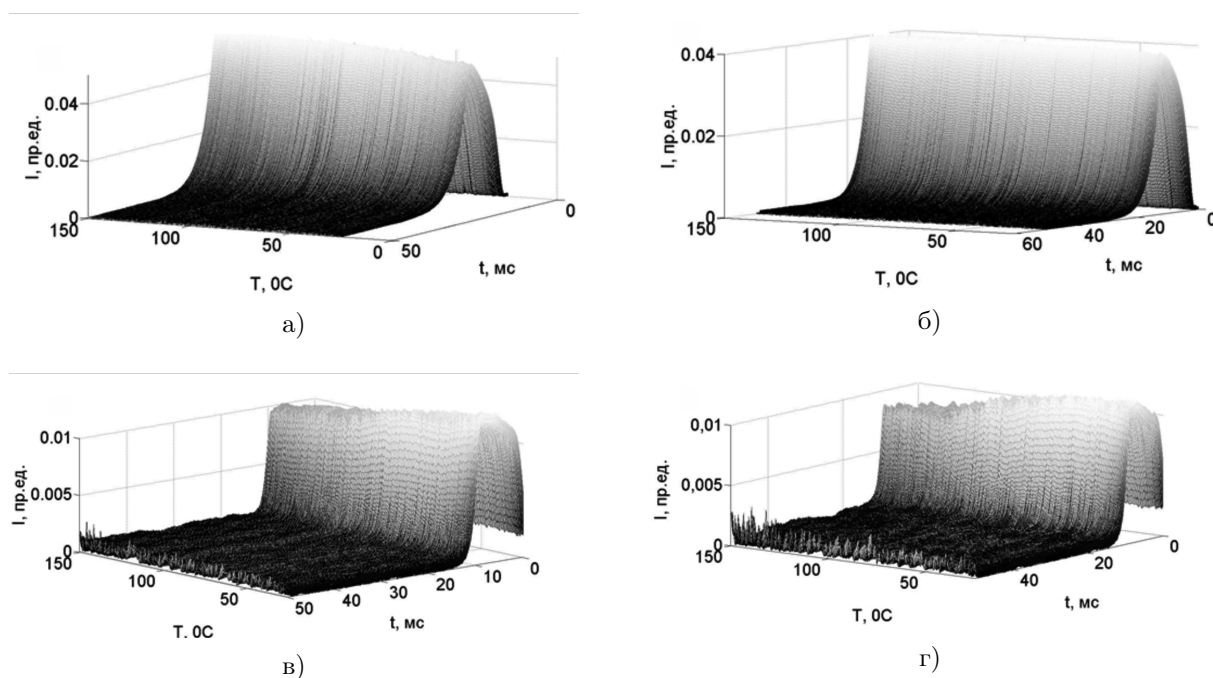


Рис. 3. Температурный спектр кинетик люминесценции на длине волны 1550 нм: а — точка 1, б — точка 2 (образец 1); в — точка 3, г — точка 4 (образец 2)

(с увеличением температуры до 150 °С интенсивность увеличивается на 15–20 %). При этом, анализ температурных спектров кинетик ниобата лития, активированного только ионами  $\text{Er}^{3+}$  (кривые 3 и 4 на рис. 4), свидетельствует о возрастании роли ап-конверсии с повышением температуры кристалла и увеличением доли безызлучательных переходов.

Подобные выводы приводятся для двух точек на поверхности пластин, вырезанных из кристаллов  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ,  $\text{Er:LiNbO}_3$ . Однако наличие градиента ионов-активаторов вдоль пластин позволяет формировать за счет добавления канала позиционирования по длине пластин (в данном случае по концентрации оптических центров) массив температурных и концентрационных спектров кинетик. Выделяя необходимую 3D, 2D или 1D проекцию из полученного таким образом массива температурных и концентрационных спектров кинетик, возможно найти оптимальные температурные режимы работы и оптимальные соотношения концентраций ионов-активаторов для усиления оптического сигнала в полутаромикронном диапазоне.

Таким образом, на основе примененной методики измерения температурных спектров кинетик люминесценции обнаружено увеличение интенсивности люминесценции на 15–

20 % в градиентно-активированных кристаллах  $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  в температурном интервале от 25 °С до 150 °С и снижение интенсивности полутаромикронной люминесценции на 30 % в градиентно-активированных кристаллах  $\text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$  в том же температурном интервале. Предложенная методика исследований температурных спектров кинетик люминесценции позволила установить различие в характере изменения интенсивности полутаромикронной люминесценции. Оказалось, что с ростом температуры (от 25 °С до 150 °С) интенсивность люминесценции увеличивается на 20 % при значении соотношения концентраций оптических центров  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  равном 11 (точка 2 образца  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ) и на 15 % при изменении значения соотношения ионов  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  до 4 (точка 1 образца  $\text{Yb,Er:LiNbO}_3$ ).

## Литература

1. Zhang Peixiong, Yin Jigang, Zhang LianHan, Liu Youchen, Hong Jiaqi, Ning Kaijie, Chen Zhi, Wang Xiangyong, Shi Chunjun, Hang Yin. Efficient enhanced 1.54  $\mu\text{m}$  emission in Er/Yb:LiNbO<sub>3</sub> crystal codoped with Mg<sup>2+</sup> ions // Optical Materials. 2014. Vol. 36. P. 1986–1990.
2. Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S., Balbashov A.M., Hellstrom J.E., Pasiskevicius V., Laurell F. Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>:YAG at high temperatures:

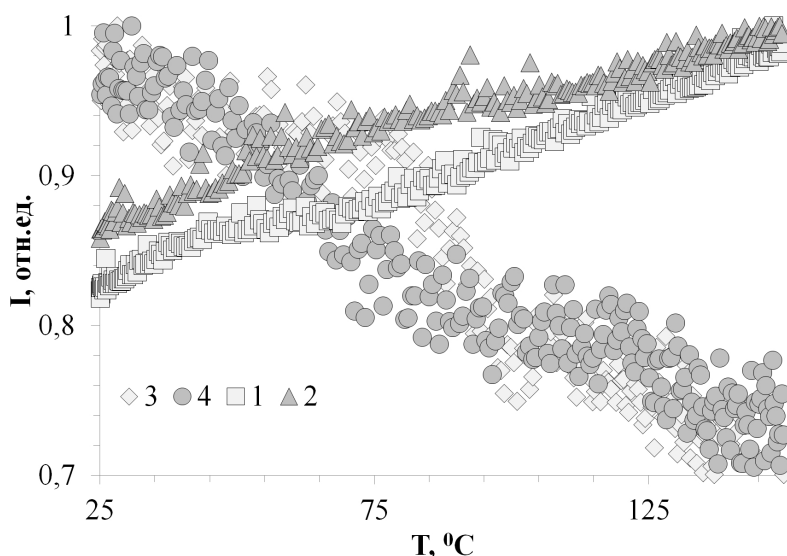


Рис. 4. Изменение интенсивности люминесценции на длине волны 1550 нм от температуры для точек 1–2 (образец 1) и точек 3–4 (образец 2)

Energy transfer and spectroscopic properties // Optics Communications. 2007. Vol. 271. P. 142–147.

3. Галаган Б.И., Денкер Б.И., Осико В.В., Сверчков С.Е. Спектрально-кинетические свойства кристаллов  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при высоких температурах // Квантовая электроника. 2006. Т. 36. С. 595–600.
4. Галаган Б.И., Денкер Б.И., Осико В.В., Сверчков С.Е. Эффективность заселения уровня  $^4\text{I}_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  и возможность генерации излучения с длиной волны 1,5 мкм в ИАГ:Yb, Er при высоких температурах // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. С. 971–973.
5. Stroganova E.V., Galucci V.V., Nalbantov N.N., Kozin A.S. Spectral and luminescent characteristics of the gradient activated lithium niobate crystals with concentration profiles of ions  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  // Сб. материалов международной научной конференции СибОптика-2016. 2016. Т. 2. С. 9–15.
6. 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 // J. of Crystal Growth. 2009. No. 311. P. 1190–1194.
7. Галуцкий В.В., Строганова Е.В. Спектральное разделение оптических центров  $\text{Cr}^{3+}$  в стехиометрических кристаллах ниобата лития с магнием // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. С. 436–442.
8. Сидоров Н.В., Волж Т.Р., Маврин Б.Н., Калиников В.Т. Ниобат лития. Дефекты. Фоторефракция. Колебательный спектр. Поляритоны. М.: Наука, 2003. 255 с.
9. Tsuboi T., Kaczmarek S., Boulon G. Spectral

properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{LiNbO}_3$  single crystals: influences of other rare-earth ions,  $\text{OH}^-$  ions, and  $\gamma$ -irradiation // Journal of Alloys and Compounds. 2004. Vol. 380. P. 196–200.

## References

1. Zhang Peixiong, Yin Jigang, Zhang LianHan, Liu Youchen, Hong Jiaqi, Ning Kaijie, Chen Zhi, Wang Xiangyong, Shi Chunjun, Hang Yin. Efficient enhanced 1.54  $\mu\text{m}$  emission in  $\text{Er}/\text{Yb}:\text{LiNbO}_3$  crystal codoped with  $\text{Mg}^{2+}$  ions. *Optical Materials*, 2014, vol. 36, pp. 1986–1990.
2. Denker B., Galagan B., Osiko V., Sverchkov S., Balbashov A.M., Hellstrom J.E., Pasiskevicius V., Laurell F.  $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}:\text{YAG}$  at high temperatures: Energy transfer and spectroscopic properties. *Optics Communications*, 2007, vol. 271, pp. 142–147.
3. Galagan B.I., Denker B.I., Osiko V.V., Sverchkov S.E. Spektral'no-kineticheskie svoystva kristallov  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  pri vysokikh temperaturakh [Spectral and kinetic properties of  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  crystals at high temperatures]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronic], 2006, vol. 36, pp. 595–600. (In Russian)
4. Galagan B.I., Denker B.I., Osiko V.V., Sverchkov S.E. Effektivnost' zaseleniya urovnya  $^4\text{I}_{13/2}$  iona  $\text{Er}^{3+}$  i vozmozhnost' generatsii izlucheniya s dlinoy volny 1,5 mkm v IAG:Yb, Er pri vysokikh temperaturakh [Efficiency of population of the  $^4\text{I}_{13/2}$  level of the  $\text{Er}^{3+}$  ion and the possibility of lasing at 1.5  $\mu\text{m}$  in  $\text{Yb}, \text{Er}:\text{YAG}$  at high temperatures]. *Kvantovaya elektronika* [Quantum Electronics], 2007, vol. 37, pp. 971–973. (In Russian)
5. Stroganova E.V., Galucci V.V., Nalbantov N.N., Kozin A.S. Spectral and luminescent characteristics of the gradient activated lithium niobate

- crystals with concentration profiles of ions  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$ . *Sbornik materialov mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii SibOptika-2016* [Proc. of Inter-Expo Geo-Siberia Conf.], 2016, no. 2, pp. 9–15.
6. 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. *Journal of Crystal Growth*, 2009, no. 311, pp. 1190–1194.
  7. Galutskiy V.V., Stroganova E.V., Yakovenko N.A. Spektral'noe razdelenie opticheskikh tsentrov  $\text{Cr}^{3+}$  v stekhiometricheskikh kristallakh niobata litiya s magniem [Spectral separation of  $\text{Cr}^{3+}$  optical centers in stoichiometric magnesium-doped lithium niobate crystals]. *Optika i spektroskopiya* [Optics and Spectroscopy], 2011, vol. 110, pp. 401–407. (In Russian)
  8. Sidorov N.V., Volk T.R., Mavrin B.N., Kalinikov V.T. *Niobat litiya: defecti, fotorefrakciya, kolebatelnyy spektr, polyaritoni* [Niobate of lithium: defects, photorefraction, vibration spectrum, polaritons]. Moscow, Nauka Publ., 2003, 250 p. (In Russian)
  9. Tsuboi T., Kaczmarek S., Boulon G. Spectral properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{LiNbO}_3$  single crystals: influences of other rare-earth ions,  $\text{OH}^-$  ions, and  $\gamma$ -irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 380, pp. 196–200.

---

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2016

© Бабенко И. Д., Галуцкий В. В., Ивашко С. С., Строганова Е. В., 2016

Статья поступила 14 октября 2016 г.