

Н.В. Мартинюк<sup>1</sup>, Д. Фагундес-Петерс<sup>2</sup>, К. Петерман<sup>2</sup>,  
С.Б. Убізький<sup>1</sup>, О.А. Бурій<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра напівпровідникової електроніки;

<sup>2</sup>Гамбурзький університет, Інститут лазерної фізики, м. Гамбург, Німеччина

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕДАЧІ ЕНЕРГІЇ ЗБУДЖЕННЯ ІОНІВ $\text{Yb}^{3+}$ ДО ІОНІВ ДОМІШОК У ЛАЗЕРНОМУ КРИСТАЛІ

© Мартинюк Н.В., Фагундес-Петерс Д., Петерман К., Убізький С.Б., Бурій О.А., 2007

N.V. Martynyuk, D. Fagundes-Peters, K. Petermann, S.B. Ubizskii, O.A. Buryu

## MODELLING OF THE EXCITATION ENERGY TRANSFER PROCESSES FROM $\text{Yb}^{3+}$ -IONS TO IMPURITY IONS IN THE LASER CRYSTAL

© Martynyuk N.V., Fagundes-Peters D., Petermann K., Ubizskii S.B., Buryu O.A., 2007

Проаналізовано процеси передачі енергії збудження в лазерному кристалі, активованому іонами  $\text{Yb}^{3+}$ . Розглядаються три моделі, що містять двочастинкову передачу (від активного центра до домішки), тричастинкову (від двох активних до одного домішкового іона) та двох механізмів одночасно. Для кожного з трьох випадків описано особливості кінетики спонтанної люмінесценції активного іона, а також залежності квантової ефективності від амплітуди імпульсу збудження, що дає змогу за вимірюваннями цих характеристик класифікувати процеси передачі енергії, що відбуваються в кристалі.

The excitation energy transfer processes in laser crystals doped with  $\text{Yb}^{3+}$  ions are analyzed in this work. Three models are considered including two-particles transfer (from the active center to impurity ion), three-particles cooperative transfer (from two active centers to impurity ion) and the case of both mechanisms simultaneously. Peculiarities of the active ion luminescence decay kinetics as well as a dependence of quantum efficiency on the excitation pulse amplitude are described for each case that allows classifying the energy transfer processes being held in the crystal from measurements of these characteristics.

### Вступ

За наявності в лазерних кристалах, окрім випромінювальної релаксації активних іонів, додаткових каналів передачі енергії збудження відбувається зменшення рівня інверсії і, як наслідок, зменшення ефективності лазера. Тому встановлення впливу різноманітних домішок на лазерні характеристики є одним з ключових питань у технології лазерних матеріалів та оптимізації твердотілих лазерів. Особливо актуальною ця проблема є для активних середовищ високопотужних і, зокрема, дискових, лазерів, які вимагають високої концентрації іонів активної домішки. Середовища на основі  $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  розглядаються сьогодні як найперспективніші для таких лазерів [1] завдяки можливості одержання високоякісних кристалів  $\text{Y}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в діапазоні концентрацій  $\text{Yb}^{3+}$  аж до повного заміщення іонів ітрію [2,5].

При резонансному фотозбудженні люмінесценції на лазерних переходах наявність каналів передавання енергії збудження проявляється у модифікації кінетики спонтанної люмінесценції, причому характер зміни кінетики залежить від механізму передачі енергії.

Ця робота присвячена феноменологічному моделюванню впливу процесів передачі енергії збудження активних іонів  $\text{Yb}^{3+}$  в лазерному кристалі на особливості кінетики їхньої спонтанної люмінесценції. Розглядаються три моделі, що містять двочастинкову передачу (від активного центра до домішки), тричастинкову (від двох активних до одного домішкового іона) та передачі енергії за двома механізмами одночасно. Для кожного з трьох випадків описано особливості залежності кінетики спонтанної люмінесценції, а також квантової ефективності матеріалу від амплітуди імпульсу збудження.

### 1. Характер люмінесценції $\text{Yb}^{3+}$

Іон  $\text{Yb}^{3+}$  має електронну конфігурацію  $4f^{13}$  та енергетичну діаграму, яка складається лише з двох електронних станів – основного мультиплету  $^2F_{7/2}$  та збудженого  $^2F_{5/2}$ , які знаходяться на відстані близько  $10000 \text{ см}^{-1}$  один від одного. Верхнім лазерним рівнем є нижній штарківський рівень збудженого мультиплету, а нижнім лазерним рівнем є один із штарківських рівнів основного мультиплету, що утворює квазі-трирівневу схему генерації [3]. Така проста енергетична схема виключає можливість концентраційного гасіння люмінесценції за рахунок ап-конверсійних або кросс-релаксаційних процесів взаємодії між іонами  $\text{Yb}^{3+}$ , яке виникає, наприклад, в кристалах, активованих неодимом, і є однією з основних переваг  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}$ . Тому гасіння люмінесценції іонів  $\text{Yb}^{3+}$ , яке спостерігається в сильнолегованих кристалах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Yb}$  [4-6], може відбуватися лише за рахунок взаємодії з іонами неконтрольованих домішок або власними дефектними центрами. За відсутності передачі енергії іншим іонам концентрація збуджених іонів  $\text{Yb}^{3+}$  після короткого імпульсу фотозбудження визначається лише швидкістю спонтанних переходів  $W$  з верхнього лазерного рівня і описується за допомогою кінетичного рівняння [3,7]:

$$\frac{dN}{dt} = -\left(\frac{N}{\tau}\right) = -WN, \quad (1)$$

де  $\tau$  – власний час життя люмінесценції ізолюваного іона в кристалі; для іона  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  він становить близько 1 мс. Термін “ізолюваний” у цьому випадку означає, що іон взаємодіє лише з фононами кристалічної ґратки і не взаємодіє з іонами такого самого або іншого типу [8]. Значення власного часу життя може бути знайдене з вимірювань кінетики спонтанної люмінесценції, яка відображає часову залежність концентрації збуджених донорів  $N(t)$ . Розв’язком рівняння (1) є функція експоненційного розпаду:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (2)$$

де  $N_0$  – концентрація збуджених донорів в момент часу  $t = 0$ .

Важливою характеристикою і показником оптичної якості лазерних кристалів є квантова ефективність люмінесценції  $\eta_q$ , яка визначається як відношення швидкості спорожнення верхнього лазерного рівня за рахунок випромінювання  $W_r$  до загальної швидкості його спорожнення  $W$ :

$$\eta_q = \frac{W_r}{W} = \frac{\tau}{\tau_r},$$

де  $\tau_r$  – випромінювальний час життя люмінесценції, який пов’язаний з безвипромінювальним  $\tau_{nr}$  та власним часом життя  $\tau$  співвідношенням:  $1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{nr}$  [3]. Треба зауважити, що для ізолюваного іона  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалі значення  $\eta_q$  є близьким до 1 [5,6].

Оскільки квантова ефективність люмінесценції характеризує частку поглинутої енергії збудження, перетвореної у випромінювання, нею зручно користуватися для оцінки ефективності альтернативних каналів релаксації збудженого активного іона, зокрема процесів передачі енергії збудження до інших центрів. Практично значення квантової ефективності люмінесценції можна визначити, зареєструвавши кінетику спонтанної люмінесценції активного іона і скориставшись формулою [7,9]:

$$\eta_q = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{\infty} A(t) dt, \quad (3)$$

де  $A(t)$  – кінетична залежність спонтанної люмінесценції, нормована на значення при  $t = 0$ .

За наявності додаткових каналів релаксації збудження активного іона в кристалі у кінетичному рівнянні (1) з'являються доданки, що визначають відповідні механізми релаксації. Під час передавання енергії збудження від активного іона до дефектного центру чи домішки, активний іон є донором, а іон, до якого ця енергія передається, – акцептором збудження. У реальних кристалах найімовірнішими є два типи процесів передачі енергії збудження: 1) пряме передавання від одного збудженого донора до акцептора в основному стані  $D^* + A \rightarrow D + A^*$ , тобто взаємодія за участю двох частинок; 2) передавання одночасно від двох збуджених донорів до акцептора в основному стані  $2D^* + A \rightarrow 2D + A^*$ , тобто взаємодія за участю трьох частинок. Схеми обох процесів показані на рис. 1.

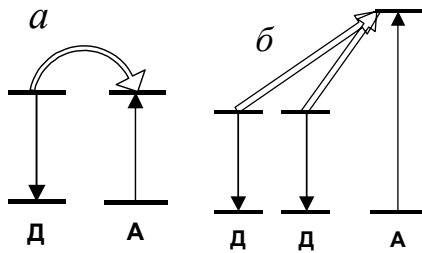


Рис. 1. Схематичне подання процесів передачі енергії збудження між донором (Д) та акцептором (А) за участю 2-х (а) та 3-х (б) частинок

## 2. Передавання енергії збудження за участі двох частинок

У випадку передавання енергії між двома частинками часову залежність концентрації донорів у збудженому стані  $N$  можна описати за допомогою кінетичного рівняння [10]:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} - W_2 N N_a, \quad (4)$$

де  $\tau$  – час життя люмінесценції донора за відсутності передавання енергії до акцептора (власний час життя);  $W_2$  – швидкість передачі збудження в двочастинковому процесі;  $N_a$  – концентрація іонів акцептора в основному стані.

Припускаючи, що релаксація акцепторів є дуже швидкою, приймаємо, що концентрація акцепторів в основному стані  $N_a$  є сталою в часі; а утворений спочатку просторовий профіль збудження залишається фіксованим в часі, тому можемо виділити часову складову концентрації збуджених донорів:

$$N(t) = N_0 A(t), \quad (5)$$

$$N_0 = \frac{E}{h\nu \cdot V}, \quad (6)$$

де  $E$  – енергія імпульсу збудження;  $h\nu$  – енергія фотона збудження;  $V$  – об'єм кристала, в якому відбувається збудження, а функція  $A(t)$  описує кінетику висвічування люмінесценції після імпульсу збудження, причому зміст її той самий, що й в (3). Тоді рівняння (4) можна переписати для часової складової концентрації:

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\frac{A(t)}{\tau} - W_2 N_a A(t). \quad (7)$$

Розв'язком цього рівняння є функція експоненційного розпаду:

$$A(t) = A_0 \exp\left(-t\left(\frac{1}{\tau} + W_2 N_a\right)\right) = A_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{eff}}\right). \quad (8)$$

З (8) видно, що часова стала кінетики люмінесценції залежить не лише від спонтанного висвічування люмінесценції, але й від швидкості передавання енергії від донора до акцептора. Крім того, кінетика люмінесценції донора не залежить від енергії імпульсу збудження. Отже, при двочастинковій передачі енергії збудження в кристалі варто очікувати, що кінетика люмінесценції донора є експоненційною з часом життя, меншим за власний час життя донора. Квантова ефектив-

ність при цьому теж має сталі значення  $\eta_q = \tau_{eff} / \tau_r$ , однак  $\eta_q < 1$ , тобто менше за значення за відсутності передачі енергії збудження іонів  $\text{Yb}^{3+}$ .

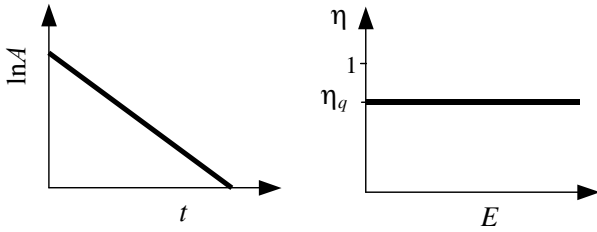


Рис. 2. Кінетика люмінесценції та квантова ефективність люмінесценції донора, що не залежать від енергії імпульсу збудження, у двочастинковій моделі передачі енергії  $D^* + A \rightarrow D + A^*$

### 3. Передавання енергії збудження за участі трьох частинок

Часову залежність висвічування люмінесценції донора можна одержати, розв'язавши швидкісне рівняння для концентрації збуджених донорів  $N$ , записаного аналогічно до [10,11]:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} - W_3 N^2 N_a, \quad (9)$$

де  $W_3$  – швидкість передавання збудження в тричастинковому процесі.

Зробивши ті самі припущення відносно концентрацій донорів та акцепторів, що й раніше, запишемо рівняння (9) у вигляді:

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\frac{A(t)}{\tau} - W_3 N_a N_0 A^2(t). \quad (10)$$

Розв'язком цього рівняння є функція, що відрізняється від експоненційного розпаду (2) і (8):

$$A(t) = \frac{\exp(-t/\tau)}{1 + \delta[1 - \exp(-t/\tau)]}, \quad (11)$$

де

$$\delta = W_3 N_a \tau \cdot \frac{E}{h\nu \cdot V}. \quad (12)$$

Як видно з (11), кінетика висвічування люмінесценції залежить від  $\delta$ , тобто від енергії імпульсу збудження, на відміну від двочастинкового процесу. Це означає, що за сталої тривалості імпульсу збудження певної довжини хвилі кінетика люмінесценції залежатиме від амплітуди імпульсу. Розраховані для різних значень  $E$  кінетичні залежності люмінесценції наведені на рис. 2, а. У початкові моменти часу інтенсивність люмінесценції донора спадає швидше, ніж за відсутності передавання енергії в кристалі, а за великого часу швидкість зменшення є меншою у  $(1+\delta)$  разів (див. рис. 2, а). Коли  $\delta \rightarrow 0$ , що відповідає дуже малій амплітуді, кінетика люмінесценції донора стає експоненційною з часовою константою, близькою до власного часу життя донора. Підставивши (11) у (3), знайдемо залежність квантової ефективності люмінесценції від енергії імпульсу фотозбудження, яку можна визначити з експериментальної кінетичної залежності:

$$\eta_q = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-t/\tau)}{1 + \delta(1 - \exp(-t/\tau))} dt = \frac{\tau}{\tau_r} \frac{\ln(1+\delta)}{\delta} \approx \frac{\ln(1+\delta)}{\delta}. \quad (13)$$

З (13) видно, що при  $\delta \rightarrow 0$  значення квантової ефективності люмінесценції наближається до її значення для ізольованого донора в кристалі (у випадку іона  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\eta_q \rightarrow 1$ ). Справді, за малої енергії імпульсу збудження концентрація збуджених донорів (за припущення, що об'єм збудженого кристала  $V$  є сталий) є незначною, і тому ймовірність знаходження одночасно двох збуджених донорів поблизу акцептора є малою. На рис. 3 кривою 1 показано залежність квантової ефективності від амплітуди імпульсу накачки, розраховану відповідно до (13).

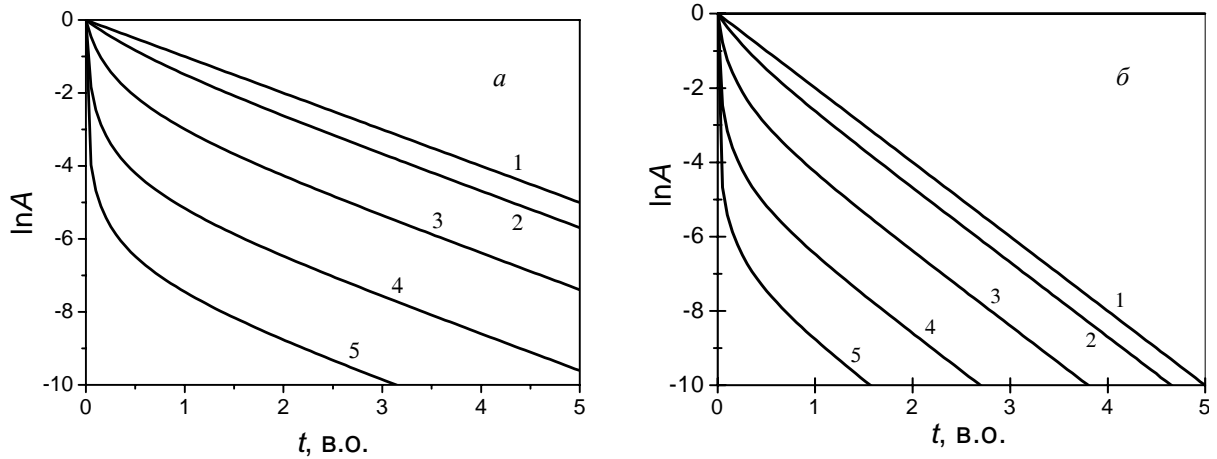


Рис. 2. Розраховані кінетики люмінесценції донора із зростанням енергії імпульсу збудження у 3-частинковій моделі передачі енергії (а) та передачі енергії за 2-частинковим та 3-частинковим механізмами одночасно (б). Цифрами позначені кінетики, які відповідають енергіям імпульсу збудження  $E_5 > E_4 > E_3 > E_2 > E_1 \rightarrow 0$

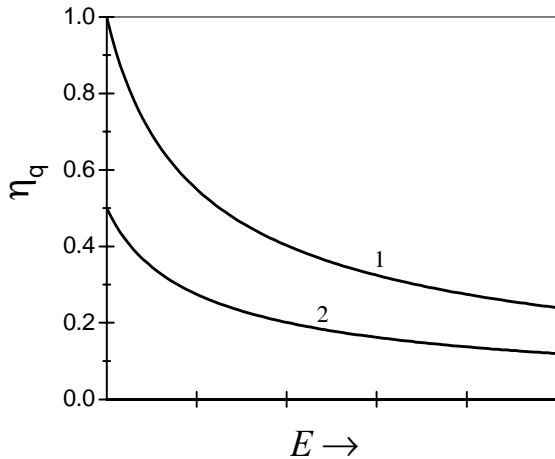


Рис. 3. Розраховані залежності квантової ефективності від енергії імпульсу збудження у моделях передачі енергії за участю трьох частинок (1) та передачі енергії за 2-частинковим та 3-частинковим механізмами одночасно (2)

#### 4. Передавання енергії збудження за двома механізмами одночасно

Розглянемо випадок, коли у кристалі є два типи акцепторів, які можуть взаємодіяти з донором так, що передавання енергії до акцепторів типу 1 відбувається за 2-частинковим механізмом, а до акцепторів типу 2 – за 3-частинковим, причому обидва процеси відбуваються незалежно. У цьому випадку кінетичне рівняння для концентрації донорів у збудженому стані матиме вигляд:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau} - W_2 N N_{a1} - W_3 N^2 N_{a2}, \quad (14)$$

де  $N_{ai}$  – концентрація акцепторів типу  $i$  ( $i = 1, 2$ ) в основному стані. Зробивши для концентрацій  $N$  та  $N_{ai}$  ті самі модельні припущення та увівши концентрацію збуджених донорів у вигляді (5–6), знайдемо розв’язок рівняння (14) для часової складової концентрації збуджених донорів:

$$A(t) = \frac{\exp(-t/\tau_{eff})}{1 + \delta_3 (1 - \exp(-t/\tau_{eff}))}, \quad (15)$$

де

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau} + W_2 N_{a1}, \quad \delta_3 = W_3 N_{a2} \tau_{eff} \frac{E}{h\nu \cdot V}. \quad (16)$$

$\tau_{eff}$  – час життя донора за наявності прямої передачі енергії до акцепторів типу 1.

З (15–16) видно, що кінетика люмінесценції донора за одночасної дії двох механізмів передачі збуджень залежить від енергії імпульсу збудження. Розраховані для різних значень  $E$  кінетичні залежності люмінесценції наведені на рис. 2, б. Інтенсивність люмінесценції донора спадає швидше, ніж у випадку тричастинкової передачі енергії. За дуже малої амплітуди імпульсу збудження, коли  $\delta_3 \rightarrow 0$ , кінетика люмінесценції прямує до експоненційної, як і у випадку передавання енергії за участі 3-х частинок.

Залежність квантової ефективності люмінесценції донора від енергії імпульсу накачки, отримуємо з (3), підставивши для кінетики люмінесценції вираз (15):

$$\eta_q = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-t/\tau_{eff})}{1 + \delta_3 (1 - \exp(-t/\tau_{eff}))} dt = \frac{\tau_{eff}}{\tau_r} \frac{\ln(1 + \delta_3)}{\delta_3} \quad (17)$$

Ця залежність від енергії імпульсу збудження має такий самий характер, як у випадку передавання енергії за участі 3-х частинок (рівняння (13)), однак, при  $\delta_3 \rightarrow 0$ , квантова ефективність буде прямувати до  $\eta_q = \tau_{eff} / \tau_r < 1$ , а не до одиниці, як у випадку тричастинкової передачі енергії збудження  $\text{Yb}^{3+}$  (крива 2 на рис. 3).

### Висновки

Формалізм кінетичних рівнянь застосовано до розгляду процесів передачі енергії в кристалах, активованих іонами  $\text{Yb}^{3+}$ , за участі 2-х та 3-х частинок, в результаті чого знайдено особливості кінетики спонтанної люмінесценції, а також залежності квантової ефективності від амплітуди імпульсу збудження в кожному з цих випадків. Зокрема, одержано, що у випадку взаємодії 2-х частинок квантова ефективність люмінесценції не залежить від амплітуди імпульсу збудження, кінетика люмінесценції є експоненційною за будь-якого значення амплітуди імпульсу збудження, а час життя донора є меншим відповідно до ефективності передачі енергії. У випадку одночасної взаємодії 3-х частинок квантова ефективність та характер кінетики спонтанної люмінесценції донора залежать від амплітуди імпульсу збудження, і при наближенні її до нуля квантова ефективність прямує до свого значення для ізолизованого донора в кристалі, а кінетика люмінесценції наближається до експоненційної. За наявності двох механізмів передавання енергії в кристалі залежність від амплітуди імпульсу збудження має такий самий характер, як у випадку передавання енергії за участі 3-х частинок, однак квантова ефективність не досягатиме значення для ізолизованого донора в кристалі. За допомогою цих ознак, одержавши з експерименту кінетики люмінесценції активного іона та знайшовши значення квантової ефективності матеріалу за різних значень амплітуди імпульсу збудження люмінесценції, можна встановити, чи відбувається передача енергії збудження і за яким саме механізмом вона проходить.

*Роботу виконано у межах науково-дослідної роботи “Сегнет” за часткової підтримки проекту українсько-німецького науково-технічного співробітництва UKR 06/003.*

1. Матковський А.О. Матеріали квантової електроніки. – Львів: Ліга-Прес, 2000.
2. Мартинюк Н.В., Василечко Л.О., Фадєєв С.В., Матковський А.О., Петерман К. // Вісник Нац. ун-ту „Львівська політехніка”, Серія “Електроніка”. – 2004. – № 513.– С. 52–59.
3. Svelto O. Principles of Lasers. Fourth Edition. – New York: Plenum Press, 1998.
4. Peizhi Yang, Peizhen Deng, Zhiwen Yin., J. Lumin. – 2002. – 97. – P. 51–54.
5. Patel F.D., Honea E.C., Speth J., Payne S.A., Hutcheson R., Equall R. IEEE J. of Quant. Electron. – 2001. – 37 (1). – P. 135–144.
6. Fagundes-Peters D., Martynyuk N., Lünstedt K., Peters V., Petermann K., Huber G., Basun S., Laguta V., Hofstaetter A., J. Lumin. – 2007.– 125. – P. 238–247.
7. Blasse G., Grabmaier B.C. Luminescent Materials. – Berlin - Heidelberg – New York: Springer-Verlag, 1994.
8. Di Bartolo B. Energy Transfer Processes in Condensed Matter. – New York and London: Plenum Press, 1984.
9. Lupei V., Opt. Materials. – 2001. – 16. – P. 137–152.
10. Ostermayer F.W., Jr. and L.G. Van Uitert, Phys. Rev. B. – 1970. – 1 (11). – P. 4208–4212.
11. Payne S.A., Smith L.K., Beach R.J. et al., Appl. Opt. – 1994. – 33 (24). – P. 5526–5535.