

08,09

Спектроскопические свойства KPb_2Cl_5 и RbPb_2Br_5 , легированных Er^{3+} и Yb^{3+}

© А.Р. Серазетдинов¹, А.А. Смирнов¹, В.А. Пустоваров¹, Л.И. Исаенко²

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: mrsuglikov@gmail.com

Легированные Er^{3+} щелочно-галлоидные кристаллы проявляют ряд свойств, делающих их перспективными для практического применения в световодах и конвертерах спектра излучения. В настоящей работе нами исследовались люминесцентные спектры кристаллов в зависимости от длины волны возбуждающего излучения, изучались температурные зависимости интенсивности люминесценции при cr -конверсионном механизме возбуждения наиболее сильных линий (530, 550 и 650 nm) и возбуждении 980 nm. В кристаллах $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}$, $\text{RbPb}_2\text{Br}_5:\text{Er}^{3+}$ и $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Er}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ были измерены кинетики люминесценции при возбуждении 313 и 365 nm и были сделаны теоретические оценки времен жизни по методу Джадда–Офельта. Полученные результаты могут использоваться в разработке систем на лазерах и для оценки степени приближенности вычислений по методу Джадда–Офельта для данных кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть государственного задания, проект № 3.1485.2017/4.6) и постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.A03.21.0006).

DOI: 10.21883/FIT.2019.05.47592.28F

1. Введение

В работе исследовались перспективные в качестве лазерных сред щелочно-галлоидные кристаллы свинца: $(\text{K-Rb})\text{Pb}_2(\text{Cl-Br})_5$ — данные кристаллы технологичны, обладают высокой химической стойкостью и широкой областью прозрачности, имеют достаточно рыхлую структуру, которая позволяет включать в нее редкоземельные ионы (РЗИ) типа Dy^{3+} , Tb^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} . Кроме того, в связи с узостью фононного спектра спектр ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ у KPb_2Cl_5 и 144 cm^{-1} у RbPb_2Br_5) данные кристаллы могут эффективно служить конвертерами светового излучения из одного диапазона длин волн в другой. Кристаллы могут быть выращены достаточно больших размеров и иметь высокое оптическое качество для использования в твердотельных лазерах. Оптические переходы в кристаллах $\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{RE}^{3+}$ характеризуются высокими значениями сил осцилляторов и большим числом излучательных переходов [1].

Для получения лазерного излучения с высоких возбужденных состояний РЗИ при накачке лазерным диодом (LD) можно использовать cr -конверсионную накачку. cr конверсия энергии возбуждения при LD-накачке возможна как в результате ступенчатого возбуждения (последовательного поглощения энергии накачки из основного и возбужденных состояний), так и при безызлучательном взаимодействии возбужденных состояний ионов активатора. Это позволяет получить лазерное излучение в видимой области [2], и существенным образом увеличить эффективность лазерного излучения в ИК области [3]. С этой точки зрения при соответ-

ствующем подборе спектра излучения лазерных диодов наиболее эффективными можно считать кристаллы с узкими фононными спектрами, в которых потери на безызлучательную релаксацию минимальны.

2. Образцы и методы

Кристаллы KPb_2Cl_5 были выращены методом Стокбаргера в филиале института геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск). Исходные хлориды К и Рb квалификации „особо чистый“ подвергались многократной очистке зонной плавкой в присутствии хлорагента. Кристаллы KPb_2Cl_5 выращивали в вакуумированных кварцевых ампулах. Ростовая установка представляла собой вертикальную двухзонную печь, при этом обеспечивался температурный градиент около $50^\circ\text{C}/\text{cm}$. Скорость роста кристалла составляла 2–4 mm/week. Размеры полученных кристаллов достигали 15 mm в диаметре и 30 mm в длину [4].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ измерены с использованием дейтериевой лампы ДДС–400 W и двойного призмного монохроматора типа ДМР–4, для возбуждения антистоксовой люминесценции (АСЛ) использовался GaAs лазерный диод (980 nm, 100 mW). Регистрация ФЛ проводилась с применением монохроматора МДР–23 и фотоэлектронного умножителя R6358–10 (Hamamatsu). Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением желтого люмогена, имеющего постоянный квантовый выход в исследуемом спектральном диапазоне. Кинетики затухания ФЛ

измерены с использованием импульсной ксеноновой лампы ($FWHM = 1 \mu s$, частота 5 Hz). Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись с применением аппарата УРС–55А (Cu, 30 kV, 10 mA), монохроматора типа МДР–23 и фотоумножителя ФЭУ–106 в качестве детектора.

Рассматривалось применение теории Джадда–Офельта для расчета времен высвечивания в кристаллах KPb_2Cl_5 с легирующим ионом Er^{3+} и введены коррекции расчета для кристаллов $RbPb_2Br_5$ (кристаллы имеют подобную KPb_2Cl_5 структуру, что упрощает необходимые корректировки). Расчет времен жизни для кристаллов, легированных одновременно Er^{3+} и Yb^{3+} , сложен, так как требует применения метода модельного квантовомеханического расчета (определение переноса энергии между ионами, что не учитывалось в использованной методике). Более подробное описание метода можно найти в статье [5]. При этом силы осцилляторов магнито-дипольного взаимодействия, необходимые для применения метода, взяты из [6].

3. Результаты и обсуждение

Спектры люминесценции кристаллов (рис. 1) были исследованы при возбуждении длинами волн 313 nm (возбуждение экситонных состояний вблизи границы запрещенной зоны), 365 nm (переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2G_{11/2}$) и антистоксовом возбуждении на 980 nm (переходы ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$).

Возбуждение на 313 nm переводит ион Er^{3+} в состояние ${}^2G_{7/2}$, в связи с чем становится возможной излучательная релаксация на f — уровни и безызлучательные переходы на нижележащие уровни ${}^4G_{9/2}$, ${}^4G_{11/2}$, ${}^2H(G)_{9/2}$. Как видно из соответствующего спектра люминесценции, испускание происходит только с уровня ${}^2H(G)_{9/2}$.

При возбуждении 365 nm наблюдается значительное изменение формы спектра, что может быть полностью описано в терминах мультифононной релаксации. Наиболее интенсивными переходами являются ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; возбуждение переводит ион на уровень ${}^2H(G)_{9/2}$. В связи с тем, что плотность уровней вблизи уровня ${}^2H(G)_{9/2}$ относительно велика, в значительной мере проявляются безызлучательные переходы. Также эти переходы фактически полностью тушат переходы, наблюдаемые при возбуждении 313 nm.

Возбуждение GaAs — диодом (980 nm) приводит к антистоксовому процессу: ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{3/2}$. В связи с относительной близостью уровня ${}^4F_{3/2}$ с уровнями ${}^2H(G)_{9/2}$ и ${}^4F_{5/2}$, возможны мультифононные безызлучательные переходы. Отметим, что обратный переход ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, который должен наблюдаться в связи со значительным возбуждением уровня ${}^4F_{3/2}$, протекает в очень малой степени (см. пик 430 nm). Это может объясняться значительным временем жизни иона

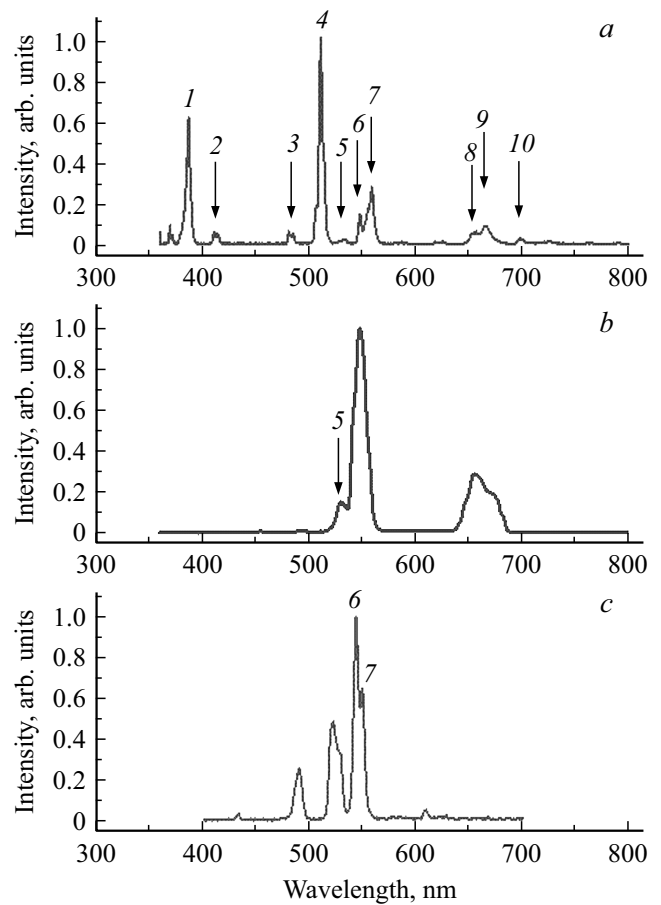


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции при $\lambda_{exc} = 313$ (a), 365 (b) и 980 nm (c) $KPb_2Cl_5:Er^{3+}$. Отмечены следующие переходы: 1 — ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; 2 — ${}^2H(G)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; 3 — ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; 4 — ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; 5 — ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; 6 — ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; 7 — ${}^2H(G)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; 8 — ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$; 9 — ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$; 10 — ${}^2H(G)_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Er^{3+} в данном состоянии (в связи с чем излучательные переходы значительно менее вероятны).

Выбор длин волн возбуждения осуществлялся по измеренным спектрам возбуждения наиболее значимых линий 550 и 650 nm, приведенным на рис. 2.

Сравнение спектров KPb_2Cl_5 и $RbPb_2Br_5$ (рис. 3) приводит к заключению, что люминесценция с уровней ${}^4S_{3/2}$ и ${}^2H(G)_{9/2}$ начинает конкурировать с люминесценцией ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Данный эффект может объясняться различием в энергиях фононов в матрицах.

При возбуждении 313 nm в кристаллах $RbPb_2Br_5$ наблюдается свечение автолокализованного экситона. Эффект связан с меньшей величиной запрещенной зоны в матрице $RbPb_2Br_5$ в сравнении с запрещенной зоной матрицы KPb_2Cl_5 (из-за замены иона хлора на ион бора). Так как уровни автолокализованного экситона фиксированы относительно дна зоны проводимости, в кристалле $RbPb_2Br_5$ данной энергии 313 nm достаточно для возбуждения экситона. Экситонное свечение фактически тушит свечение Er^{3+} .

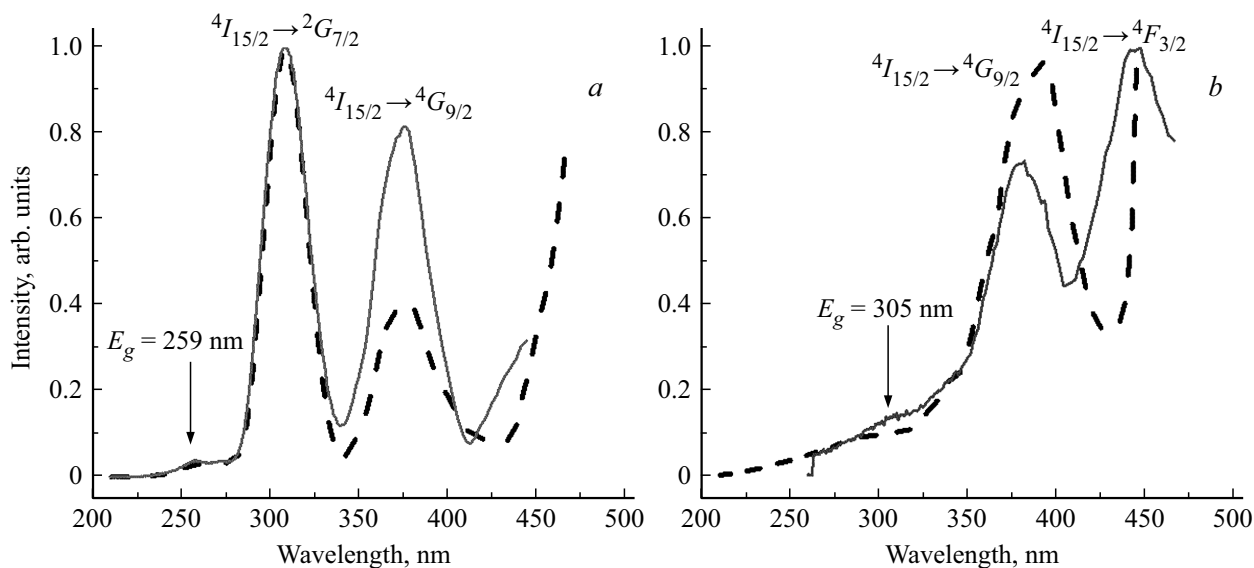


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции кристалла KPC:Er³⁺ (a) и RPB:Er³⁺ (b). Непрерывная линия соответствует возбуждению люминесценции с длиной волны 650 nm, пунктирная — 550 nm.

При возбуждении 365 nm наблюдается остаточное свечение экситона. Относительно широкая полоса 650–700 nm обусловлена переходами $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$,

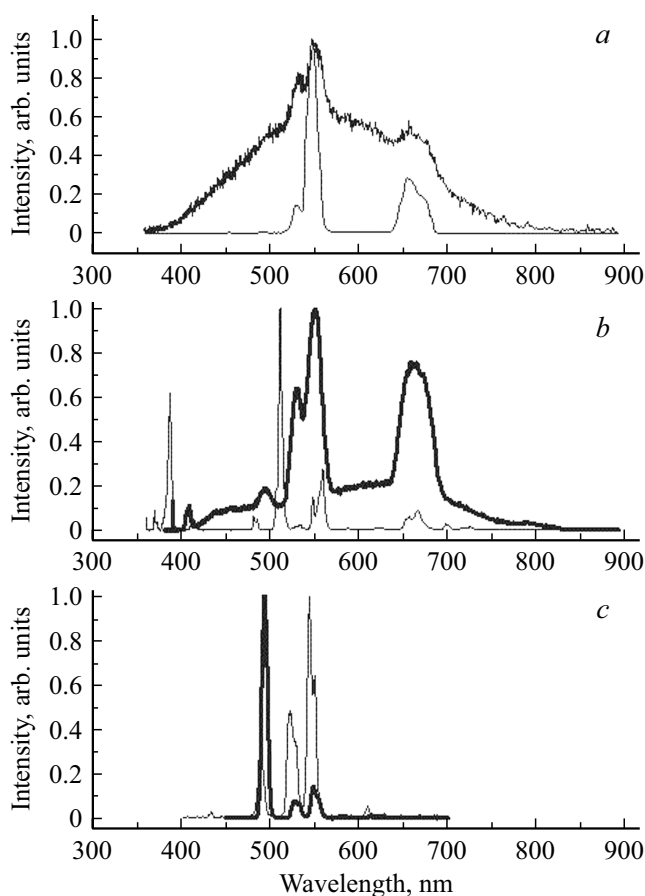


Рис. 3. Спектры люминесценции при возбуждении 313 (a), 365 (b) и 980 nm (c) KPC:Er³⁺ и RPB:Er³⁺ (жирная линия).

$4F_{7/2} \rightarrow 4I_{13/2}$, $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. Так уровни $4F_{7/2}$ и $2H_{11/2}$ расположены близко друг к другу, уровень $2H_{11/2}$ заселяется по мультифононному механизму, в связи с чем наблюдается люминесценция $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ (линия 490 nm). В случае с KPB₂Cl₅ этот переход значительно менее вероятен, что объясняется меньшим заселением уровня $4F_{7/2}$.

При возбуждении 980 nm интенсивность перехода $4F_{7/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ значительно увеличивается, что, вероятно, связано с меньшими энергиями фононов в матрице RbPb₂Br₅ (133 cm⁻¹) в сравнении с KPB₂Cl₅ (200 cm⁻¹). Следовательно, переход $4F_{3/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ и последующая релаксация $4F_{5/2} \rightarrow 4F_{7/2}$ менее интенсивны, — соответствующие интенсивности линий спектра при 525 и 550 nm в фотолюминесцентном спектре ниже в RbPb₂Br₅, чем KPB₂Cl₅.

Дополнительное легирование матрицы KPB₂Cl₅:Er³⁺ ионами Yb³⁺ в значительно увеличивает квантовый выход при возбуждении 980 nm и влияет незначительно при других энергиях возбуждения. Интегральный квантовый выход при возбуждении 980 nm лазерным диодом возрастает примерно в 5–10 раз; при других длинах волн возбуждения интегральный квантовый выход фактически не меняется. Спектр люминесценции кристалла KPB₂Cl₅:Er³⁺+Yb³⁺ (1:3) при возбуждении 980 nm лазерным диодом по форме фактически совпадает со спектром люминесценции KPB₂Cl₅:Er³⁺ при том же возбуждении — см. рис. 4. Обусловлено это отсутствием уровней выше $4F_{5/2}$ у иона Yb³⁺ в запрещенной зоне в данной матрице; разрешенные энергетические переходы в ионе Yb³⁺ представлены только переходом $4F_{7/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ (около 980 nm). Ионы Er³⁺ также имеют разрешенный переход $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$, соответствующий энергии 980 nm. Таким образом, если в матрице присутствуют оба типа ионов, возможен безызлучатель-

Времена высвечивания люминесцентных центров экспериментально найденные в зависимости от длины волны возбуждения и люминесценции

Кристалл	Длина волны возбуждения, nm	Люминесцирующая линия, nm	Время высвечивания (эксперимент), ms	Время высвечивания (теория), ms
$KPb_2Cl_5 : Er^{3+}$	313	530	0.28	0.04
		550	0.28	0.43
		650	0.45	0.32
	365	508	0.10	0.04
		530	0.32	0.01
		550	0.16	0.43
650		0.45	0.32	
$RbPb_2Br_5 : Er^{3+}$	313	530	0.18	0.03
		550	0.18	0.40
		650	0.02	0.30
	365	530	0.16	0.03
		550	0.17	0.40
		650	0.24	0.30

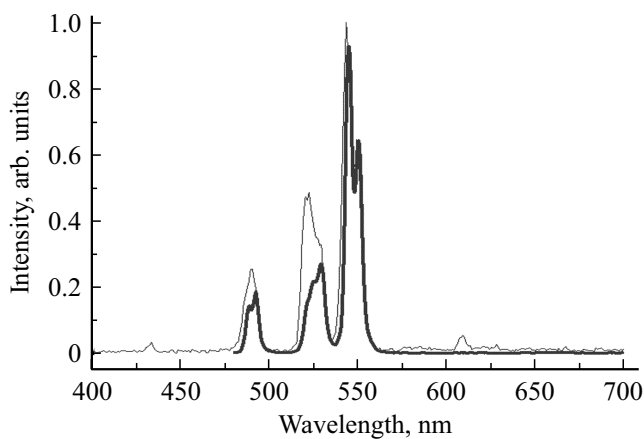


Рис. 4. Спектр люминесценции при возбуждении $KPb_2Cl_5 : Er^{3+}$ и $KPb_2Cl_5 : Er^{3+} : Yb^{3+}$ (жирная линия).

ный перенос энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} . Так как ионы Yb^{3+} могут поглощать только фононы с энергией 980 nm, их влияние сказывается только при возбуждении 980 nm.

Также отметим более гладкую форму спектра при дополнительном легировании Yb^{3+} ; гладкость обусловлена значительным усилением сигнала при активации Yb^{3+} , так что отношение сигнал/шум в тракте передачи существенно возрастает (интегральный квантовый выход растет примерно в 5–10 раз).

Температурные зависимости измерялись для кристаллов в диапазоне температур 90–420 K при возбуждении 980 nm лазерным диодом. Зависимости представлены на рис. 5.

С ростом температуры линия люминесценции 490 nm в KPb_2Cl_5 подвергается тушению и наблюдается соответствующий подъем для линии 530 nm, что связано с заселением вышележащего уровня $^4F_{5/2}$; в этом случае

меньшее число фотонов будет высвобождено при переходе с $^4F_{7/2}$ на основное состояние.

Отметим закономерность, обнаруженную для линии 550 nm в $KPb_2Cl_5 : Er^{3+}$ ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$): с повышением тем-

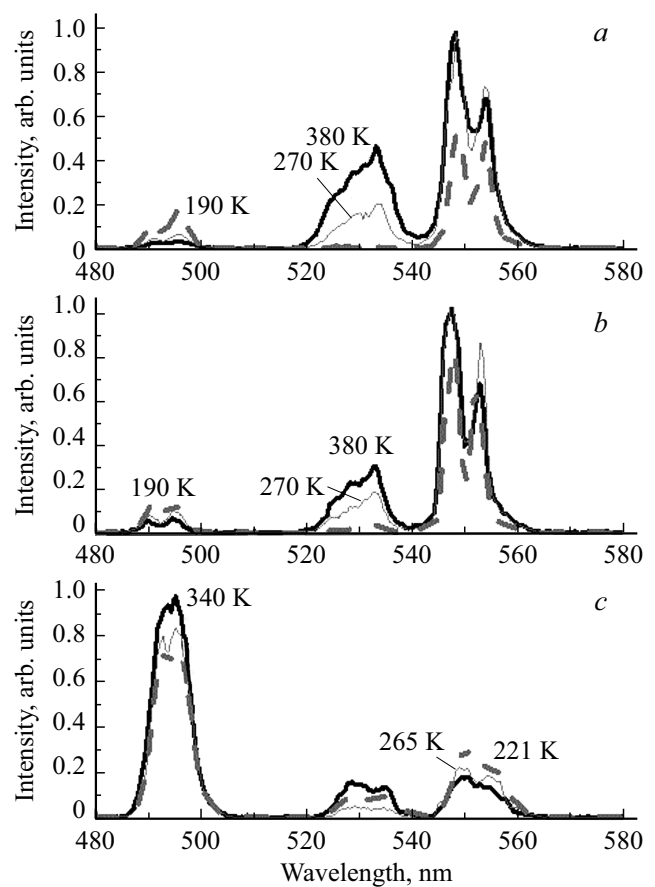


Рис. 5. Спектры люминесценции в кристаллах $KPb_2Cl_5 : Er^{3+}$ и $RbPb_2Br_5 : Er^{3+}$ при разных температурах. *a* — кристалл $KPb_2Cl_5 : Er^{3+}$, *b* — кристалл $KPb_2Cl_5 : Er^{3+} : Yb^{3+}$, *c* — кристалл $RbPb_2Br_5 : Er^{3+}$.

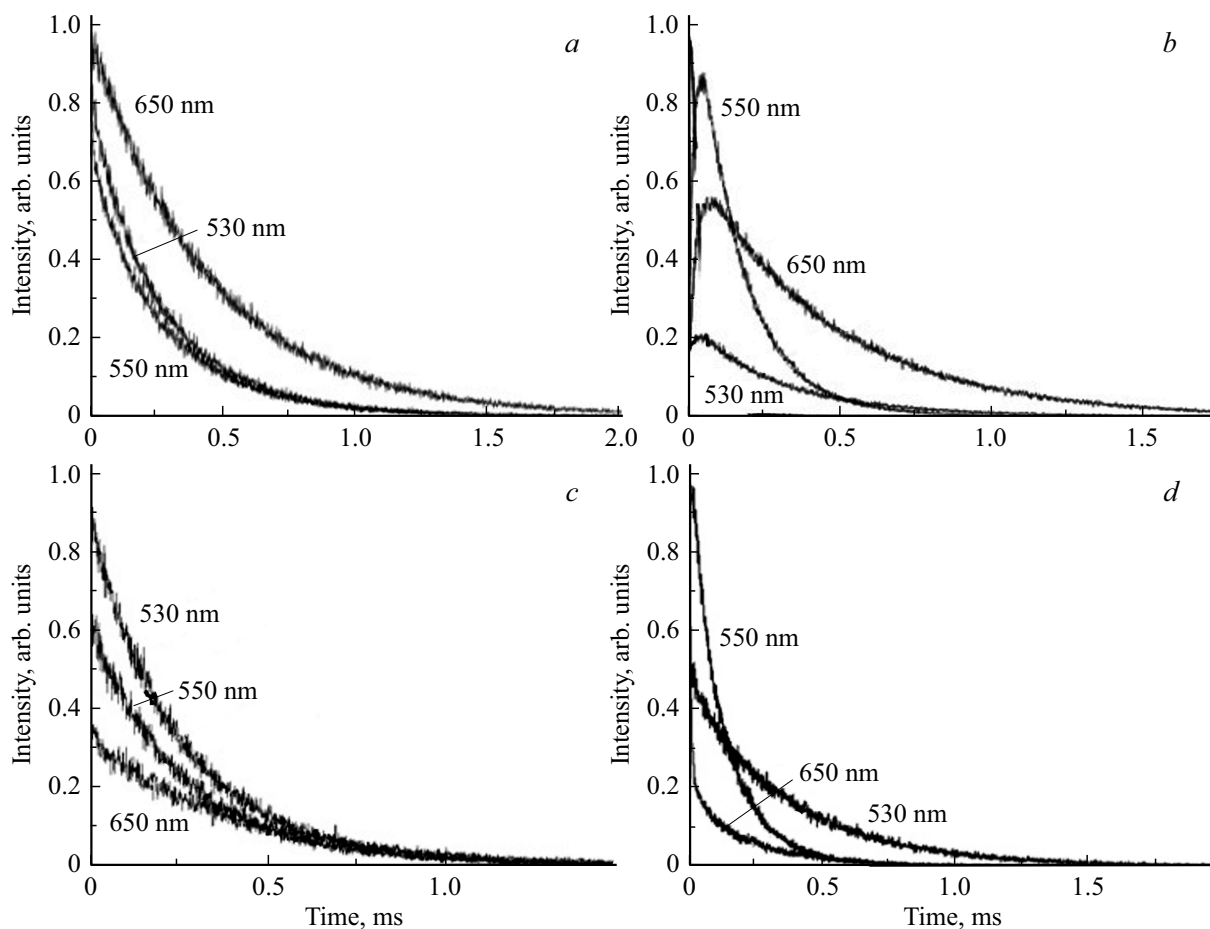


Рис. 6. Временные зависимости интенсивности люминесценции при возбуждении 313 (a, c) и 365 nm (b, d) в кристалле КРС:Er³⁺ (a, b) и КРС:Er³⁺+Yb³⁺ (c, d).

пературы от 90 до 190 К наблюдается разгорание линии. Дальнейший нагрев влияет на интенсивность линии незначительно (фактически линия стабилизируется в температурном диапазоне 190–400 К).

При допировании ионами Er³⁺ матрицы RbPb₂Br₅ линии 490 nm и 530 nm менее интенсивны при низких температурах. В этом случае заселение уровня ⁴F_{7/2} менее вероятно так как энергия фононов в KРb₂Cl₅ выше, чем в RbPb₂Br₅ (200 и 144 см⁻¹ соответственно). Квантовый выход люминесценции Er³⁺ в матрице KРb₂Cl₅ выше, чем в матрице RbPb₂Br₅ примерно в 5–10 раз.

Измерение временных зависимостей люминесцентных спектров от температуры производилось для линий 530, 550 и 650 nm (см. рис. 6).

Как видно из представленных спектров, в случае возбуждения ионов Er³⁺ в матрице KРb₂Cl₅ (переход ⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2}) люминесценция испытывает стадию разгорания (с характерным временем разгорания порядка 0.5 ms). Что объясняется передачей энергии между уровнями через промежуточные каналы (предположительно через уровень ⁴F_{7/2}).

Из полученных кинетик были найдены соответственные времена высвечивания (типичное значение ошибки в

расчетах в среднем составляло 2%). Экспериментальные времена высвечивания сравнивались с рассчитанными по методу Джадда–Офельта (для RbPb₂Br₅ проводилась перенормировка на энергию фононов). Значения представлены в таблице.

Как можно видеть из представленной таблицы, времена высвечивания в кристалле, дополнительно активированном ионами Yb³⁺, во всех случаях меньше соответствующих времен высвечивания в кристалле без сенсibilизатора. Указанное находится в соответствии с представлением о существовании дополнительного канала передачи энергии между ионами — лигандами, эффективность которого может быть найдена по формуле

$$\eta = 1 - \frac{\tau_{D-A}}{\tau_D}, \quad (1)$$

где τ_{D-A} — время высвечивания в кристалле, легированном Er³⁺ и Yb³⁺; τ_D — время высвечивания в кристалле, легированном только Er³⁺.

В соответствии с описанным, экспериментальная эффективность передачи энергии при возбуждении 365 nm составляет 12% для длины волны высвечивания 550 nm и 24% для длины волны высвечивания 650 nm.

Теоретические времена высвечивания для кристаллов $KPb_2Cl_5:Er^{3+}$ взяты из работы [7]; для кристаллов $RbPb_2Br_5:Er^{3+}$ производился перерасчет на энергию фононов (200 cm^{-1} у KPb_2Cl_5 и 133 cm^{-1} у $RbPb_2Br_5$) в соответствии с формулами из [5].

Для перерасчета теоретических значений времен высвечивания с уровней Er^{3+} в кристаллах $RbPb_2Br_5$ использовались феноменологические параметры B и α , полученные в статье [7] ($B = 4 \cdot 10^9\text{ s}^{-1}$, $\alpha = 1.2 \cdot 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$).

Перерасчет времен высвечивания для $KPb_2Cl_5:Er^{3+} + Yb^{3+}$ сложен и в этой работе не производился, так как требует учета переноса энергии между ионами по разным механизмам.

Из представленного расчета видно, что результаты, даваемые теорией, относительно верно предсказывают поведение люминесцирующих центров для релаксации возбуждения с уровней $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ и дают неверные предсказания для релаксации возбуждений с уровня $^2H_{11/2}$. При этом указанная закономерность при перерасчете на энергию фононов, проделанном в данной работе, сохраняется.

4. Заключение

Проведены измерения спектров люминесценции кристаллов при различных возбуждениях (переходы зона-зона, переходы между энергетическими состояниями легирующих ионов Er^{3+} и Yb^{3+}) с полной идентификацией всех наблюдаемых переходов в примесном центре. На основе экспериментальных данных показано, что кристаллы $KPb_2Cl_5:Er^{3+}$ могут применяться в качестве эффективных конвертеров энергии из одного диапазона в другой. С другой стороны, кристаллы $RbPb_2Br_5:Er^{3+}$ в связи со свечением экситона не проявляют высокой конверсионной эффективности и применение их в качестве конвертеров не рекомендуется.

Проведены измерения спектров антистоксовой люминесценции легирующих ионов при различных температурах (возбуждение лазерным 980 nm диодом), найдены температурные зависимости спектров. Показано, что в матрице KPb_2Cl_5 заселение уровней $^4F_{7/2}$ и $^2H_{11/2}$ скоррелировано. В $KPb_2Cl_5:Er^{3+}$ наблюдался эффект стабилизации интенсивности люминесценции на 550 nm в температурном диапазоне 190–420 K. Для совместно легирования Er^{3+} и Yb^{3+} такого эффекта обнаружено не было.

Проведено измерение кинетик люминесценции, для наиболее интенсивных полос при возбуждении на 313 и 365 nm. Получены соответствующие времена высвечивания центров. Для кристалла $KPb_2Cl_5:Er^{3+}$ при возбуждении на 365 nm наблюдалось разгорание люминесценции, что является свидетельством заселения уровня через промежуточные состояния (предположительно через $^4F_{7/2}$). В кристаллах, дополнительно активированных Yb^{3+} , наблюдалось сокращение времени высвечивания,

что является свидетельством присутствия дополнительного канала передачи энергии от сенсibilизатора активатору.

Рассмотрен метод Джадда–Офельта и теория передачи энергии в виде многофононной безызлучательной релаксации в отношении времен жизни центров. Получено сходство результатов, рассчитанных по методу Джадда–Офельта с экспериментальными данными по порядку величины для люминесценции с уровней $^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$. Для люминесценции с уровня $^4F_{7/2}$ различие теории и эксперимента значительно, что может быть обусловлено неточным выбором параметров модели для расчета. Значения, рассчитанные для $RbPb_2Br_5$, коррелируют с расчетом для KPb_2Cl_5 (коррекция учитывает различие в энергии фононов решетки: 200 cm^{-1} для KPb_2Cl_5 и 133 cm^{-1} для $RbPb_2Br_5$).

Список литературы

- [1] А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, S. Payne, R. Solarz, R. Page, M. Nostrand. Оптика и спектроскопия **92**, 89 (2002).
- [2] T. Hebert, R. Wannemacher, R.M. Macfarlane, W. Lenth. Appl. Phys. Lett. **60**, 2592 (1992).
- [3] M. Pollnau, W. Lüthy, H.P. Weber. J. Appl. Phys. **77**, 6128 (1995).
- [4] R. Page, K. Shaffers, S. Payne. Lightwave Technol. **15**, 786 (1997).
- [5] В.М. Walsh. Adv. Spectroscopy Lasers Sensing **231**, 403 (2006).
- [6] K. Nitsch, M. Dušek, M. Nikl, K. Polák, M. Rodová. Prog. Cryst. Growth Charact. **30**, 1 (1995).
- [7] С.Э. Иванова. Люминесценция ионов неодима и эрбия в лазерных кристаллах двойного фторида натрия-иттрия и в новых кристаллах двойного хлорида калия-свинца при высоких плотностях возбуждения. Дис. канд. физ.-мат. наук, ГОИ им. С.И. Вавилова, СПб. (2006).

Редактор Т.Н. Василевская