

08,09

Оптический метод измерения температуры фторидных кристаллов, активированных ионами Yb^{3+} и Tm^{3+}

© Б.Н. Казаков, О.Г. Гориев, А.Р. Хадиев[¶], С.Л. Кораблева, В.В. Семашко

Казанский федеральный университет,
Казань, Россия

[¶] E-mail: ibn.rusht@gmail.com

Метод fluorescence intensities ratio (FIR) применен для измерения температуры внутри люминесцирующего кристалла $\text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4 : \text{Tm}^{3+}$. Полученные результаты использованы для контроля температуры образца в эксперименте при перемещении перетяжки возбуждающего излучения фокусирующей линзой внутри образца. Показано, что значительное изменение интенсивности люминесценции кристалла $\text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (0.2%) не сопровождается существенным изменением температуры. Это подтверждает гипотезу о возникновении усиленной спонтанной люминесценции (УСЛ) ионов Yb^{3+} при интенсивной лазерной накачке в данных кристаллах.

Исследования были осуществлены в рамках выполнения государственного задания Казанскому федеральному университету в сфере научной деятельности [3.1156.2017/4.6] и [3.5835.2017/6.7].

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47597.37F

1. Введение

В работах [1–3], по исследованию ап-конверсионной люминесценции ионов Tm^{3+} и Ho^{3+} в кристаллах $\text{LiY}_x\text{Yb}_{1-x}\text{F}_4$, показано возникновение усиленной спонтанной люминесценции (УСЛ) ионов Yb^{3+} при интенсивном возбуждении излучением лазерного диода (ИК ЛД) в область собственного поглощения ионов Yb^{3+} (переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$).

Так, например, в люминесценции кристалла LiYbF_4 обнаружен ряд эффектов при определенных положениях перетяжки луча накачки внутри образца:

- уменьшение ширины профиля поперечного сечения люминесценции ионов Yb^{3+} [1];
- наличие минимума в зависимостях интенсивности люминесценции и времени жизни ионов Yb^{3+} [2].
- „скачковый“ характер кинетики апконверсионной люминесценции ионов Tm^{3+} , возникающий при достижении определенного порога мощности накачки [4].

При непрерывном возбуждении излучением ИК ЛД-образец может сильно нагреваться, вызывая температурное тушение люминесценции и уменьшение времени жизни ионов Tm^{3+} и Yb^{3+} [5]. Однако модулируя излучение ИК ЛД прямоугольными импульсами с периодом T_{ex} и длительностью импульса t_{ex} , можно подобрать такой коэффициент заполнения ($t_{\text{ex}}/T_{\text{ex}}$), при котором нагрев образца будет минимальным. Наши эксперименты с контролем температуры образца методом FIR показали, что перечисленные выше эффекты не связаны с нагреванием кристалла.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Кристаллы $\text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4 : \text{Tm}^{3+}$ ($c = 0.2 \text{ at.}\%$ по шихте) выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в ла-

боратории роста кристаллов Казанского федерального университета. Образцы изготовлены в форме параллелепипеда и тонкой пластины с размерами: $3 \times 4 \times 5 \text{ mm}$ и $3 \times 4 \times 0.51 \text{ mm}$ соответственно. Оптическая ось кристалла направлена вдоль длинной стороны грани $3 \times 4 \text{ mm}$.

Ап-конверсионная люминесценция ионов Tm^{3+} возбуждалась излучением ИК ЛД с $\lambda = 934 \text{ nm}$ и мощностью $P_{\text{LD}} = 0.4\text{--}0.5 \text{ W}$, модулированного прямоугольными импульсами с периодом $T_{\text{ex}} = 30\text{--}200 \text{ ms}$ и длительностью импульсов $t_{\text{ex}} = 3\text{--}20 \text{ ms}$. Спектры люминесценции регистрировались в диапазоне $200\text{--}1100 \text{ nm}$ ПЗС-спектрометром StellarNet со спектральным разрешением 0.5 nm .

Контроль температуры контактными методами позволяет определить ее только на поверхности образцов. Обычно используют термопары [6] или оптоволоконные температурные датчики, которым тоже необходим контакт с образцом [7]. Температура внутри люминесцирующего кристалла остается неизвестной, что значительно осложняет интерпретацию результатов спектроскопических исследований. Изящным решением данной проблемы является использование оптических методов измерения температуры. В частности, метод fluorescence intensities ratio (FIR) [8] широко применяется в различных областях научных исследований: от медицины (визуализация биологических тканей) [9] до электроники (контроль температурного распределения на поверхности интегральных схем) [10].

В методе FIR измеряется отношение интенсивностей двух спектральных линий люминесценции, вызванной переходами с двух штарковских подуровней возбужденного мультиплета, энергетический зазор между которыми сравним с kT . Если распределение населенностей по подуровням возбужденного мультиплета подчиняется

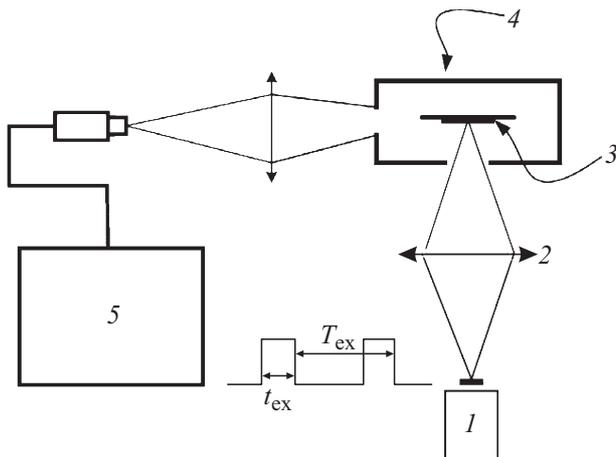


Рис. 1. Схема установки для калибровки метода FIR в диапазоне температур 80–320 К. 1 — лазерный диод ($P_{ex} = 0.4$ W, $\lambda = 934$ nm); 2 — линза ($f = 50$ mm); 3 — тонкий образец кристалла $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$ (0.2 at.%); 4 — криостат Cryo Industries; 5 — ПЗС спектрометр StellarNet.

закону Больцмана, то зависимость от температуры относительной интенсивности линий данного мультиплета определяется выражением

$$R = \frac{N_2}{N_1} = \frac{I_1 \lambda_2}{I_2 (\lambda_1)} = A \cdot e^{\frac{\Delta E_{12}}{kT}} + B, \quad (1)$$

где N_1, N_2 — населенности выбранных подуровней 1 и 2; I_1, I_2 — интенсивности спектральных линий люминесценции; ΔE_{12} — энергетический зазор между подуровнями в cm^{-1} ; $k = 0.695$ cm^{-1}/K — постоянная Больцмана; T — температура в К; A и B — параметры аппроксимации. Значение разности энергий ΔE_{12} можно взять из литературных данных. Выбранные спектральные линии люминесценции могут перекрываться с линиями люминесценции, обусловленными переходами с других состояний. Их вклад определяется значением параметра B [8].

Для калибровки метода FIR регистрировались температурные зависимости интенсивностей люминесценции тонкого образца, приклеенного к медной подложке и помещенного в криостат Cryo Industries рис. 1. Температура медной подложки измерялась термопарой с точностью 0.5 К. Калибровка осуществлялась в диапазоне температур 80–320 К. Ап-конверсионная люминесценция ионов Tm^{3+} возбуждалась модулированным излучением ИК ЛД с длительностью импульса $t_{exc} = 3$ ms, периодом $T_{exc} = 60$ ms и коэффициентом заполнения, равном 0.05. При этом нагрев кристалла оказался минимальным.

Температурная зависимость отношения интенсивностей спектральных линий аппроксимировалась формулой (1) и определялись параметры ΔE , A и B . Ошибка в определении энергетического зазора между подуровня-

ми определена по формуле

$$\delta_E(\%) = \frac{|\Delta E_f - \Delta E_{12}| \cdot 100}{\Delta E_{12}}, \quad (2)$$

где E_f — значение параметра ΔE , определенного аппроксимацией температурной зависимости интенсивностей линий люминесценции ионов Tm^{3+} формулой (1), а значение ΔE_{12} — литературные данные [11].

Температура кристалла T_f и ошибка δ_T ее оценки определяются выражениями (3, 4):

$$T_f = \frac{-\Delta E}{\ln\left[\frac{R_f - B}{A}\right] \cdot k}, \quad (3)$$

$$\delta_T(\%) = \frac{|T_f - T| \cdot 100}{T}. \quad (4)$$

3. Результаты и обсуждение

В спектре ионов Tm^{3+} имеется несколько пар линий люминесценции, пригодных для оптического измерения температуры. Наибольшую точность оценки температуры образца методом FIR обеспечивает использование пары спектральных линий, обусловленных переходами с подуровней возбужденного мультиплета 1G_4 на подуровни мультиплета 3F_4 ионов Tm^{3+} . На рис. 2, а приведены спектры люминесценции ионов Tm^{3+} кристалла $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$ при разных температурах.

Выбранные для метода FIR спектральные линии люминесценции иона Tm^{3+} , показаны на схеме энергетических уровней (рис. 2, b).

Экспериментальная зависимость отношения интенсивностей линий люминесценции от $1/kT$, а ее аппроксимация формулой (1) представлена на рис. 3. „Невязка“ аппроксимации δT представлена на вставке рис. 3. Отметим, что экспериментальное значение разности энергий между подуровнями мультиплета 1G_4 $\Delta E = 213 \pm 4$ cm^{-1} , что хорошо совпадает с литературными данными [11] (см. рис. 2, b). Использование данной пары линий позволяет оценивать температуру внутри люминесцирующего кристалла $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$ с точностью $\approx 1\%$. Аналогичная точность получается при различных значениях коэффициента заполнения возбуждающего импульса и при непрерывном режиме возбуждения (см. таблицу).

Параметры аппроксимации формулой (1) экспериментальной зависимости от $1/kT$ отношения интенсивностей спектральных линий люминесценции ионов Tm^{3+} с $\lambda = 656$ nm и 666 nm

ΔE , cm^{-1}	A	B	δE , %	δT , %	Параметры импульса накачки
213	1.309	0.285	3	5	$T = 60$ ms, $t = 3$ ms
220	1.324	0.283	7	8	$T = 100$ ms, $t = 2$ ms
216	1.312	0.285	5	4	$T = 100$ ms, $t = 2$ ms

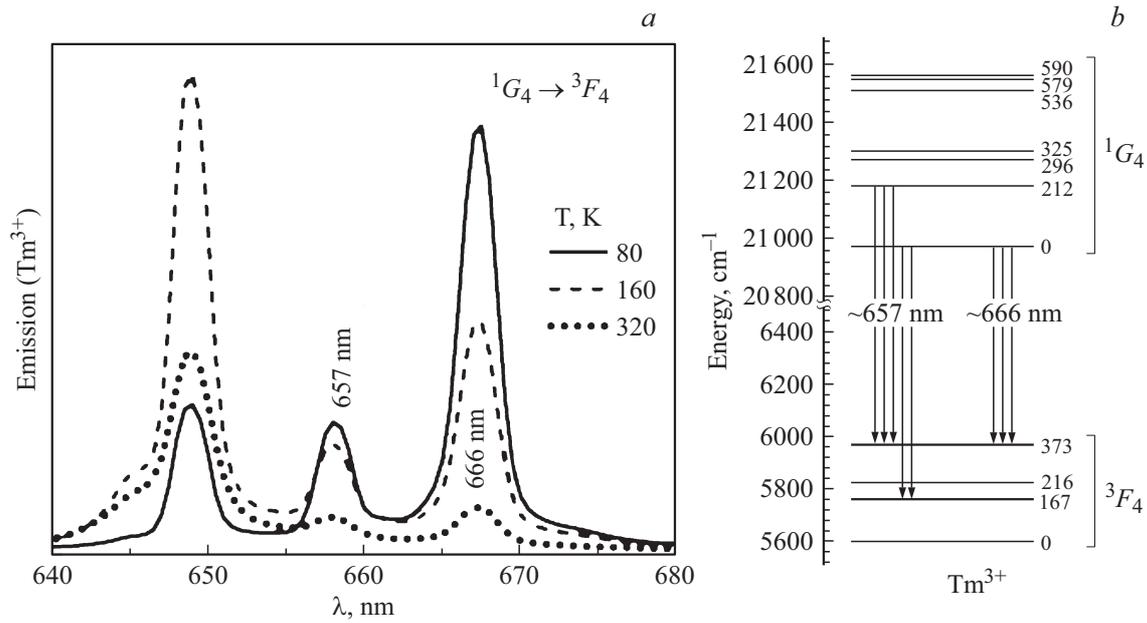


Рис. 2. Спектры люминесценции ионов Tm^{3+} кристалла $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$ в области 640–680 nm при разных температурах (a); шариковая структура подуровней мультиплетов 1G_4 и 3F_4 иона Tm^{3+} (b) [11].

Видно, что погрешности определения параметров аппроксимации слабо зависят от параметра заполнения.

Температура внутри люминесцирующего кристалла $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$ в экспериментах по z-сканированию, аналогичных [1], оценивалась методом FIR. Схема экспериментальной установки для z-сканирования приведена на рис. 4. В отличие от оригинальной методики z-сканирования [12], мы смещали фокусирующей линзой перетяжку лазерного луча относительно передней поверхности образца на расстояние Δz с шагом 0.1 mm. Значение $\Delta z = 0$ соответствует положению претяжки на передней поверхности кристалла, $\Delta z < 0$ — перед ней, а $\Delta z > 0$ — внутри образца.

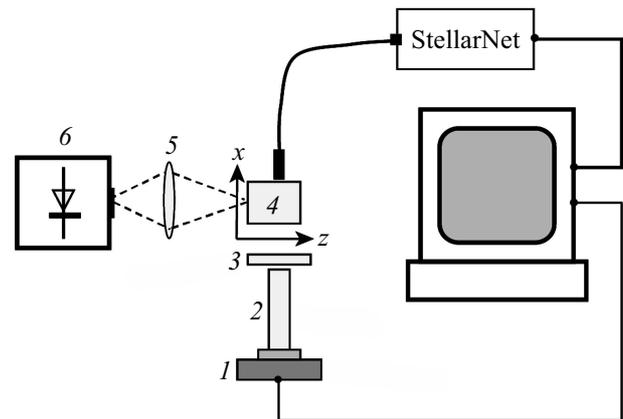


Рис. 4. Схема экспериментальной установки. 1 — камера TourCam VCMOS14000KPA; 2 — измерительный микроскоп МПБ-3; 3 — световой фильтр; 4 — кристалл $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$; 5 — линза ($f = 50$ mm); 6 — лазерный диод (1 Wt; $\lambda = 932$ nm); StellarNet — ПЗС-спектрометр.

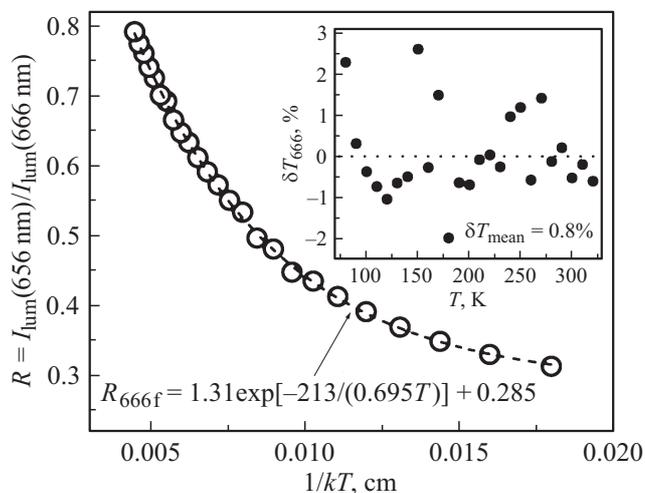


Рис. 3. Аппроксимация экспериментальной зависимости от $1/kT$ отношения интенсивностей спектральных линий люминесценции ионов Tm^{3+} с $\lambda = 656$ nm и 666 nm формулой (1).

В экспериментах Z-сканирования одновременно регистрировались спектры и кинетика люминесценции ионов Yb^{3+} и Tm^{3+} . Кроме того фотографировалось продольное сечение люминесценции кристалла камерой TourCam VCMOS14000KPA, совмещенной с измерительным микроскопом МПБ-3. Результаты этих экспериментов представлены на рис. 5 в виде зависимостей интенсивности люминесценции, времени жизни ионов Yb^{3+} и температуры кристаллов $LiY_{0.8}Yb_{0.2}F_4 : Tm^{3+}$ (0.2%) и $LiYbF_4 : Tm^{3+}$ (0.2%) от Δz .

В результате экспериментов установлено, что температура внутри кристалла зависит от коэффициента

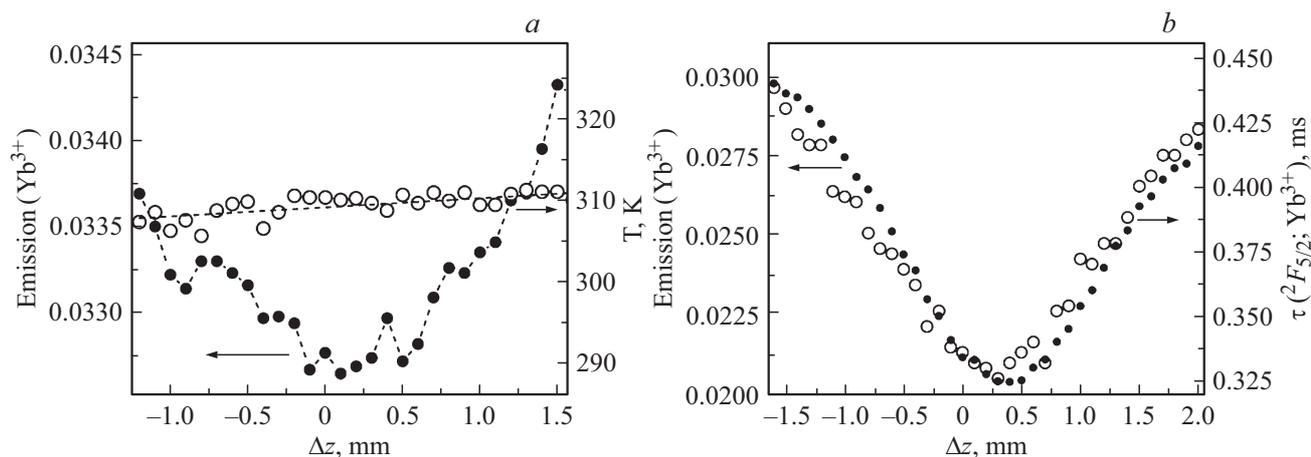


Рис. 5. Зависимости от Δz интенсивности люминесценции, времени жизни τ ионов Yb^{3+} и температуры кристаллов $\text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (0.2%) при возбуждении $t_{\text{ex}} = 9$ ms, $T_{\text{ex}} = 50$ ms (a); $\text{LiYbF}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (0.2%) при возбуждении $t_{\text{ex}} = 14$ ms, $T_{\text{ex}} = 60$ ms (b).

заполнения при модулированном возбуждении, а при непрерывном возбуждении не превышает 400 К. Результаты, представленные на рис. 5, (a) для кристалла $\text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (0.2%), аналогичны данным, полученным в экспериментах с z -сканированием в кристалле $\text{LiYbF}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (0.2%), и соответствуют данным [1].

4. Заключение

Метод FIR позволяет измерять температуру внутри люминесцирующей области образцов и исследовать процессы нагрева, а также их влияния на спектроскопические свойства рассматриваемых материалов. В то же время, данный метод требует тщательного выбора спектральных линий люминесценции с монотонной зависимостью интенсивности от температуры, а также обязательной калибровки для достижения высокой степени точности измерений.

В данной работе метод FIR был применен для измерения температуры внутри кристаллов $\text{Tm}^{3+} : \text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4$ во время экспериментов по z -сканированию. Установлено, что изменение интенсивности люминесценции в образцах $\text{LiY}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_4 : \text{Tm}^{3+}$ (0.2%) происходит на фоне незначительно изменения температуры, и, следовательно, гипотеза о возникновении УСЛ при интенсивной лазерной накачке в данных кристаллах [1] является правомерной.

Список литературы

- [1] B.N. Kazakov, S.L. Korableva, V.V. Semashko, O.G. Goriev, A.R. Khadiev. *J. Lumin.* **187**, 410 (2017).
- [2] B.N. Kazakov, A.V. Mikheev, O.G. Goriev, S.L. Korableva, V.V. Semashko. *Opt. Spectrosc.* **121**, 523 (2016).
- [3] A.V. Mikheev, B.N. Kazakov. *JETP Lett.* **102**, 279 (2015).
- [4] B.N. Kazakov, V.V. Semashko, A.V. Lovchev, A.K. Naumov. *J. Phys. Conf. Ser.* **560**, 012003 (2014).

- [5] S. Baek, Y. Jeong, J. Nilsson, J.K. Sahu, B. Lee. *Opt. Fiber Technol.* **12**, 10 (2006).
- [6] W.N. Lutz, G.T. Gillies, S.W. Allison. *Ind. Heat.* **54**, 36 (1987).
- [7] Y.B. Yu, W.K. Chow. *J. Thermodyn.* **2009**, 1 (2009).
- [8] X. Wang, Q. Liu, Y. Bu, C.-S. Liu, T. Liu, X. Yan. *RSC Adv.* **5**, 86219 (2015).
- [9] B. Dong, B. Cao, Y. He, Z. Liu, Z. Li, Z. Feng. *Adv. Mater.* **24**, 1987 (2012).
- [10] G. Tessier, M. Bardoux, C. Boué, C. Filloy, D. Fournier. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 171112 (2007).
- [11] M. Dulick, G.E. Faulkner, N.J. Cockroft, D.C. Nguyen. *J. Lumin.* **48–49**, 517 (1991).
- [12] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.-H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland. *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).

Редактор Т.Н. Василевская