

07:09

Визуализация 1.908 μm излучения Tm:YLF-лазера керамикой на основе PbF_2 , легированной ионами Ho^{3+}

© А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев[¶],
И.Ю. Перунин, И.А. Гришин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

[¶] E-mail: budruev@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 марта 2016 г.

Исследована визуализация инфракрасного излучения Tm:YLF-лазера на длине волны 1908 nm в образцах керамики PbF_2 . В спектрах люминесценции образцов PbF_2 , легированных Ho^{3+} , наблюдались полосы в областях длин волн 490, 545 и 650 nm, с максимальной интенсивностью красной полосы (650 nm). Установлено, что при малой интенсивности лазерного излучения уровни $^5\text{I}_5$ и $^5\text{I}_6$ заселяются в основном за счет межзонного переноса энергии.

При настройке лазерных систем и работе с лазерами ближнего ИК спектрального диапазона в области $2\ \mu\text{m}$ удобно использовать визуализаторы, принцип действия которых основан на явлении антистоксовой люминесценции. Из редкоземельных элементов (РЗЭ) для этих целей лучше всего подходит ион Ho^{3+} , имеющий полосу поглощения из основного состояния на переходе $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ в диапазоне 1870–2150 nm [1–3].

Интенсивность ап-конверсии зависит от многих факторов, в значительной степени от выбора матрицы, в которую внедрен ион Ho^{3+} . Наиболее высокая эффективность кооперативных люминофоров, вследствие меньшей вероятности безызлучательной многофононной релаксации, достигается в матрицах на фторидной основе, имеющих малую величину энергии высокочастотных фононов. Так, энергия фононов PbF_2 , равная $h\nu_{\text{phon}} \approx 257\ \text{cm}^{-1}$, делает этот материал перспективной матрицей для осуществления эффективного преобразования 2-микронного ИК-излучения в видимый диапазон спектра [4–9].

Впервые о наблюдении сильной видимой люминесценции (длина волны 491 nm), возбуждаемой излучением на длине волны 2.051 μm во фторидном волокне, легированном ионами Ho^{3+} , сообщалось в работе [10].

Позже в работе [11] исследовался механизм возникновения антистоксовой люминесценции с уровней $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ (545 nm), $^5\text{F}_5$ (650 nm), $^5\text{I}_4$ (750 nm) ионов Ho^{3+} при возбуждении на длине волны 1.9 μm излучением $\text{Tm}:\text{YLF}$ -лазера в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$.

В стеклах, в состав которых входил дифторид свинца PbF_2 , легированных парой $\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ и $\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$, исследовалась антистоксова люминесценция при возбуждении излучением диодного лазера на длине волны 980 nm [12,13]. Спектральные характеристики люминесценции в области $\lambda = 2.8 \mu\text{m}$ на переходе $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ монокристаллов $\text{PbF}_2:\text{Ho}^{3+}$ исследовались в работе [9].

На эффективность ап-конверсии при многоступенчатых внутрицентровых переходах в ионах РЗЭ оказывает влияние величина вероятности нерезонансных переходов, происходящих как с поглощением возбуждающего излучения, так и вследствие механизма суммирования возбуждений при диполь-дипольном взаимодействии ионов [14].

Однако в работах, посвященных исследованию ап-конверсии, оценки величин вероятностей переходов, насколько нам известно, не проводились, за исключением работы [15], в которой были сделаны оценки сечений только нерезонансного поглощения возбуждающего излучения (длина волны $\lambda = 890 \text{ nm}$ и $\lambda = 970 \text{ nm}$) на переходах иона Ho^{3+} в кристалле YLF $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{F}_1$ и $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_5$.

Поэтому целью данной работы являлось выяснение основных каналов переноса энергии от ИК-источника излучения с преобразованием в видимый диапазон спектра в керамике $\text{PbF}_2:\text{Ho}^{3+}$ с выполнением количественных оценок вероятностей двух механизмов: многофононного стоксова и антистоксова возбуждения и межионного переноса энергии с участием фононов матрицы.

Состав керамики — твердый раствор фторидов свинца (II), гольмия. Для его получения исходные фториды свинца и фторид гольмия квалификации соответственно ЧДА и ОСЧ после тщательного перемешивания помещались в фарфоровый тигель с крышкой, который 30 min выдерживался в муфельной печи при температуре 850°C. После охлаждения кристаллический порошок тщательно перетирался, перемешивался и из него под давлением формовались таблетки для исследования

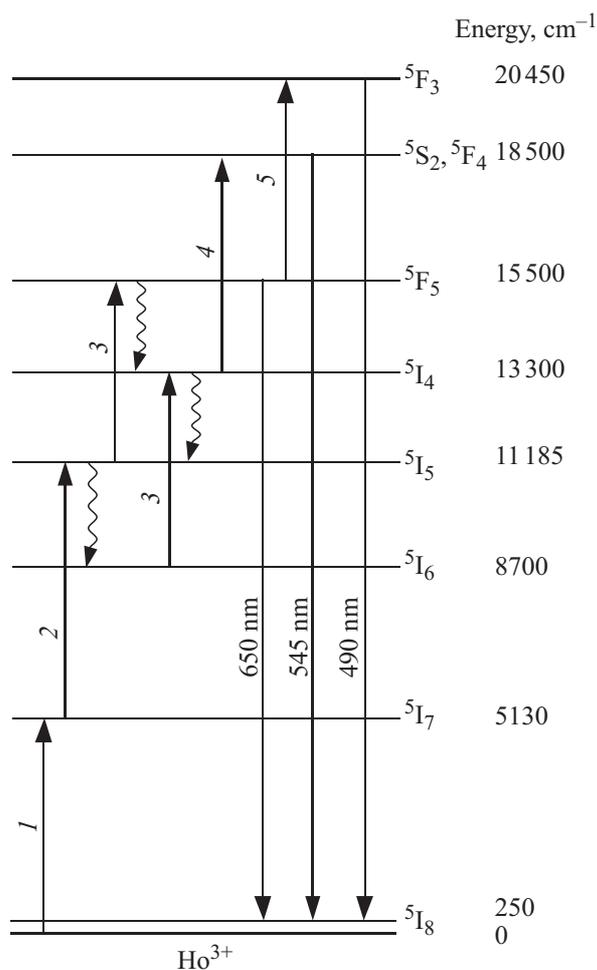


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней Ho³⁺ в матрице PbF₂.

люминесцентных свойств. Были приготовлены серии образцов керамики состава: PbF₂ : 1% Ho³⁺.

Спектры пропускания образцов 60TeO₂–40PbF₂ : Ho³⁺ (mol.%), полученные в видимом и ближнем ИК-диапазонах на спектрофотометре

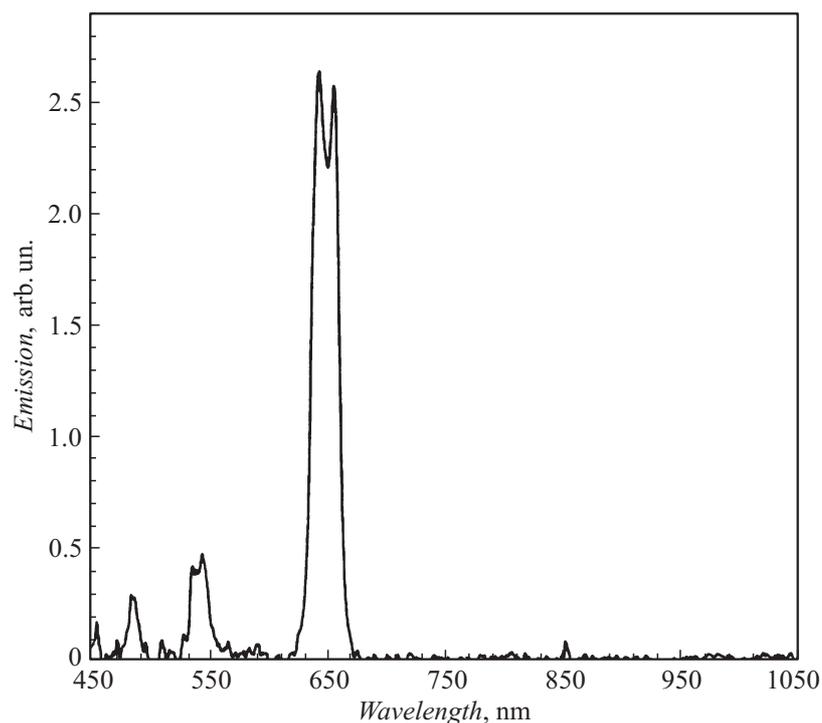


Рис. 2. Спектр антистоксовой люминесценции PbF₂:1%Ho³⁺.

СФ-56 и фурье-спектрометре Varian 660-IR, использовались для построения диаграммы энергетических уровней ионов Ho³⁺ в PbF₂.

Значения волновых чисел, приведенных на диаграмме энергетических уровней (рис. 1), соответствуют максимумам линий поглощения на переходах ионов Ho³⁺ из основного состояния ⁵I₈ на возбужденные энергетические уровни.

Возбуждение антистоксовой люминесценции образцов осуществлялось на длине волны $\lambda_{pump} = 1908$ nm излучением Tm³⁺:YLF-лазера с диодной накачкой, работающего в свободном режиме генерации.

В спектре люминесценции образцов состава PbF₂:1%Ho³⁺ наблюдались три полосы в областях длин волн $\lambda_1 = 490$ nm, $\lambda_2 = 545$ nm и

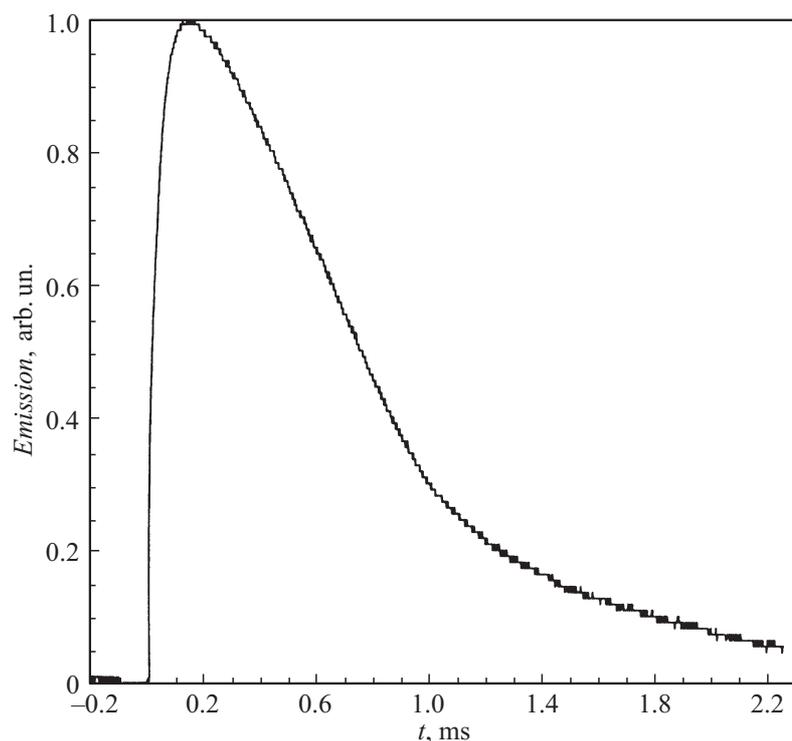


Рис. 3. Затухание антистоксовой люминесценции ($\lambda = 650$ nm) образца $\text{PbF}_2 : 1\% \text{Ho}^{3+}$.

$\lambda_3 = 650$ nm (рис. 2). Наибольшую интенсивность имела линия на длине волны $\lambda_3 = 650$ nm, соответствующая переходу $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ иона гольмия.

При измерении затухания антистоксовой люминесценции лазер работал в импульсно-периодическом режиме генерации. Длительность импульсов генерации $\Delta t \approx 100$ ns. Частота следования импульсов $f \leq 300$ Hz. Для увеличения отношения сигнал/шум при регистрации осциллограмм (осциллограф Tektronix TDS 2024) использовался режим накопления сигнала с последующим усреднением.

На осциллограмме после окончания импульса накачки наблюдался участок разгорания люминесценции на длине волны $\lambda = 650$ nm дли-

4* Письма в ЖТФ, 2016, том 42, вып. 21

тельностью $\Delta t \approx 150 \mu s$. Затем следовало уменьшение интенсивности люминесценции с постоянной $\tau \approx 0.725 ms$ (рис. 3).

В эксперименте определялась минимальная (пороговая) плотность мощности излучения Tm:YLF-лазера, при которой на образце визуально наблюдалось пятно антистоксовой люминесценции.

Возникновение антистоксовой люминесценции объясняется либо следствием последовательного (ступенчатого) поглощения фотонов возбуждающего излучения, либо результатом обмена энергией возбуждения между ионами [6].

Энергия кванта лазерного излучения $E_L \approx 5240 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_L = 1908 \text{ nm}$) совпадает с энергией перехода иона Ho^{3+} из основного состояния 5I_8 в первое возбужденное 5I_7 (сечение поглощения σ_{12} ($\lambda = 1908 \text{ nm}$) $\approx 0.24 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$). Поэтому уровень 5I_7 имеет наибольшую населенность из всех остальных возбужденных уровней.

Вторая ступень внутри центрального перехода иона Ho^{3+} может соответствовать переходам $2 \rightarrow 3$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_6$) или $2 \rightarrow 4$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_5$) (рис. 1). Оба перехода нерезонансные.

Значения вероятностей $W_S^{abs}(\Delta E)$ стоксова возбуждения, когда $\Delta E = E_L - (E_n - E_m)$ и $W_{a-S}^{abs}(\Delta E)$ антистоксова возбуждения [$\Delta E = (E_n - E_m) - E_L$] на переходе $m \rightarrow n$ можно найти согласно выражениям [16]

$$W_S^{abs}(\Delta E) = W^{abs}(0) \exp(-S_0) \exp(-\alpha_S \Delta E), \quad (1)$$

$$W_{a-S}^{abs}(\Delta E) = W^{abs}(0) \exp(-S_0) \exp(-(\alpha_S + 1/kT)\Delta E), \quad (2)$$

где $W^{abs}(0) = \frac{I \sigma_{m \rightarrow n}}{h\nu_L}$ — вероятность резонансного поглощения, являющаяся пределом $W^{abs}(\Delta E)$ при $\Delta E \rightarrow 0$; I — интенсивность возбуждающего излучения; $\sigma_{m \rightarrow n}$ — сечение поглощения; $h\nu_L$ — энергия кванта лазерного излучения; $\alpha_S = (\hbar\omega_{phon})^{-1} \{ \ln[\bar{N}/S_0(\bar{n} + 1)] - 1 \}$ — коэффициент, характеризующий матрицу; $g = S_0(2\bar{n} + 1)$ — константа электрон-фононного взаимодействия; $\bar{N} = \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{phon}}$ — число фононов, необходимое для перекрытия энергетического зазора ΔE ; $\bar{n} = [\exp(\frac{\hbar\omega_{phon}}{k_B T}) - 1]^{-1}$ — число заполнения фононных состояний при заданной температуре T .

Величины вероятностей $W^{tr}(\Delta E)$ межионного переноса энергии вследствие диполь-дипольного взаимодействия двух ионов Ho^{3+} , находящихся в состояниях 5I_7 с разбалансом ΔE , перекрываемым за счет испускания или поглощения \bar{N} фононов, можно оценить согласно

выражению [14]

$$W^{tr}(\Delta E) = W^{tr}(0) \exp(-\beta \Delta E) \left\{ \frac{(\bar{n} + 1)^{\bar{N}}}{\bar{n}^{\bar{N}}} \right\}, \quad (3)$$

где $W^{tr}(0)$ — вероятность межзонного взаимодействия при $\Delta E = 0$, $\beta_{tr} = \alpha_{nonrad} - (\hbar\omega_{phon})^{-1} \ln 2$ — константа переноса энергии, $\alpha_{nonrad} \approx 5 \cdot 10^{-2} \exp(-6.5 \cdot 10^{-3} \hbar\omega_{phon})$ — константа безызлучательной релаксации, выраженная через максимальную частоту фононов ω_{phon} . Верхний сомножитель в фигурных скобках соответствует испусканию фононов, нижний — поглощению.

Вероятность $W^{tr}(0) = P(0)N_2$ выражается через коэффициент переноса энергии $P(0) = 10^{-15} \frac{\lambda^6}{\tau^2}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) и объемную плотность населенности N_2 ионов Ho^{3+} на уровне 5I_7 ; λ — длина волны в мкм, соответствующая переходу ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$; τ — время жизни ионов Ho^{3+} в состоянии 5I_7 [14].

Точное значение величины N_2 можно найти из решения системы балансных уравнений для населенностей уровней, между которыми происходят переходы, приводящие к антистоксовой люминесценции. Для этого необходимо знать коэффициенты кооперирования и кросс-релаксации.

В дальнейшем планируется проведение дополнительных экспериментальных измерений кинетики люминесценции при возбуждении образцов на разных длинах волн, что является темой другой работы.

Однако можно сделать грубые оценки населенности N_2 уровня 5I_7 , учитывая то, что данный уровень имеет наибольшую заселенность по сравнению с остальными возбужденными состояниями при малой величине интенсивности лазерного излучения (вблизи порога визуализации). Поэтому можно ограничиться системой балансных уравнений для основного 5I_8 и первого возбужденного состояния, учитывая только излучательную релаксацию уровня 5I_7 , а именно спонтанное излучение с вероятностью $A_{2 \rightarrow 1}$.

Излучательное время жизни ионов Ho^{3+} на уровне 5I_7 , найденное из спектров поглощения, имело величину $\tau_{rad} = A_{21}^{-1} \approx 13$ мс. Коэффициент переноса энергии возбуждения $P(0) \approx 3 \cdot 10^{-16} \text{ s}^{-1} \cdot \text{cm}^3$.

Концентрация ионов Ho^{3+} в исследуемых образцах $N_0 \approx 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. При интенсивности возбуждающего излучения $I \approx 15 \text{ W/cm}^2$ ($P_{pump} = 1 \text{ W}$) вероятность резонансного поглощения

$W^{abs}(0) \approx 0.35 \text{ s}^{-1}$ и $N_2 \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Вероятность кооперирования $W^{tr}(0) \approx 3 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$.

Сечения поглощения из возбужденного состояния 5I_7 в состояния 5I_6 и 5I_5 можно считать одинаковыми и, согласно данным работы [9], равными $\sigma_{2 \rightarrow 3} = \sigma_{2 \rightarrow 4} \approx 10^{-20} \text{ cm}^2$. Тогда вероятность резонансного поглощения равна $W^{abs}(0) \approx 1.5 \text{ s}^{-1}$, а вероятности нерезонансного поглощения $W^{abs}(\Delta E)$ на переходах $^5I_7 \rightarrow ^5I_6$ и $^5I_7 \rightarrow ^5I_5$ соответственно равны $7.0 \cdot 10^{-12}$ и $4.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Вероятности этих же переходов, но происходящих с кооперированием энергии возбуждения $W^{tr}(\Delta E)$, соответственно равны 0.07 и 0.8 s^{-1} .

Временная зависимость затухания антистоксовой люминесценции (рис. 3) также свидетельствует о преобладании механизма кооперирования энергии возбуждения при заселении уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} .

В итоге можно сделать вывод о том, что при малой интенсивности лазерного излучения ($I \approx 15 \text{ W/cm}^2$) уровни 5I_5 и 5I_6 заселяются в основном за счет межионного переноса энергии (кооперирования). Проводя аналогичные оценки, можно сказать, что и на третьей ступени заселения уровня 5F_5 наибольшую вероятность имеет процесс кооперирования ионов Ho^{3+} , находящихся в 5I_7 и 5I_5 состояниях.

Список литературы

- [1] Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975.
- [2] Tanimura K., Shin M.D., Sibley W.A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 2429.
- [3] Wetenkamp L., West G.F., Többen H. // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 140. P. 35.
- [4] Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 172. P. 22.
- [5] Axe J.D., Gaglianella J.W., Scardefield J.E. // Phys. Rev. 1965. V. 139. P. 12111215.
- [6] Kessler J.R., Monberg E., Nicol M. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 5057.
- [7] Gan F. // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 184. P. 9.
- [8] Баженев А.В., Смирнова И.С., Фурсова Т.Н. и др. // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 40.
- [9] Zhang P., Yin J., Zhang B. et al. // Opt. Lett. 2014. V. 39. P. 3942.
- [10] Guhur A., Jackson S.D. // Opt. Express. 2010. V. 18(19). P. 20164.
- [11] Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P. // Quant. Electron. 2014. V. 44(6). P. 602.
- [12] Xu W., Gao X., Zheng L. et al. // Opt. Express. 2012. V. 20. P. 18127.
- [13] Yang F., Liu C., Wei D. et al. // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1040.
- [14] Казарин А.К., Тимофеев Ю.П., Фок М.В. // Тр. ФИАН. 1986. V. 175. P. 1.
- [15] Wnuk A., Kaczkan M., Frukacz Z. et al. // J. Alloy. Comp. 2002. V. 341. P. 353.
- [16] Auzel F. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 2809.