

06:09

**Спектральные свойства и антистоксовая люминесценция керамики и стекла  $\text{TeO}_2\text{—BaF}_2 : \text{Ho}^{3+}, \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  при возбуждении излучением  $1.9 \mu\text{m}$   $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$ -лазера**

© А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев<sup>†</sup>, И.Ю. Перунин, О.В. Крашенинникова, И.А. Гришин

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

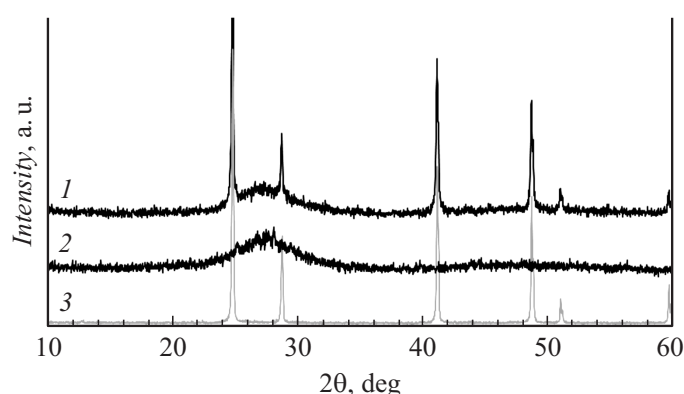
<sup>†</sup> E-mail: budruev@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 марта 2017 г.

Показано преобразование ИК-излучения лазера  $\text{Tm} : \text{LiYF}_4$  с длиной волны  $1908 \text{ nm}$  в видимый свет с максимумом  $650 \text{ nm}$  керамикой состава  $(100 - x)\text{TeO}_2 - x\text{BaF}_2 - 1 \text{ wt}\% \text{HoF}_3 - y\text{YbF}_3$ , где  $x = 20, 30, 40 \text{ mol}\%$ ,  $y = 0$  или  $0.5 \text{ wt}\%$ . На образцах  $60\text{TeO}_2 - 40\text{BaF}_2 - 1 \text{ wt}\% \text{HoF}_3 - 0.5 \text{ wt}\% \text{YbF}_3$  наблюдалась антистоксовая люминесценция при пороговой плотности мощности излучения  $1.0 - 1.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2017.14.44829.16771

Выбор материала для преобразования ИК-излучения с длиной волны  $1.9 \mu\text{m}$  в видимый свет обусловлен наличием явления кооперирования ионов гольмия во фторидной керамике с малой величиной энергии высокочастотных фононов [1–4]. Этим параметрам соответствует фторид бария, энергия высокочастотных фононов которого имеет величину порядка  $h\nu_{phon} \approx 225 \text{ cm}^{-1}$  [5]. Ионы гольмия в структуре флюорита и пространственной группе  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  занимают позиции тетрагональной и тригональной симметрии, что благоприятствует апконверсии. Мы положили, что при охлаждении расплава  $\text{TeO}_2\text{—BaF}_2$  с высокой концентрацией фторида бария и добавкой фторида гольмия будет образовываться поликристаллическая фаза флюоритового типа  $\text{BaF}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ . Разработка методики получения такого материала и исследование его люминесцентных свойств являлись целью данной работы.



**Рис. 1.** Рентгенограммы керамики (1) состава  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-1\text{ wt}\% \text{HoF}_3$ , стекла (2) состава  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-4\text{ wt}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$  и эталонного образца  $\text{BaF}_2$  (3).

В синтезе использовали фториды бария, гольмия, иттербия и оксид теллура квалификации ОСЧ. Состав шихты соответствовал общей формуле  $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{BaF}_2+1\text{ wt}\% \text{HoF}_3+y\text{YbF}_3$ , где  $y=0$  или  $0.5\text{ wt}\%$ , а  $x=20, 30, 40\text{ mol}\%$ . Компоненты перетирались и выдерживались в керамической кювете при  $700-750^\circ\text{C}$   $10-15\text{ min}$  до расплавления. Медленное охлаждение расплава приводило к образованию кристаллической керамики, а быстрое — к образованию непрозрачной стеклокерамики.

Для получения стекла при охлаждении расплава  $\text{TeO}_2-\text{BaF}_2:\text{Ho}^{3+}$  гольмий вводился в шихту в виде оксида, так как оксиды редкоземельных элементов повышают устойчивость теллуридных стекол к кристаллизации [6].

Фазовую индивидуальность полученных образцов контролировали методом рентгенографии. Съемка рентгенограмм при комнатной температуре проводилась на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu ( $\text{CuK}_1$ -излучение, геометрия съемки на отражение) с шагом сканирования  $0.02^\circ$  в интервале удвоенного угла  $10-60^\circ$ . Рентгеновский анализ (рис. 1) выявил различие в структуре кристаллической керамики и полученного стекла. Первая (рис. 1, кривая 1)

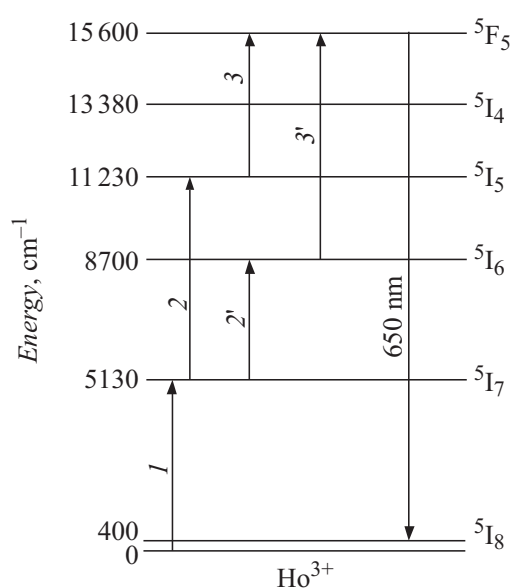
представляла собой твердый раствор со структурой флюорита, с полным совпадением отражений с эталонным образцом  $\text{BaF}_2$  (рис. 1, кривая 3). Структура второго образца была аморфной (рис. 1, кривая 2).

Спектры пропускания стекла в видимом и ближнем ИК-диапазонах, полученные на спектрофотометрах СФ-56, Shimadzu UV-3600 и Varian 660-IR, использовались для построения диаграммы энергетических уровней ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в  $\text{BaF}_2$ . Спектры отражения керамики составов  $60\text{TeO}_2-40\text{BaF}_2-1\text{ wt\% HoF}_3$ ,  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-1\text{ wt\% HoF}_3$ ,  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-1\text{ wt\% HoF}_3-0.5\text{ wt\% YbF}_3$  в видимом диапазоне спектра измерялись на спектрофотометре СФ-14.

Полосы поглощения переходов из основного состояния  $^5\text{I}_8$  ионов гольмия на возбужденные уровни  $^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{I}_5$ ,  $^5\text{I}_4$ ,  $^5\text{F}_5$ ,  $^5\text{S}_2$ ,  $^5\text{F}_4$  в стеклах, вследствие сильного неоднородного уширения, были гладкие, с двумя максимумами интенсивности. Спектры отражения керамик имели сложную структуру полос, зависящую от состава керамики и температуры синтеза. Форма полос обусловлена перераспределением интенсивностей переходов между энергетическими состояниями штарковских подуровней. При этом длины волн, середин полос во всех образцах имели постоянное значение, что позволило, с учетом точности измерений спектров поглощения  $\delta\lambda \pm 1\text{ nm}$ , построить диаграмму энергетических уровней ионов гольмия в исследуемых образцах (рис. 2).

Коротковолновая полоса поглощения перехода  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_7$  ионов гольмия в образцах  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2$  имела ширину по уровню 0.5 от максимального значения, равную  $\Delta\tilde{\nu}_{0.5} \approx 145\text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ). Общая ширина полосы, определяющая спектральный диапазон ИК-излучения, возможного для преобразования в видимый диапазон спектра, равнялась  $\Delta\tilde{\nu}_{0.5} \approx 300\text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ). Спектр поглощения по уровню 0.1 заключен в спектральном диапазоне 1855–2095 nm. Наибольшая величина сечения поглощения, соответствующая длине волны 1950 nm —  $\sigma(\lambda = 1950\text{ nm}) \approx 0.2 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2$ . На длине волны излучения  $\text{Tm}:\text{LiYF}_4$  ( $\text{Tm}:\text{YLF}$ ) лазера  $\sigma(\lambda = 1908\text{ nm}) \approx 0.1 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2$ .

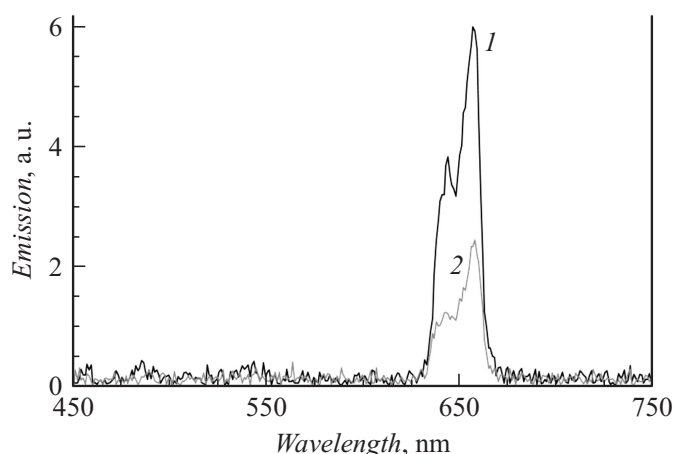
В спектре антистоксовой люминесценции, как и в спектрах отражения, наблюдалась только красная полоса при 650 nm, соответствующая переходу  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$  с расщеплением полосы на величину порядка  $\Delta\tilde{\nu} \approx 400\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3).



**Рис. 2.** Диаграмма энергетических уровней  $\text{Ho}^{3+}$  в стекле  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-4\text{wt}\% \text{Ho}_2\text{O}_3$ .

В эксперименте определялась минимальная (пороговая) плотность мощности излучения лазера  $\text{Tm}:\text{YLF}$ , при которой на образце визуально наблюдалось пятно антистоксовой люминесценции. Для основ  $60\text{TeO}_2-40\text{BaF}_2$  антистоксовая люминесценция наблюдалась при интенсивности возбуждающего излучения начиная с  $I_{\min} \approx (0.50-0.65) \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Для основ  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2$  величина пороговой интенсивности возрастала до  $I_{\min} \approx 1.5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . При дополнительном легировании ионами  $\text{Yb}^{3+}$  (0.5 wt%) интенсивность люминесценции красной полосы увеличивалась, а величина пороговой плотности мощности снижалась до  $I_{\min} \approx 1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Как было показано [2-4], заселение уровня  ${}^5\text{F}_5$  осуществляется главным образом за счет кооперирования энергии ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , находящихся в состояниях  ${}^5\text{I}_7$ ,  ${}^5\text{I}_6$  и  ${}^5\text{I}_5$ . Возможны по крайней мере два пути заселения уровня  ${}^5\text{F}_5$ . Первый — при взаимодействии двух ионов, находящихся в состояниях  ${}^5\text{I}_6$ , переходы:  $({}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8) ({}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{F}_5)$ . При



**Рис. 3.** Спектр антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Образцы:  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-1\text{ wt}\% \text{HoF}_3-0.5\text{ wt}\% \text{YbF}_3$  (1) и  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2-1\text{ wt}\% \text{HoF}_3$  (2).

этом избыток энергии возбуждения, переходящий в колебания кристаллической решетки, составляет величину  $\Delta E \approx 1800\text{ cm}^{-1}$ . Второй — при взаимодействии двух ионов, находящихся в состояниях  ${}^5\text{I}_7$  и  ${}^5\text{I}_5$ , например ( ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ) ( ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{F}_5$ ).

Отсутствие в спектрах антистоксовой люминесценции зеленой полосы в области  $545\text{ nm}$  можно объяснить малой величиной населенности уровня  ${}^5\text{I}_4$  вследствие большой вероятности внутри центральной релаксации порядка  $W_{NR} \approx 10^5\text{ s}^{-1}$  (величина энергетического зазора  $\Delta E = E({}^5\text{I}_4) - E({}^5\text{I}_5) \approx 2150\text{ cm}^{-1}$ ), присущей матрицам, содержащим  $\text{TeO}_2$  [7–9]. Энергия высокочастотного фонона в образцах  $60\text{TeO}_2-40\text{BaF}_2$  имела величину  $h\nu_{ph.\text{max}} \approx 685\text{ cm}^{-1}$ . С другой стороны, большая энергия фонона обеспечивала большую величину вероятности  $W^{tr}(\Delta E)$  межионного переноса энергии вследствие диполь-дипольного взаимодействия двух ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , находящихся в состояниях  ${}^5\text{I}_6$  с разбалансом  $\Delta E$ , перекрываемым за счет испускания фононов.

Проведенные сравнительные оценки показали, что вероятность заселения уровня  ${}^5\text{F}_5$  по первому пути для матрицы  $80\text{TeO}_2-20\text{BaF}_2$

на несколько порядков превышает вероятность заселения для матрицы  $\text{BiF}_3$  ( $h\nu_{ph. \max} \approx 257 \text{ cm}^{-1}$ ). Оценки  $W^{tr}(\Delta E)$  проводились согласно методике, изложенной в работах [2,10].

Увеличение интенсивности люминесценции в образцах с дополнительным легированием  $\text{Yb}^{3+}$  можно объяснить увеличением населенности состояния  $^5\text{I}_6$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Сначала происходит перенос энергии от ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , находящихся в состоянии  $^5\text{I}_5$  к ионам  $\text{Yb}^{3+}$ . Затем ионы  $\text{Yb}^{3+}$ , находящиеся в состоянии  $^2\text{F}_{5/2}$ , возвращают энергию ионам  $\text{Ho}^{3+}$ , соответствующие переходы в ионах  $\text{Yb}^{3+}$ : ( $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ) и в ионах  $\text{Ho}^{3+}$ : ( $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_6$ ).

Таким образом, использование основы  $\text{TeO}_2\text{--BaF}_2$  позволило получить керамику, преобразующую излучение лазера  $\text{Tm}:\text{YLF}$  в люминесценцию только в области 650 nm. Дополнительное легирование керамики  $\text{Yb}^{3+}$  (0.5 wt%) приводило к уменьшению пороговой плотности мощности с  $I_{\min} \approx 1.5$  до  $\approx 1.0 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Показано, что антистоксовая люминесценция наблюдается только в кристаллической фазе  $\text{BaF}_2$ . Предлагаемый материал не имеет аналогов и может быть использован как визуализатор двухмикронного излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ННГУ, проект № 4.5706.2017/БЧ.

## Список литературы

- [1] Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P. // Quant. Electron. 2014. V. 44 (6). P. 602.
- [2] Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V. et al. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42 (11). P. 1083. [Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 21. С. 47.]
- [3] Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Grishin I.A. // Opt. Spectr. 2016. V. 120 (6). P. 902. [Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 120. В. 6. С. 963.]
- [4] Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Grishin I.A. // Inorg. Mater. 2016. V. 3 (52). P. 309. [Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52 (3). С. 352.]
- [5] Gan F. // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 184. P. 9.
- [6] Wang J.S., Vogel E.M., Snitzer E. // Opt. Mater. 1994. V. 3 (3). P. 187.

- [7] *Layne C.B., Lowdermilk W.H., Weber M.J.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 16 (1). P. 10.
- [8] *Yeh D.C., Sibley W.A.* // J. Appl. Phys. 1987. V. 62 (1). P. 266.
- [9] *Wetenkamp L., West G.F., Tobben H.* // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 140. P. 35.
- [10] *Auzel F.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 2809.