

02

## Антистоксовая люминесценция в керамике $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении на длине волны $1.93 \mu\text{m}$

© А.П. Савикин, И.Ю. Перунин, С.В. Курашкин, А.В. Будруев, И.А. Гришин

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия  
e-mail: budruev@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2017 г.

Показано преобразование ИК излучения Тm:YAP-лазера с длиной волны 1930 нм в видимый свет керамикой состава  $\text{LiY}_{(1-x-y)}\text{Ho}_x\text{Yb}_y$ , где  $x = 1-5 \text{ mol.}\%$  и  $y = 0-15 \text{ mol.}\%$ . Показано, что величина пороговой плотности мощности визуализации ИК излучения снижается при увеличении концентрации ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , а дополнительное легирование образцов керамики ионами  $\text{Yb}^{3+}$  изменяет спектр антистоксовой люминесценции. Величина пороговой плотности мощности визуализации излучения Тm:YAP-лазера при увеличении содержания ионов гольмия снижалась и в образцах состава  $\text{LiYF}_4:5\%\text{Ho}^{3+}-15\%\text{Yb}^{3+}$  составляла  $I_{\text{thr}} \approx 0.8 \text{ W cm}^{-2}$ .

DOI: 10.21883/OS.2018.03.45650.229-17

### Введение

Фторидные кристаллы являются перспективными матрицами для получения ап-конверсии на редкоземельных ионах (Er, Tm, Ho и др.) благодаря их малой энергии фононов, а в случае  $\text{LiYF}_4$  и возможности изоморфного замещения иттрия на лантаноиды.

Вследствие большого времени жизни верхних возбужденных уровней ионов и сечения излучения матрица  $\text{LiYF}_4$ , допированная ионами редкоземельных элементов, является превосходным лазерным материалом [1,2]. Особый интерес вызывают исследования спектроскопических свойств кристаллов  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}$  в спектральной области  $1.5 \mu\text{m}$  и их генерационных характеристик в условиях резонансной лазерной накачки на длине волны  $1522 \text{ nm}$  [3]. Малая величина вероятности безызлучательной внутрицентральной релаксации вследствие малой величины энергии высокочастотных фононов  $h\nu_{\text{phon}} \approx 500 \text{ cm}^{-1}$  (сравнительно с оксидами) позволяет использовать матрицу  $\text{LiYF}_4$  в визуализаторах излучения ближнего ИК диапазона спектра.

Так, в работе [4] зеленая ( $550 \text{ nm}$ ) полоса антистоксовой люминесценции возбуждалась излучением Ti-сапфирового лазера в спектральных областях  $720-770$ ,  $880-920$  и  $960-990 \text{ nm}$ .

Антистоксовая люминесценция ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в матрице  $\text{LiYF}_4$  исследовалась в работе [5]. Под действием возбуждающего излучения ( $\lambda = 1100 \text{ nm}$ ) возникала люминесценция на длине волны  $650 \text{ nm}$  на переходе  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ , что использовалось для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов.

В работе [6] были продолжены исследования ап-конверсии, но уже на монокристалле  $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$  при возбуждении на длине волны  $\lambda = 935 \text{ nm}$ . В спектре люминесценции наблюдались два перехода  $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$  ( $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) и  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  ( $\lambda = 650 \text{ nm}$ ) с преобладанием красной полосы.

Широкая полоса поглощения ионов  $\text{Ho}^{3+}$  из основного состояния на переходе  $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$  позволяет осуществить возбуждение люминесценции видимого диапазона спектра излучением в области  $1870-2150 \text{ nm}$  [7,8].

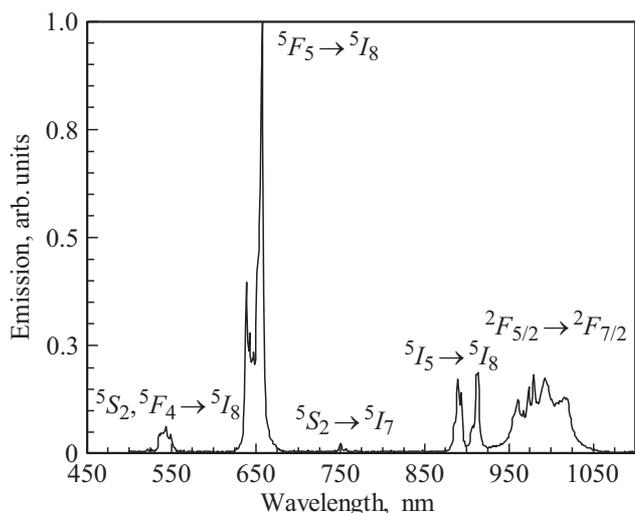
Визуализация 2-микронного лазерного излучения необходима для многих областей медицины, где используются 2-микронные лазеры. К настоящему времени разработаны визуализаторы на основе низкофононных фторидов, таких как  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ , легированных гольмием [9,10]. Ранее керамика  $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  использовалась для преобразования 1-микронного лазерного излучения в видимый свет [11].

В настоящей работе исследовалось преобразование излучения YAP:Tm<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны 1930 нм керамикой  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ . Присутствие в материале керамики ионов  $\text{Yb}^{3+}$  позволяет регистрировать лазерное излучение с длиной волны в области  $980 \text{ nm}$ . Как было показано в работе [8], ионы  $\text{Yb}^{3+}$  могут играть роль не только донорного элемента, но и участвовать в кооперативном процессе перевода ионов  $\text{Ho}^{3+}$  на верхние возбужденные уровни.

Целью настоящей работы являлось создание эффективного и доступного керамического визуализатора 2-микронного лазерного излучения на основе керамики  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ .

### Экспериментальная часть

Керамические образцы в виде таблеток состава  $\text{LiY}_{(1-x-y)}\text{Ho}_x\text{Yb}_y$ , где  $x = 1-5 \text{ mol.}\%$  и  $y = 0-15 \text{ mol.}\%$  получали из шихты, содержащей LiF,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{HoF}_3$  и  $\text{YbF}_3$ . Фторид лития имел квалификацию ЧДА, остальные фториды — квалификацию ОСЧ. Компоненты перетирали и прессовали таблетки под давлением 30 МПа. Полученные таблетки прокачивали в течение 1 h в муфельной печи при температуре  $700-750^\circ\text{C}$ .



**Рис. 1.** Спектр антистоксовой люминесценции керамики  $\text{LiYF}_4:5\%\text{Ho}^{3+} - 0.5\%\text{Yb}^{3+}$ .

В качестве источника возбуждения антистоксовой люминесценции использовался  $\text{Tm}:\text{YAP}$ -лазер с диодной накачкой, работающий в режиме свободной генерации на длине волны 1930 nm. Схема экспериментальной установки аналогична схеме, рассмотренной в работе [12].

## Результаты и обсуждение

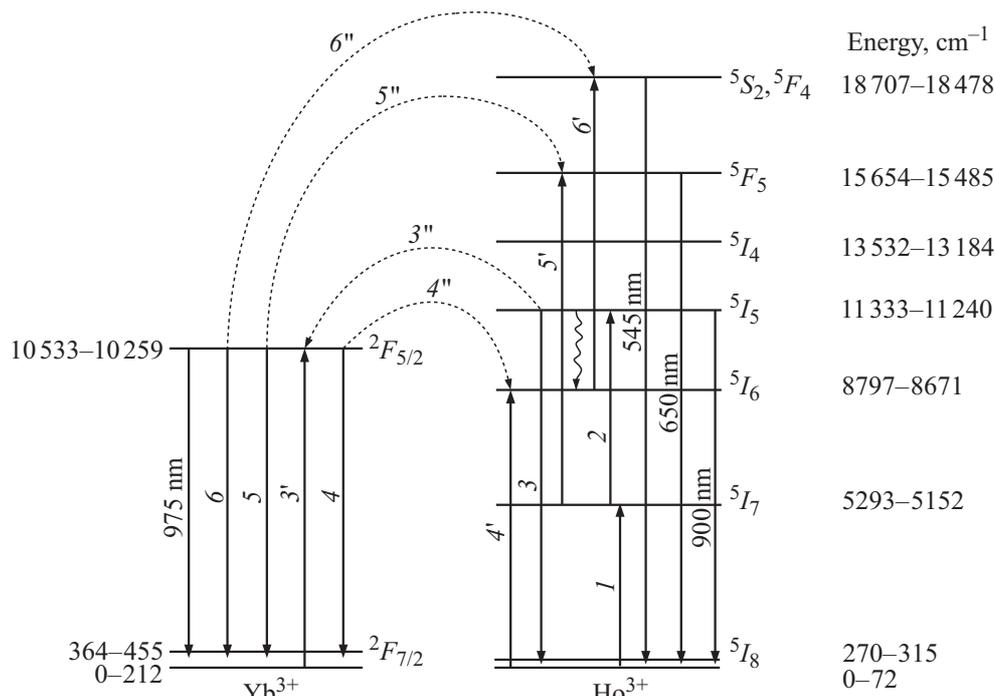
Для построения диаграммы энергетических уровней иона  $\text{Ho}^{3+}$  использовались значения волновых чисел электронных уровней с учетом штарковского расщепле-

ния, взятые из [13]. Величины штарковских подуровней состояний  $^2F_{7/2}$ ,  $^2F_{5/2}$  ионов  $\text{Yb}^{3+}$  в  $\text{LiYF}_4$  взяты из работы [14].

В спектрах антистоксовой люминесценции образцов состава  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$  наиболее интенсивное излучение в области длины волны 650 nm соответствовало переходам  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ . Также наблюдались полосы, соответствующие переходам:  $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ ,  $^5S_2$ ,  $^5F_4 \rightarrow ^5I_8$  и  $^5I_4 \rightarrow ^5I_8$ , которые перечислены в порядке убывания интенсивности (рис. 1). Структура спектральных полос люминесценции (переходы  $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$  и  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ) хорошо объясняется переходами на штарковские подуровни основного состояния  $^5I_8$ , которые сформированы в две группы 0–72 и 270–315  $\text{cm}^{-1}$ . Наибольшую интенсивность имеют пики, соответствующие переходам с нижних штарковских подуровней состояний  $^5I_5$ ,  $^5F_5$  на верхний штарковский подуровень основного состояния.

В образцах  $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$  содержание ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с концентрацией  $N_{\text{Yb}} < 0.1\%$  приводит к появлению люминесценции, соответствующей переходам ионов  $\text{Yb}^{3+}$  с уровня  $^2F_{5/2}$  на нижние подуровни основного состояния  $^2F_{7/2}$ . При увеличении содержания ионов иттербия ( $N_{\text{Yb}} \geq 0.5\%$ ) возникает излучение и на переходах на верхние подуровни основного состояния (рис. 1).

В образцах керамики  $\text{LiYF}_4:5\%\text{Ho}^{3+}-15\%\text{Yb}^{3+}$  интенсивность люминесценции иттербия заметно возрастает. Вместе с этим исчезает полоса, соответствующая переходу  $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$  ионов гольмия, и увеличиваются интенсивности люминесценции красной и зеленой полос. Снижение интенсивности люминесценции в области длины волны 900 nm (при увеличении содержания



**Рис. 2.** Диаграмма энергетических уровней ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в матрице  $\text{LiYF}_4$ .

ионов иттербия) является следствием роста вероятности нерезонансного переноса энергии (с участием фоонов матрицы) от ионов  $\text{Ho}^{3+} (^5I_5)$  к ионам  $\text{Yb}^{3+} (^2F_{5/2})$ . Ионы гольмия выполняют в данном процессе функцию доноров (переходы 3, 3', 3'', рис. 2). Часть ионов иттербия, находящихся в возбужденном состоянии  $^2F_{5/2}$ , возвращает полученную энергию при переходах  $(^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}) - (^5I_7 \rightarrow ^5F_5)$ ,  $(^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}) - (^5I_6 \rightarrow ^5F_4)$  (переходы 5, 5', 5'' и 6, 6', 6'', рис. 2). Вероятность первого процесса, а именно заселения уровня  $^5F_5$  можно считать резонансным, поскольку величина суммарной энергии  $E(^2F_{5/2}) + E(^5I_7)$ , получаемой ионами гольмия, приблизительно равна энергии электронного состояния  $^5F_5$ . Однако кросс-релаксационный распад этого состояния, происходящий с участием ионов иттербия, имеет такую же вероятность. Заселение верхнего штарковского подуровня состояния  $^5F_4$  происходит с избытком передаваемой энергии, минимальная величина которого, равная  $\Delta E_{\min} \approx 220 \text{ cm}^{-1}$ , не превышает энергии фоона матрицы.

Величина энергии, отдаваемая ионами гольмия при обратном кросс-релаксационном распаде состояния  $^5S_2$ , примерно на  $\Delta E \approx 580 \text{ cm}^{-1}$  меньше энергии, необходимой для перехода  $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$  иона иттербия. Поэтому возбуждение зеленой полосы антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$  при межионном взаимодействии с участием ионов  $\text{Yb}^{3+}$  преобладало над возбуждением красной полосы люминесценции. Действительно, в образцах керамики  $\text{LiYF}_4:5\%\text{Ho}^{3+}-15\%\text{Yb}^{3+}$  интенсивность зеленой полосы антистоксовой люминесценции увеличивалась примерно в 6 раз, и цвет свечения изменялся с красного на зеленый.

Наличие интенсивной полосы люминесценции ионов иттербия в спектральной области  $\lambda \approx 1000 \text{ nm}$  свидетельствует о том, что перенос энергии от ионов иттербия к ионам гольмия не слишком уменьшает населенность уровня  $^2F_{5/2}$ . Величина пороговой плотности мощности визуализации излучения  $\text{Tm}:\text{YAP}$ -лазера при увеличении содержания ионов гольмия снижалась и в образцах состава  $\text{LiYF}_4:5\%\text{Ho}^{3+}-15\%\text{Yb}^{3+}$  составляла  $I_{\text{thr}} \approx 0.8 \text{ W cm}^{-2}$ .

## Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований зарегистрировано преобразование излучения  $\text{Tm}:\text{YAP}$ -лазера с длиной волны  $\lambda = 1930 \text{ nm}$  в видимый диапазон спектра в образцах керамики  $\text{LiYF}_4$ , легированной ионами  $\text{Ho}^{3+}$ . Показано, что величина пороговой плотности мощности визуализации ИК излучения снижается при увеличении концентрации ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , а дополнительное легирование образцов керамики ионами  $\text{Yb}^{3+}$  изменяет спектр антистоксовой люминесценции.

## Список литературы

- [1] Heine F., Heumann E., Danger T., Schweizer T., Huber G., Chai B. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 65. N 4. P. 383–384. doi: 10.1063/1.112335
- [2] Metz P. W., Reichert F., Moglia F., Müller S., Marzahl D. T., Kränkel C., Huber G. // Opt. Lett. 2014. V. 39. N 11. P. 3193–3196. doi: 10.1364/ol.39.003193
- [3] Горбаченя К.Н., Курильчик С.В., Кисель В.Э., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В., Низамутдинов А.С., Кораблева С.Л., Семашко В.В. // Квант. электрон. 2016. Т. 46. № 2. С. 95–99; [Gorbachenya K.N., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Yasukevich A.S., Kuleshov N.V., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. // Quant. Electron. 2016. V. 46. N 2. P. 95–99. doi:10.1070/qel15974]
- [4] Wnuk A., Kaczkan M., Frukacs Z., Pracka I., Chadeyron G., Joubert M.F., Malinowski M. // J. All. and Comp. 2002. N 341. P. 353–357.
- [5] Martín-Rodríguez R., Meijerink A. // J. Luminesc. 2014. V. 147. P. 147–154.
- [6] Казаков Б.Н., Михеев А.В., Гориев О.Г., Кораблева С.Л., Семашко В.В. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 4. С. 574–585. doi: 10.7868/S0030403416100111 [Kazakov B.N., Mikheev A.V., Goriev O.G., Korableva S.L., Semashko V.V. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. N 4. P. 523–533. doi: 10.1134/s0030400x1610009x]
- [7] Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluorine Chem. 2015. V. 172. P. 22–50. doi: 10.1016/j.jfluchem.2015.01.009
- [8] Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // Опт. и спектр. 2016. Т. 120. № 6. С. 963–970. doi: 10.7868/S0030403416060192 [Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Grishin I.A. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 120. N 6. P. 902–908. doi: 10.1134/S0030400X16060199]
- [9] Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Перунин И.Ю., Гришин И.А. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 21. С. 47–54. doi: 10.21883/pjtf.2016.21.43840.16262 [Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Perunin I.Yu., Grishin I.A. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. N 11. P. 1083–1086. doi: 10.21883/pjtf.2016.21.43840.16262]
- [10] Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 283–286; Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Grishin I.A. // Rus. J. Appl. Chemistry. 2016. V. 89. N 2. P. 337–340. doi: 10.1134/S1070427216020270
- [11] Chen X., Xu W., Song H., Chen C., Xia H., Zhu Y., Zhou D., Cui S., Dai Q., Zhang J. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. N 14. P. 9071–9079. doi: 10.1021/acsami.5b12528
- [12] Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 352–355. doi: 10.7868/S0002337X16030131; Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Grishin I.A. // Inorg. Mater. 2016. V. 3. N 52. P. 309–312. doi: 10.7868/S0002337X16030131
- [13] Каминский А.А., Антупенко Б.М. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. С. 270.
- [14] Miller J.E., Sharp E.J. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 11. P. 4718–4722. doi: 10.1021/acsami.5b12528