

02

## Исследование антистоксовой люминесценции керамики ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> при возбуждении на длине волны 1908 nm

© А.П. Савикин, И.Ю. Перунин, С.В. Курашкин, А.В. Будруев<sup>¶</sup>, И.А. ГришинНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
603950 Нижний Новгород, Россия<sup>¶</sup> e-mail: budruev@gmail.com

Поступила в редакцию 01.02.2018 г.

В окончательной редакции 23.06.2018 г.

Исследована визуализация ИК излучения Tm:YLF-лазера на длине волны 1908 nm в образцах керамики  $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-3\text{LaF}_3-1\text{HoF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$  (mol%). В спектрах люминесценции легированных Ho<sup>3+</sup> ZBLAN-керамик наблюдались полосы в областях длин волн 540, 650 и 900 nm, соответствующих переходам  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ,  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ,  $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$  с максимальной интенсивностью красной полосы (650 nm). Заселение верхних уровней этих переходов может быть объяснено с помощью механизма каскадного возбуждения. На основе системы балансных уравнений для населенностей энергетических состояний ионов Ho<sup>3+</sup> создана модель визуализатора. Сделаны численные оценки распределения населенностей в зависимости от интенсивности возбуждения. Полученные временные зависимости населенностей состояний  $^5S_2$  и  $^5F_5$  коррелируют с экспериментальными зависимостями изменения интенсивности люминесценции на переходах  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$  и  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  при импульсном возбуждении. Пороговая плотность мощности излучения Tm:YLF-лазера, при которой на керамическом образце наблюдалось свечение, составила  $\sim 2 \text{ W/cm}^2$ .

DOI: 10.21883/OS.2018.10.46696.30-18

### Введение

В последнее время вышел ряд публикаций, посвященных использованию керамик, легированных ионами гольмия Ho<sup>3+</sup> для преобразования ИК излучения в области  $2 \mu\text{m}$  в видимый диапазон спектра, основанного на явлении ап-конверсии [1–5].

Необходимость визуализации излучения в данной области возникла в связи с расширением использования лазеров ближнего ИК диапазона в медицине и экологии [6–9].

Известно, что наиболее высокой интенсивностью преобразования ИК излучения в видимый спектр обладают люминофоры на фторидной основе, имеющие малую величину высокочастотных фононов. К таким средам относятся фторцирконатные стекла состава ZBLAN с энергией высокочастотных фононов  $h\nu_{\text{phon}} \approx 575 \text{ cm}^{-1}$ , которые являются хорошей средой для изготовления ап-конверсионных волоконных лазеров [10,11].

Кроме того, термический отжиг стекол часто ведет к существенному усилению люминесценции за счет образования кристаллической фазы [12–14]. Так, во фторцирконатных стеклах ZBLAN может образовываться кристаллическая фаза  $\beta\text{-BaZrF}_6$  [15] или  $\text{BaCl}_2$  в стеклах ZBLAN-BaCl<sub>2</sub> [16].

Эффективность антистоксовой люминесценции зависит от вероятности нерезонансных переходов, происходящих как с поглощением возбуждающего излучения, так и при суммировании возбуждений при диполь-дипольном взаимодействии ионов [17,18].

В работах, посвященных исследованию ап-конверсии в ионах Ho<sup>3+</sup> при  $2 \mu\text{m}$  возбуждении, насколько нам известно, не проводилось численного моделирования

механизмов переноса энергии. В связи с этим целями данной работы являлись исследование процессов возникновения антистоксовой люминесценции в керамике ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> при возбуждении излучением Tm:YLF-лазера на длине волны 1908 nm, а также проведение количественных оценок зависимости распределения населенностей на энергетических уровнях ионов Ho<sup>3+</sup> от интенсивности возбуждения.

### Экспериментальная часть

**Синтез образцов.** Стекло ZBLAN состава  $53\text{ZrF}_4-20\text{BaF}_2-3\text{LaF}_3-1\text{HoF}_3-3\text{AlF}_3-20\text{NaF}$  (mol%), легированное гольмием, синтезировалось из соответствующих фторидов квалификации о.с.ч. в стеклоуглеродных тиглях с проточной инертной атмосферой азота, насыщенной парами  $\text{CCl}_4$ . Пластины размером  $40 \times 10 \times 3 \text{ mm}$  формовали в сухом перчаточном боксе в разъемной алюминиевой форме. Кристаллизация стекла проводилась при температуре  $T_x$  монолитного стекла ZBLAN.

Возбуждение антистоксовой люминесценции осуществлялось излучением Tm:YLF-лазера с диодной накачкой на длине волны 1908 nm. При измерении временных характеристик люминесценции лазер работал в импульсно-периодическом режиме генерации (длительность импульсов генерации  $\Delta t \approx 100 \text{ ns}$ , частота следования импульсов  $f \leq 300 \text{ Hz}$ ).

В образцах ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> наблюдалась люминесценция на длинах волн 545, 650, 900 nm, соответствующих переходам  $^5S_2 \rightarrow ^5I_8$ ,  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ,  $^5I_5 \rightarrow ^5I_8$ . Наибольшей интенсивностью обладала полоса с длиной волны 650 nm (рис. 1). Минимальная (пороговая) плотность мощности

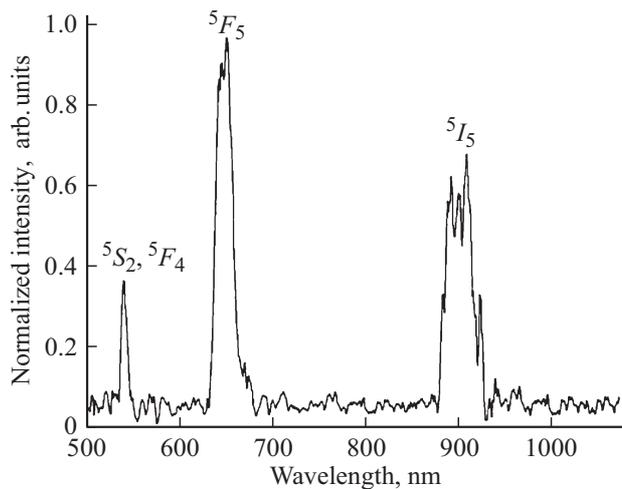


Рис. 1. Спектр антистоксовой люминесценции образца ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>.

возбуждающего излучения, при которой на образце визуально наблюдалось пятно антистоксовой люминесценции для образца ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>, составила величину  $\approx 2 \text{ W/cm}^2$ .

### Результаты и обсуждение

Диаграмма энергетических уровней ионов Ho<sup>3+</sup> (рис. 2), необходимая для объяснения возникновения антистоксовой люминесценции, была построена на основе результатов, полученных из спектров пропускания образцов стекла ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> в видимом и ближнем ИК диапазонах (рис. 3, a, b).

Значения волновых чисел, приведенных на диаграмме, соответствуют минимумам пропускания на соответствующих переходах. Ширина полос поглощения по уровню 0.5 находилась в пределах  $\delta\nu \approx 250\text{--}350 \text{ cm}^{-1}$ . Ширина полосы поглощения перехода  $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ , определяющая спектральный диапазон ИК излучения, возможного для преобразования в видимую область спектра, равнялась  $\delta\lambda_{0,1} \approx 200 \text{ nm}$  по уровню 0.1 и находилась в пределах от  $\lambda_1 \approx 1870 \text{ nm}$  до  $\lambda_2 \approx 2070 \text{ nm}$ . Сечение поглощения на длине волны возбуждения имело величину  $\sigma(\lambda = 1908 \text{ nm}) \approx 0.15 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ .

Для количественных оценок процессов заселения возбужденных состояний ионов гольмия было проведено численное моделирование визуализатора. Основой модели являлась система балансных уравнений для населенностей уровней ионов Ho<sup>3+</sup> в матрице с заданной величиной энергии высокочастотных фононов, учитывающая характер накачки, вероятности последовательного поглощения, внутрицентральной релаксации, межзонного переноса энергии возбуждения. Была составлена программа для решения данной системы и ее графической визуализации в пакете математических программ Scilab.

При создании модели был сделан ряд приближений:

- расстояния между взаимодействующими ионами считали постоянными;
- сечения поглощения из возбужденных состояний брались одинаковыми и равными  $\sigma_{m \rightarrow n} \approx 1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ;
- в модели не учитывалась миграция возбуждений.

Вероятности безызлучательной внутрицентральной релаксации с возбужденных уровней с участием фононов матрицы находились согласно выражению  $W_{M/P}(\Delta E) = C \exp(-\alpha\Delta E)$ . Коэффициенты  $C$  и  $\alpha$  для стекла ZBLAN имеют значения  $1.99 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$  и  $0.0021 \text{ cm}$  соответственно [19].

Значения вероятностей  $W_S^{\text{abs}}(\Delta E)$  стока возбуждения, когда  $\Delta E = E_L - (E_n - E_m)$ , и  $W_{\alpha-S}^{\text{abs}}(\Delta E)$  антистоксова возбуждения [ $\Delta E = (E_n - E_m) - E_L$ ] на переходе  $m \rightarrow n$  находились согласно выражениям [20,21]

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

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

где

$$W^{\text{abs}}(\Delta E = 0) = \frac{I_L \sigma_{m \rightarrow n}}{h\nu_L}$$

— вероятность резонансного поглощения,  $I_L$  — интенсивность возбуждающего излучения,  $E_L = h\nu_L$  — энергия кванта лазерного излучения.

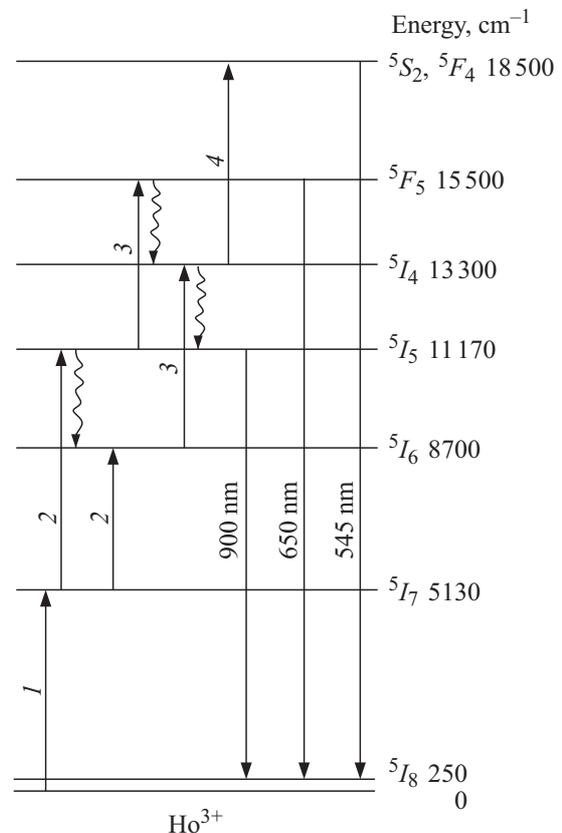
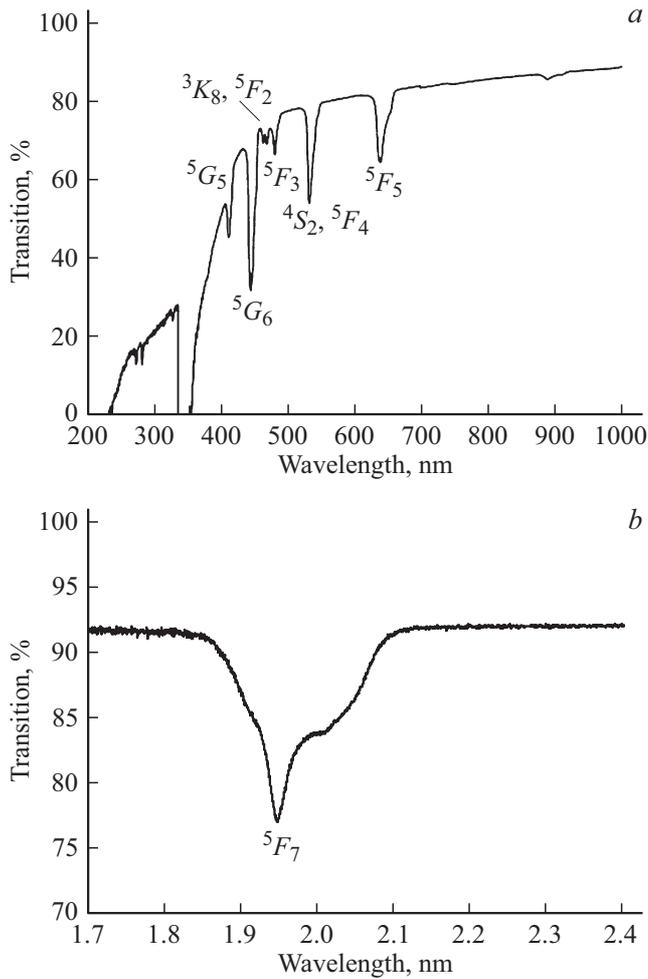


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней ионов Ho<sup>3+</sup> в образце ZBLAN:Ho<sup>3+</sup>. Стрелками (1–4) показаны переходы между уровнями.



**Рис. 3.** *a* — спектр пропускания образцов стекла ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах; *b* — спектр пропускания образцов стекла ZBLAN:Ho<sup>3+</sup> в ИК диапазоне.

Величины коэффициентов  $P^{ir}(\Delta E)$  межионного переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии двух ионов Ho<sup>3+</sup> с разбалансом  $\Delta E$ , перекрываваемым за счет испускания или поглощения  $\bar{N}$  фононов, оценивались согласно выражению [22]

$$P^{ir}(\Delta E) = P(\Delta E = 0) \exp(-\beta \Delta E) \left\{ \frac{(\bar{n} + 1)^{\bar{N}}}{\bar{n}^{\bar{N}}} \right\}, \quad (4)$$

где  $P(\Delta E = 0) = 10^{-21} \lambda_D^3 \lambda_A^3 A_D A_A$ , cm<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>;  $\lambda_D$ ,  $\lambda_A$  (μm),  $A_D$ ,  $A_A$  (с<sup>-1</sup>) — длины волн и вероятности спонтанных переходов взаимодействующих ионов;  $\bar{n} = [\exp(\frac{h\nu_{\text{phon}}}{k_B T}) - 1]^{-1}$  — число заполнения фононных состояний при заданной температуре  $T$ ;  $\bar{N} = \Delta E / h\nu_{\text{phon}}$  — число фононов, необходимое для перекрытия энергетического зазора  $\Delta E$ . Верхний множитель в фигурных скобках выражения (4) соответствует испусканию фононов, нижний — поглощению.

Для двух ионов Ho<sup>3+</sup>, находящихся в состоянии <sup>5</sup>I<sub>7</sub>, величина резонансного ( $\Delta E = 0$ ) коэффициента коопе-

рирования, в результате которого один ион переходит в основное состояние, а другой в состояние <sup>5</sup>I<sub>6</sub>,  $P(\Delta E = 0) \approx 3 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>.

Численная оценка коэффициентов  $\alpha$ ,  $\beta$  осуществлялась через максимальную частоту фононов матрицы, согласно выражениям в работах [20,21].

$$\alpha = (h\nu_{\text{phon}})^{-1} \left\{ \ln \left[ \frac{\bar{N}}{g} (\bar{n} + 1) \right] - 1 \right\}$$

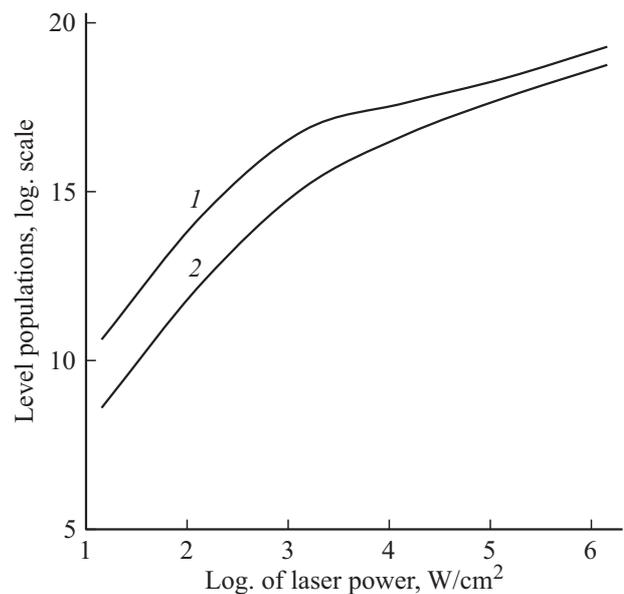
— коэффициент, характеризующий матрицу,  $g$  — константа электрон-фононного взаимодействия, значение которой можно взять из [20],  $\beta = \alpha - (h\nu_{\text{phon}})^{-1} \ln 2$  — константа переноса энергии.

Так, например, вероятность  $W_{cr}$  кроссрелаксационного распада состояния <sup>5</sup>I<sub>6</sub> при переходах взаимодействующих ионов <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub>, <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> находилась из выражения  $W_{cr} = Q_{cr}(\Delta E = 0) \exp(-\beta \Delta E) \bar{n}^{\bar{N}} n(^5I_8)$ , поскольку переходы осуществляются с поглощением фононов матрицы. Коэффициент кроссрелаксационного распада  $Q_{cr}(\Delta E = 0) \approx 3 \cdot 10^{-16}$  cm<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>.

Населенность основного состояния  $n(^5I_8) \approx n_0$  можно считать приблизительно равной концентрации ионов гольмия (при малой интенсивности возбуждающего излучения). Тогда приближенная оценка вероятности кроссрелаксационного распада состояния <sup>5</sup>I<sub>6</sub> в данном случае равна  $W_{cr} \approx 0.04$  с<sup>-1</sup>.

Распределение населенностей  $n_i/n_0$  ( $n_0$  — концентрация ионов гольмия) ионов Ho<sup>3+</sup> по энергетическим уровням в стационарном случае для интенсивности возбуждающего излучения  $I = 10$  W/cm<sup>2</sup> приведено в таблице.

С увеличением интенсивности возбуждающего излучения населенности верхних уровней <sup>5</sup>F<sub>5</sub> и <sup>5</sup>S<sub>2</sub> люминесцирующих переходов выравниваются, возможно,



**Рис. 4.** Изменение населенностей уровней <sup>5</sup>F<sub>5</sub> (кривая 1) и <sup>5</sup>S<sub>2</sub> (кривая 2) от интенсивности возбуждения.

Распределение населенностей ионов Ho<sup>3+</sup> по энергетическим уровням

Уровень	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>	<sup>5</sup> I <sub>7</sub>	<sup>5</sup> I <sub>6</sub>	<sup>5</sup> I <sub>5</sub>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>	<sup>5</sup> F <sub>5</sub>	<sup>5</sup> S <sub>2</sub>
n <sub>i</sub> /n <sub>0</sub>	0.996	3.88 · 10 <sup>-3</sup>	1.1 · 10 <sup>-6</sup>	1.2 · 10 <sup>-8</sup>	7.8 · 10 <sup>-9</sup>	1.5 · 10 <sup>-10</sup>	1.9 · 10 <sup>-12</sup>

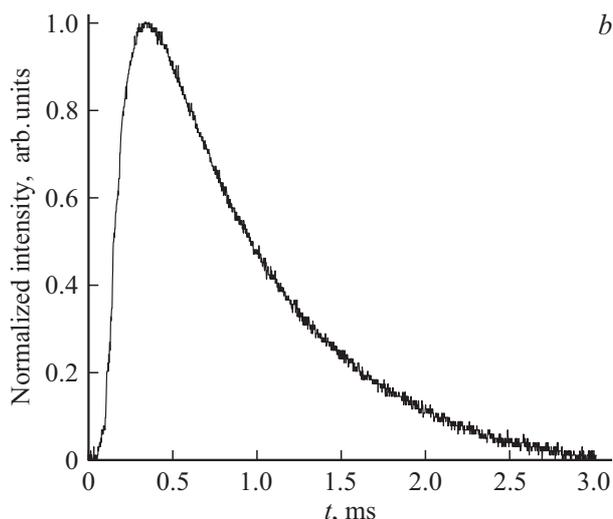
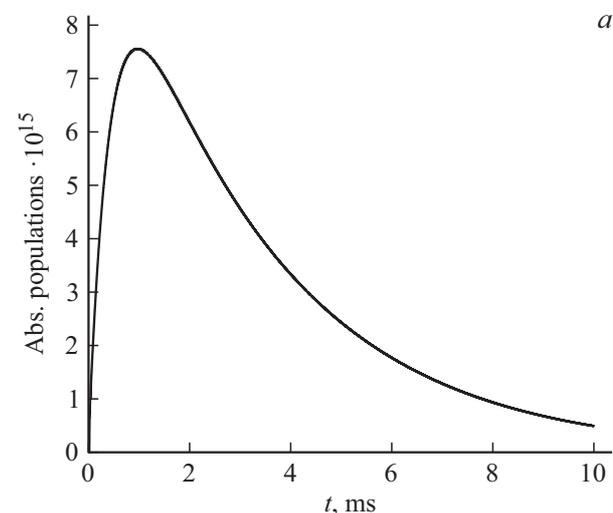


Рис. 5. *a* — временная зависимость населенности уровня <sup>5</sup>F<sub>5</sub>; *b* — осциллограмма антистоксовой люминесценции на переходе <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>.

вследствие возрастания вероятности последовательного поглощения (рис. 4).

Решение системы балансных уравнений показывает, что выравнивание населенностей уровней <sup>5</sup>S<sub>2</sub> и <sup>5</sup>F<sub>5</sub> ионов Ho<sup>3+</sup> в керамике ZBLAN происходит при интенсивности возбуждающего излучения  $I \approx 5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ .

Временная зависимость изменения населенностей уровней <sup>5</sup>F<sub>5</sub> и <sup>5</sup>S<sub>2</sub> при импульсном возбуждении коррелирует с временной зависимостью интенсивности антистоксовой люминесценции (рис. 5).

Были выявлены по крайней мере две особенности заселения уровня <sup>5</sup>S<sub>2</sub>, связанные с уровнем <sup>5</sup>I<sub>4</sub>, которые

приводят к отличию динамики зеленой антистоксовой люминесценции от красной.

Большая вероятность кроссрелаксационного распада состояния <sup>5</sup>S<sub>2</sub> (переходы <sup>5</sup>S<sub>2</sub> → <sup>5</sup>I<sub>4</sub>; <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub>), происходящего с избытком энергии  $\Delta E \ll h\nu_{\text{phon}}$ , в котором участвуют ионы, находящиеся в основном состоянии, определяет малую интенсивность люминесценции.

В то же время на последнем каскаде заселения уровня <sup>5</sup>S<sub>2</sub> преобладает механизм резонансного поглощения возбуждающего излучения. Вследствие этих причин при больших интенсивностях передний фронт временной зависимости зеленой антистоксовой люминесценции должен отличаться от фронта красной.

## Заключение

Разработанная модель визуализатора позволила провести количественные оценки распределения населенностей по энергетическим уровням ионов Ho<sup>3+</sup> как в стационарном, так и в импульсном режиме возбуждения при разных величинах интенсивности. Сделанные оценки временной зависимости антистоксовой люминесценции соответствуют эксперименту. В дальнейшем планируется расширить моделирование на системы с многокомпонентным легированием.

## Список литературы

- [1] Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P. // Quant. Electron. 2014. V. 44. N 6. P. 602–605. doi 10.1070/QE2014v044n06ABEH015423
- [2] Lyapin A.A., Kuznetsov S.V., Ryabochkina P.A., Merkulov A.P., Chernov M.V., Ermakova Yu.A., Luginina A.A., Fedorov P.P. // Laser Phys. Lett. 2017. V. 14. N 7. P. 076003. doi 10.1088/1612-202X/aa7418
- [3] 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
- [4] 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
- [5] Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 283–286; Savikin A.P., Egorov A.S., Budruev A.V., Grishin I.A. // Rus. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 2. P. 337–340. doi 10.1134/S1070427216020270

- [6] Kaplan I, Aravot D, Giler S, Gat Y, Sagie D, Kagan Y // Laser Optoelectronics in Medicine. Berlin: Springer, 1988. P. 23–26.
- [7] Brinkmann R, Knipper A, Dröge G, Miller A, Gromoll B, Birngruber R // Laser in Medicine. Berlin: Springer, 1996. P. 16–19.
- [8] Wenk S, Furst S, Danicke V, Kunde D.Th. // Advances in Medical Engineering. V. 114 / Ed. by Buzug T.M., Holz V., Bongartz J, Kohl-Bareis M., Hartmann U., Weber S. Berlin: Springer, 2007. P. 447–452.
- [9] Walsh B.M. // Laser Phys. 2009. V. 19. N 4. P. 855–866. doi 10.1134/S1054660X09040446
- [10] Duclos F, Urquhart P // J. Opt. Soc. Am. B. 1995. V. 12. N 4. P. 709–717. doi 10.1364/JOSAB.12.000709
- [11] Sanders S, Waarts R.G, Mehuys D.G., Welch D.F // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. N 13. P. 1815–1817. doi 10.1063/1.115412
- [12] Bol'shchikov F.A., Garibin E.A., Gusev P.E., Demidenko A.A., Kruglova M.V., Krutov M.A., Fedorov P.P. // Quantum Electron. 2011. V. 41. N 3. P. 193–197. doi 10.1070/QE2011v041n03ABEH014535
- [13] Aasland S, Grande T // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. N 8. P. 2205–2206. doi 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08961.x
- [14] Santos F.A., Delben J.R.J., Delben A.A.S.T., Andrade L.H.C., Lima S.M. // J. Non-Cryst. Solids 2011. V. 357. N 15. P. 2907–2910. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.032
- [15] Qin L, Shen Z.X., Low B.L., Lee H.K., Lu T.J., Dai Y.S., Tang S.H., Kuok M.H. // J. Raman Spectrosc. 1997. V. 28. N 7. P. 495–499. doi 10.1002/(SICI)1097-4555(199707)28:7<495::AID-JRS116>3.0.CO;2-X
- [16] Alvarez C.J., Liu Y., Leonard R.L., Johnson J.A., Petford-Long A.K. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. N 11. P. 3617–3621. doi 10.1111/jace.12540
- [17] Ovsyankin V.V. Feofilov P.P. // Pis'ma Zh. Exp. Tekh. Fiz. 1966. V. 4. N 11. P. 471–473.
- [18] Auzel F // C. R. Seances Acad. Sci. Ser. B. 1966. V. 262. P. 1016–1019.
- [19] Wetenkamp L, West G.F., Tobben H // J. Non-Cryst. Solids 1992. V. 140. P. 35–40. doi 10.1016/S0022-3093(05)80737-9
- [20] Kazarian A.K., Timofeev Yu.P., Fok M.V. // Tr. Fiz. Inst. Akad. Nauk. 1986. V. 175. P. 4–65.
- [21] Auzel F // Phys. Rev. B: Solid State. 1976. V. 13. P. 2809–2817. doi 10.1103/PhysRevB.13.2809
- [22] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М: Наука, 1978. 384 с.