

09,04

Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$

© А.Н. Грузинцев¹, Д.Н. Каримов²

¹ Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

² Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

E-mail: gran@iptm.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2016 г.)

Из расплава методом Бриджмена получены кристаллы состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 < x \leq 0.02$). Проведен анализ спектров поглощения, возбуждения люминесценции и фотолюминесценции данного материала при стоксовом и антистоксовом механизме оптического возбуждения одновременно двумя источниками излучения. Обнаружено появление видимой люминесценции при последовательном поглощении двух резонансных инфракрасных фотонов различной энергии. Данный эффект связан с наличием метастабильных состояний возбужденных уровней $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} , с которых происходят переходы на более высокие энергетические уровни при поглощении инфракрасных фотонов.

DOI: 10.21883/FTT.2017.01.43960.212

1. Введение

Материалы, легированные ионами редкоземельных элементов (РЗИ), нашли широкое применение в качестве люминофоров, волоконных лазеров и усилителей, устройств оптической памяти и трехмерных дисплеев. Некоторые из РЗИ дают хорошую антистоксовую люминесценцию для визуализации инфракрасного (ИК) света. Повышение эффективности этого типа люминесценции требует использования кристаллических матриц с малой энергией фононов, РЗИ с большими временами жизни метастабильных возбужденных состояний и сечением поглощения этими возбужденными состояниями в ИК-области спектра [1]. Вместе с тем вероятность люминесценции в видимой области с высоко лежащих состояний должна быть большой. Имеется два механизма дальнейшего возбуждения метастабильных возбужденных состояний РЗИ: за счет оптического поглощения второго ИК-фотона и за счет безызлучательной передачи энергии от другого возбужденного редкоземельного иона (например, Yb^{3+}) [2]. Во втором случае расстояние между двумя возбужденными ионами должно быть менее 2 нм, что требует высокой концентрации РЗИ в кристалле и больших интенсивностей ИК-возбуждения. Для антистоксовой люминесценции при малых интенсивностях ИК-возбуждения первый механизм является преобладающим, но он требует резонансного совпадения энергий первого и второго фотонов с энергетическими расстояниями между уровнями РЗИ.

Фторид кальция CaF_2 интересен в качестве объекта исследований не только из-за малой энергии фононов, но и из-за высокой изоморфной емкости по отношению к РЗИ, оптической прозрачности в широком спектральном диапазоне 0.12–10 мкм. Этот материал может быть легко получен в виде объемных кристаллов расплавленными ме-

тодами или тонких пленок высокого качества методами молекулярно-лучевой [3] или жидкофазной эпитаксии [4]. Для лазерных применений важна легкость введения в состав кристаллов значительных (вплоть до 10^{22} cm^{-3}) концентраций активных ионов, их высокая теплопроводность, хорошая механическая прочность и устойчивость к внешним воздействиям. Отметим, что кристаллы фторида кальция, легированные ионами Er^{3+} — $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, обладая хорошими спектральными и генерационными свойствами (богатый спектр поглощения ионов Er^{3+} , четырехуровневая система накачки, большая выходная энергия генерации) являются материалом для создания твердотельного генератора на длинах волн 1.55 и 2.73 мкм при комнатной температуре [5]. При создании мощных ИК-лазеров антистоксовая люминесценция является вредным эффектом, уменьшающим энергетический выход лазера. Поэтому изучение ее механизмов является актуальной проблемой, требующей более детального изучения.

Имея множество уровней энергии для ионов Er^{3+} , логично предположить, что суммирование энергий ИК-фотонов может быть даже более эффективным для двух фотонов разной энергии, каждый из которых находится в резонансе со своим переходом электрона вверх. Подбирая резонансные длины волн этих двух фотонов, можно получить резкое увеличение интенсивности антистоксовой люминесценции по сравнению с возбуждением фотонами с одной и той же длиной волны, которое обычно используют в эксперименте. Двухлучевое возбуждение среды позволит использовать ее для создания реально трехмерного изображения при сканировании точки пересечения лазерных лучей в пространстве.

Цель настоящей работы — исследование спектров поглощения и возбуждения видимого свечения кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ с разной концентрацией примеси для

определения всевозможных резонансных частот двух последовательно поглощаемых ИК-фотонов при антистоксовом механизме люминесценции.

2. Эксперимент

Кристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.005, 0.010, 0.020$) для исследований выращивали методом Бриджмена во фторирующей атмосфере, создаваемой CF_4 (чистота 99.999 vol.%), по методике [6]. В качестве исходных реактивов использовали CaF_2 в виде боя оптических кристаллов производства Государственного оптического института (Санкт-Петербург) и порошок ErF_3 (чистота 99.99 wt.%, ООО „Ланхит“). Были получены кристаллические булы $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ оптического качества диаметром до 15 mm и длиной до 30 mm. Потери на испарение в процессе выращивания не превышали 0.2 wt.%. Концентрации Er^{3+} в кристаллах указаны по составу исходной шихты. Образцы для исследований представляли собой шайбы толщиной 5 mm.

Спектры поглощения кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ регистрировались (в диапазоне 300–1800 nm) в видимой и ИК областях спектра с помощью светосильного монохроматора МДР-12 и фотоприемников ФЭУ-106 и ФЭУ-62. При этом использовали излучение лампы накаливания „Narva-100“ с непрерывным спектром, прошедшее через механический абтюратор. Сигнал регистрировался на частоте модуляции и спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 nm. Дальнейшее усиление сигнала происходило в синхронном детекторе „Unipan-232“ с последующей регистрацией на компьютере.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались при возбуждении светом лампы накаливания „Narva-100“, пропущенным через монохроматор МДР-12. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом 45° к его поверхности на расстоянии 10 mm от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6 и усилителя переменного сигнала „Unipan-232“, сопряженного с компьютером. При регистрации спектров возбуждения люминесценции длина волны на спектрометре МДР-6 фиксировалась на соответствующей полосе ФЛ, а длина волны возбуждения на монохроматоре МДР-12 варьировалась в диапазоне видимых или инфракрасных длин волн. Иногда для заселения верхних энергетических уровней эрбия электронами одновременно с излучением лампы накаливания, пропущенным через монохроматор МДР-12, кристалл $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ облучался дополнительно непрерывным полупроводниковым лазером с длиной волны 970 nm. Все измерения осуществлялись при температуре образцов 300 K.

3. Результаты и обсуждение

Интересно исследование спектров поглощения полученных кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ как в видимой, так и

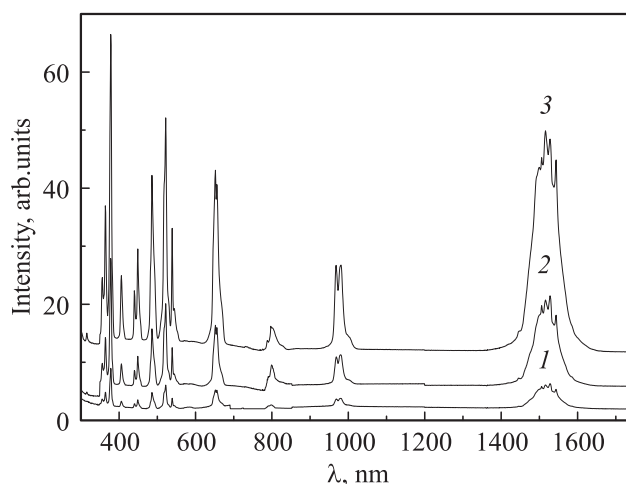


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия. x : 1 — 0.005, 2 — 0.010, 3 — 0.020 ($T = 300$ K).

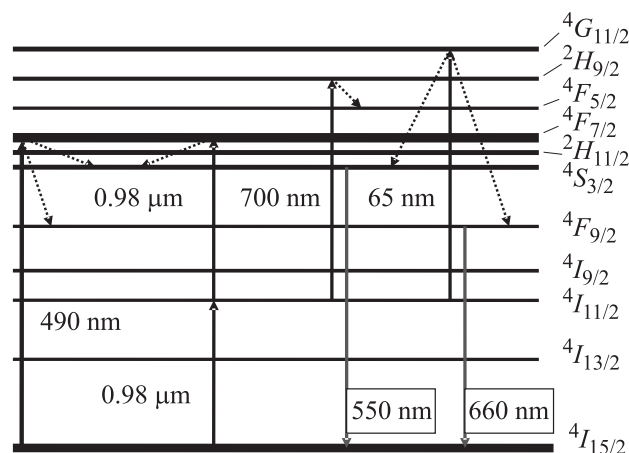


Рис. 2. Схема энергетических уровней иона эрбия Er^{3+} и соответствующих электронных переходов в процессе их двухфотонного возбуждения и излучательной рекомбинации кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$.

в инфракрасной области (рис. 1). Это помогает определить расположение энергетических уровней ионов эрбия в данном соединении по отношению основного нижнего уровня. На рис. 1 приведены спектры поглощения монохроматического света, прошедшего через кристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ с различной концентрацией РЗИ $x = 0.005, 0.010$ и 0.020 . Наличие множества пиков поглощения характерно для ионов эрбия. Ниже указано положение максимумов поглощения для фторида кальция, легированного эрбием, и соответствующие им возбужденные уровни иона Er^{3+} , при переходах на которые из основного состояния $4I_{15/2}$ возникает поглощение света: 410 nm — $2H_{9/2}$, 450 nm — $4F_{5/2}$, 490 nm — $4F_{7/2}$, 525 nm — $2H_{11/2}$, 545 nm — $4S_{3/2}$ и 655 nm — $4F_{9/2}$ (рис. 2). Указано центральное положение нескольких узких линий, которые обусловлены рас-

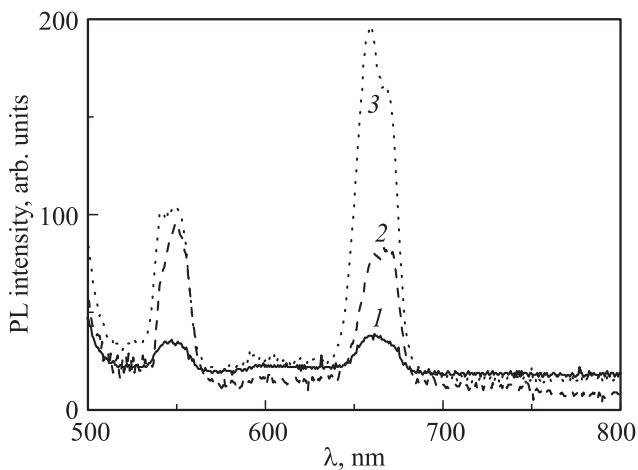


Рис. 3. Спектры ФЛ в видимой области кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия: 1 — $x = 0.005$, 2 — $x = 0.010$, 3 — $x = 0.020$ при возбуждении излучением 490 nm ($T = 300\text{ K}$).

щеплением возбужденных состояний кристаллическим полем соединения. Отметим, что интенсивность пиков в поглощении увеличивается с ростом концентрации эрбия. В спектрах поглощения кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$, измеренных в инфракрасной области (рис. 1), хорошо различимы для максимальной концентрации по меньшей мере три максимума с длинами волн 800, 980 и 1520 nm. При этом, максимум 800 nm можно связать с переходами $^4I_{15/2} - ^4I_{9/2}$, а максимумы 980 nm и 1520 nm — с переходами электронов $^4I_{15/2} - ^4I_{11/2}$ и $^4I_{15/2} - ^4I_{13/2}$ внутри ионов эрбия.

Для регистрации полос видимого свечения кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ мы использовали возбуждение в одну из обнаруженных ранее полос поглощения синим светом, пропущенным через монохроматор, с длиной волны 490 nm (рис. 3). Отметим наличие в спектрах ФЛ люминофора, кроме характерных линий эрбия в красной области с длинами волн 665 и 655 nm, двух довольно узких полос люминесценции в зеленой (с максимумами 537 и 545 nm) области спектра. Эти особенности красного свечения могут быть связаны с излучательными переходами электронов с возбужденного уровня $^4F_{9/2}$ на расщепленный кристаллическим полем нижний основной уровень $^4I_{15/2}$ ионов эрбия (рис. 2). Интенсивный пик зеленого свечения с максимумом 545 nm, соответствует переходам электронов с возбужденного уровня $^4S_{3/2}$ на основной уровень $^4I_{15/2}$. В то время как полоса 537 nm обусловлена переходами с уровня $^2H_{11/2}$ на нижний уровень $^4I_{15/2}$ ионов эрбия. Выше речь идет о стоксовой фотолюминесценции, поскольку энергия фотонов возбуждения была выше, чем энергия регистрируемых фотонов видимого спектра.

На рис. 4 и 5 показаны спектры возбуждения линий люминесценции 550 и 655 nm кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ в области энергии фотонов большей, чем энергия фотонов люминесценции. Можно видеть, что спектр воз-

буждения ионов Er^{3+} в основном состоит из нескольких серий узких полос с центрами при длинах волн 385, 415, 455, 490, 525 и 545 nm соответственно. Эти полосы возбуждения возникают при поглощении падающего излучения лампы накаливания ионами эрбия, что приводит к переходам электронов из основного $^4I_{15/2}$ состояния на возбужденные энергетические уровни, расщепленные кристаллическим полем. Согласно литературным данным, эти полосы возбуждения возникают при длинах волн и при переходах, аналогичных указанным выше при описании спектров поглощения (рис. 1). Отличием спектров возбуждения линий люминесценции 550 и 655 nm является появление на последних дополнительных длинноволновых пиков с длинами волн 545 nm, которые соответствуют переходам электронов с основного нижнего состояния на возбужденные энергетические уровни —

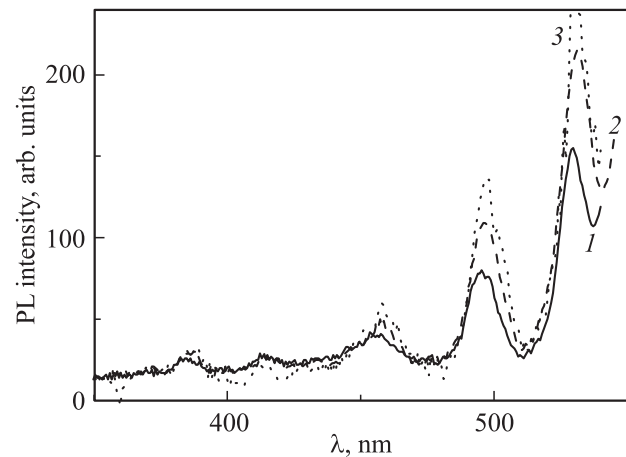


Рис. 4. Спектры возбуждения в видимой области линии ФЛ 550 nm кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия: 1 — $x = 0.005$, 2 — $x = 0.010$, 3 — $x = 0.020$ при $T = 300\text{ K}$.

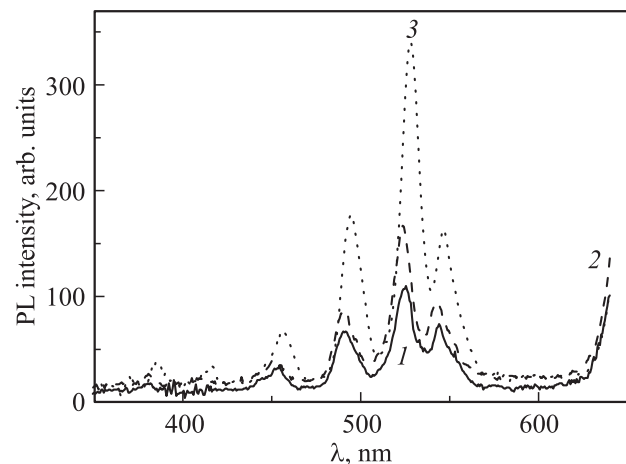


Рис. 5. Спектры возбуждения в видимой области линии ФЛ 655 nm кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия: 1 — $x = 0.005$, 2 — $x = 0.010$, 3 — $x = 0.020$ при $T = 300\text{ K}$.

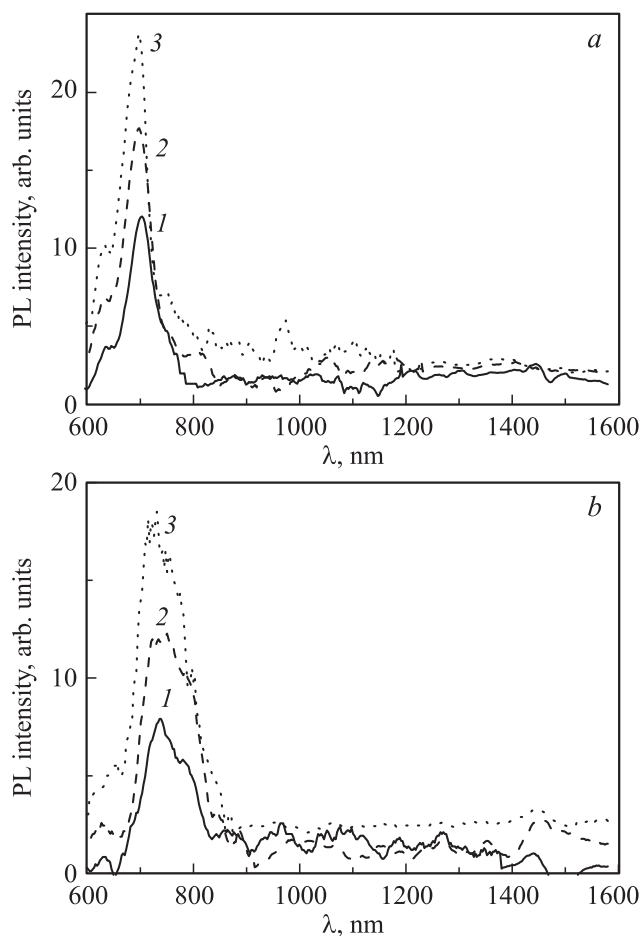


Рис. 6. Спектры возбуждения в инфракрасной области линии ФЛ 550 nm кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия: 1 — $x = 0.005$, 2 — $x = 0.010$, 3 — $x = 0.020$ без лазерной (a) и с лазерной (b) подсветкой при $T = 300$ К.

$^4S_{3/2}$. Можно отметить также рост интенсивности линий возбуждения с ростом концентрации эрбия в данном материале, причем яркость красной полосы свечения возрастает больше по сравнению с зеленой (рис. 3). Поэтому если исследованное соединение $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ имеет зеленый цвет свечения (рис. 3) при концентрации эрбия $x = 0.005$, то при концентрации примеси $x = 0.020$ оно будет красным.

Рис. 6, a показывает спектры возбуждения линии 550 nm антистоксовой люминесценции кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ в области энергии фотонов меньшей, чем энергия фотонов люминесценции. Хорошо различим широкий пик возбуждения с максимумом 700 nm и плечо в области 655 nm. Кроме того, для максимальной концентрации эрбия виден максимум при 980 nm (кривая 3), который обусловлен двумя последовательными процессами поглощения инфракрасных фотонов с переходами $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и далее $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ внутри ионов эрбия (рис. 2). В нашем случае речь идет именно об оптическом поглощении двух ИК-фотонов, а не об безызлучательном обмене энергии между возбужден-

ными ионами. Мы использовали в эксперименте механический абтюратор для модуляции падающего пучка света с частотой 230 Hz. На осциллографе интенсивность зеленого свечения 550 nm имела временную зависимость, аналогичную временной развертке падающего ИК-возбуждения с точностью менее 1 ms. Если бы имел место безызлучательный перенос энергии между двумя $^4I_{11/2}$ состояниями ионов эрбия при возбуждении антистоксовой люминесценции, то ее время затухания было бы равно 4.5 ms времени жизни метастабильного $^4I_{11/2}$ состояния [7]. Что касается максимумов антистоксового возбуждения при 655 и 700 nm (рис. 6, a), то первый из них возникает при переходах электронов из основного состояния $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, их дальнейшей релаксацией на метастабильный уровень $^4I_{11/2}$ и переходом $^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ при поглощении второго фотона (рис. 2) [8]. Второй фотон может быть меньшей энергии (700 nm) и тогда вторым переходом внутри ионов эрбия будет $^4I_{11/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$. Мы вообще можем использовать для заселения метастабильных состояний $^4I_{11/2}$ второй источник света — непрерывный полупроводниковый лазер с длиной волны излучения 970 nm и оптической мощностью 1 W. Тогда спектр возбуждения антистоксовой люминесценции 550 nm при сканировании вторым ИК-пучком света будет представлять собой широкую полосу с максимумом 730 nm (рис. 6, b).

То, что в указанных двух фотонных переходах задействован метастабильный уровень $^4I_{11/2}$, а не более низкий $^4I_{13/2}$ подтверждают спектры антистоксовой люминесценции кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия: 1 — $x = 0.005$; 2 — $x = 0.010$; 3 — $x = 0.020$ при возбуждении излучением 700 nm (рис. 7). Они состоят из трех широких полос с максимумами 450, 550 и 660 nm. Если зеленую и красную полосы мы видели раньше (рис. 3) при возбуждении 490 nm, то синяя полоса возникает при переходах с уровней $^4F_{5/2}$ на основной нижний уровень ионов эрбия. Однако

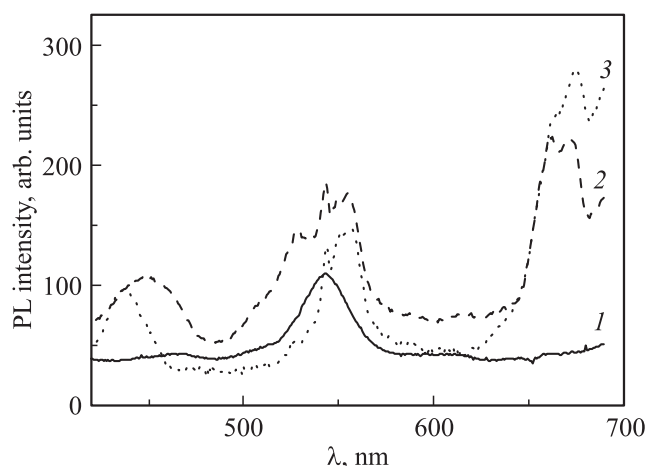


Рис. 7. Спектры ФЛ в видимой области кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$ для разных концентраций эрбия: 1 — $x = 0.005$, 2 — $x = 0.010$, 3 — $x = 0.020$ при возбуждении излучением 700 nm ($T = 300$ К).

второй фотон 700 nm может забросить на столь высокий уровень электрон только с уровня $^4I_{11/2}$, а не с $^4I_{13/2}$ (рис. 2).

Ранее авторам [9] удалось наблюдать лазерную генерацию в зеленой области кристаллов $Y_3Al_5O_{12}:Er$ при одновременной накачке непрерывным криптоновым лазером с длиной волны 647 nm и импульсным титан-сапфировым с длиной волны 810 nm. В качестве метастабильного возбужденного уровня также как и у нас служил $^4I_{11/2}$ уровень ионов эрбия. В работе [10] подробно описана модуляционная методика двухлучевого поглощения, позволившая измерить и сравнить сечения оптического поглощения при переходах электрона с основного и с метастабильных возбужденных состояний ионов эрбия в различных кристаллах. Показано, что эти сечения имеют сравнимую величину, а интенсивность соответствующих линий зависит от интенсивности накачки. С увеличением накачки заселенность возбужденных уровней возрастает и в спектре поглощения начинают преобладать переходы с метастабильных состояний. Это в свою очередь ведет к росту интенсивностей линий видимой антистоксовой люминесценции по сравнению с ИК-люминесценцией. В наших работах мы наблюдали аналогичную картину для люминофоров $Y_{1.80}Er_{0.10}Yb_{0.10}O_2S$ и $Y_{1.90}Er_{0.10}O_3$ с дополнительным легированием иттербием [11,12]. Можно утверждать в данном случае также о поглощении ИК-света при переходах электронов с метастабильных возбужденных уровней внутри ионов Er^{3+} на более высокие состояния. Этот перенос энергии происходит безызлучательным образом, когда концентрация эрбия и заселенность метастабильных уровней энергии $^4I_{11/2}$ ионов эрбия велика, создавая условия для переходов электрона на более высокоэнергетические уровни при дипольном взаимодействии возбужденных ионов. Поглощение второго ИК-фотона тогда идет на соседнем ионе. Этот фотон имеет такую же энергию, как и первый в случае использования одного источника ИК-спектра для возбуждения антистоксовой люминесценции. Если использовать два ИК-источника, то последовательно поглощаемые фотоны могут иметь различные энергии. При этом, интенсивность антистоксовой люминесценции гораздо выше, когда ион эрбия последовательно поглощает два ИК-фотона не с одинаковой энергией 1.26 eV (980 nm), а с разной. Поэтому интенсивность пиков возбуждения 655 и 700 nm, выше, чем у пика 980 nm (рис. 6, а, кривая 3).

4. Заключение

Методом Бриджмена получены кристаллы $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$ с разной концентрацией эрбия: 1 — $x = 0.005$; 2 — $x = 0.010$; 3 — $x = 0.020$. Проведен анализ спектров поглощения, возбуждения и фотолюминесценции данного соединения при стоксовом и антистоксовом механизме возбуждения. Показано, что антистоксовая люминесценция фторида кальция, легированного

эрбием, имеет большую интенсивность при разной энергии фотонов инфракрасной подсветки и для больших концентраций РЗИ. Определены резонансные длины волн ИК-фотонов и схемы энергетических переходов внутри ионов эрбия (рис. 2) для двухфотонного возбуждения видимого свечения кристаллов $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$.

Список литературы

- [1] R. Brede, E. Neumann, J. Koetke, T. Danger, G. Huber, B. Chai. Appl. Phys. Lett. **63**, 2030 (1993).
- [2] F. Auzel. Chem. Rev. **104**, 139 (2004).
- [3] L.A. Bausa, G. Lifante, E. Daran, P.L. Pernas. Appl. Phys. Lett. **68**, 3242 (1996).
- [4] P. Rogin, J. Hulliger. J. Cryst. Growth **172**, 200 (1997).
- [5] С.Х. Батыгов, Л.А. Кулевский, А.М. Прохоров, А.Д. Савельев, В.В. Смирнов, В.В. Осико. Квант. электроника **1**, 2633 (1974).
- [6] Д.Н. Каримов, О.Н. Комарькова, Н.И. Сорокин, В.А. Бежанов, С.П. Чернов, П.А. Попов, Б.П. Соболев. Кристаллография **55**, 556 (2010).
- [7] А.М. Прохоров. Справочник по лазерам. Сов. радио, М. (1978). Т. 2, 503 с.
- [8] P.L. Boulanger, J.L. Doualan, S. Girard, J. Margerie, R. Moncorge. Phys. Rev. B **60**, 11380 (1999).
- [9] R. Brede, E. Neumann, J. Koetke, T. Danger, G. Huber. Appl. Phys. Lett. **63**, 2030 (1993).
- [10] J. Koetke, G. Huber. Appl. Phys. B **61**, 151 (1995).
- [11] А.Н. Грузинцев. Неорган. материалы **50**, 885 (2014).
- [12] А.Н. Грузинцев. Неорган. материалы **50**, 64 (2014).