НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 801–807

УДК 535.37

ОПТИЧЕСКАЯ МОДУЛЯЦИЯ АНТИСТОКСОВОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ CaF_2:Er

© 2020 г. А. Н. Грузинцев*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

**e-mail: gran@iptm.ru*

Поступила в редакцию 21.10.2019 г.
После доработки 28.11.2019 г.
Принята к публикации 23.01.2020 г.

Изучены спектры свечения и возбуждения видимой фотолюминесценции кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %) при различной оптической накачке. Показано, что антистоксовая люминесценция кристаллов, легированных эрбием, имеет бóльшую интенсивность при накачке метастабильного состояния $^4I_{13/2}$ примеси. Определены резонансные длины волн ИК-фотонов для двухфотонного возбуждения видимого свечения CaF_2:Er. Разработан метод оптической модуляции антистоксовой люминесценции, позволяющий определить природу соответствующих электронных переходов внутри центров свечения.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, ионы эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X20070064

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, легированные редкоземельными ионами (**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 [1–3]. 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. Вместе с тем, вероятность люминесценции в видимой области с высоко лежащих состояний должна быть большой. Имеются два механизма дальнейшего возбуждения метастабильных возбужденных состояний РЗИ: за счет оптического поглощения второго ИК-фотона и за счет безызлучательной передачи энергии от другого возбужденного РЗИ (например, Yb^{3+}) [4–6]. 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 превалирующим, но он требует резонансного совпадения энергий первого и второго фононов с энергетическими расстояниями между уровнями РЗИ. Поэтому актуальны поиск других центров поглощения среди РЗИ и исследование механизмов их двухфотонного возбуждения. Авторам [7, 8] за счет внедрения нескольких РЗИ одновременно удалось не только изменить спектр возбуждения, но и расширить цветовую гамму свечения антистоксовых люминофоров. Были получены люминофоры белого цвета, необходимые для создания источников света. Показано, что и без использования поглощающих центров иттербия возможно получение видимого свечения при ИК-возбуждении ионов эрбия [9].

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 расплавными методами или тонких пленок высокого качества методами молекулярно-лучевой или жидкофазной эпитаксии. Для лазерных применений важны легкость введения в состав кристаллов CaF_2 значительных (вплоть до 10^{22} см$^{-3}$) концентраций активных ионов, их высокая теплопроводность, хорошая механическая прочность и устойчивость к внешним воздействиям. Отметим, что кристаллы фторида кальция, легированные ионами Er^{3+}, 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 [10]. При создании мощных ИК-лазеров антистоксовая люминесценция является вредным эффектом, уменьшающим энергетический выход лазера. Поэтому изучение ее механизмов является актуальной проблемой.

Цель настоящей работы – исследование спектров фотолюминесценции (**ФЛ**) и возбуждения видимого свечения кристаллов CaF_2:Er для определения всевозможных резонансных частот двух последовательно поглощаемых ИК-фотонов. Достижение результата потребовало использования оригинальной методики возбуждения антистоксовой люминесценции перестраиваемым по частоте источником ИК-излучения одновременно с накачкой кристалла излучением мощного светодиода с длиной волны 1.55 мкм. В результате обнаружено наличие значительной интенсивности антистоксовой люминесценции ионов эрбия в режиме двухфотонного резонансного возбуждения кристаллов, промодулированной с частотой светодиода накачки. Предложен метод оптической модуляции антистоксовой фотолюминесценции для определения максимумов поглощения возбужденными состояниями (excited-state absorption – ESA) эрбия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы CaF_2:Er синтезировали по вертикальному методу Бриджмена в двухзонной печи, дающей вертикальный градиент температуры 20 К/см. Скорость роста кристаллов в кварцевом тигле была не более 1 мм/ч. Состав образцов варьировался соотношением фторидов кальция и эрбия в расплаве. Концентрация редкоземельного элемента составляла 0.5 ат. % по начальной смеси. Учитывая чрезвычайную чувствительность антистоксовых люминофоров к микропримесям, для синтеза образцов использовались особо чистые фториды с содержанием вещества 99.995–99.999 ат. %. Параметры кристаллической решетки и содержание различных фаз в полученных образцах контролировали методом рентгеновской дифракции. Для удобства измерений кристаллы были изготовлены в виде цилиндрических стержней диаметром 8 мм, от которых для измерений отрезались таблетки высотой 5 мм. Содержание элементов составляло CaF_2:Er (0.5 ат. %) по отношению эрбия к кальцию в составе исходной шихты, что обеспечивает максимальную интенсивность антистоксовой люминесценции РЗИ при ESA в данном соединении.

Спектры ФЛ регистрировались при возбуждении светом лампы накаливания Narva-100, пропущенным через механический абтюратор и монохроматор МДР-12. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом 45° к его поверхности на расстоянии 10 мм от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6 и синхронного детектора переменного сигнала Unipan-232, сопряженного с компьютером. Для 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 ИК-длин волн. При оптической модуляции для заселения верхних энергетических уровней $^4I_{13/2}$ эрбия электронами одновременно с излучением лампы накаливания, пропущенным через монохроматор МДР-12, кристалл CaF_2:Er облучался дополнительно ИК-полупроводниковым лазерным диодом ML9XX10 с длиной волны 1550 нм и мощностью 200 мВт, на который подавалось переменное напряжение с частотой 30 Гц. Модулированные спектры измерялись синхронным детектором на частоте оптической модуляции 30 Гц. Все измерения осуществлялись при температуре образцов 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [11] разработана методика модуляции поглощения возбужденными состояниями (ESA) с использованием двух источников света – лазера накачки и лампы накаливания, каждый из которых модулируется на своей частоте, а сигнал регистрируется синхронным детектором на одной из этих частот. Метод экспериментально опробован на различных материалах, легированных примесью эрбия, и предложена схема соответствующих электронных переходов с основного и возбужденных состояний на более высокие уровни энергии ионов Er^{3+}. Однако глубина модуляции прошедшего через кристалл света лампы накаливания была достаточно малой (10^{-4}–10^{-5}), что обуславливало малые отношение сигнал/шум и точность проводимых измерений. В случае измерения не поглощения, а антистоксовой люминесценции в данной двухлучевой методике глубина модуляции будет порядка единицы, что повысит точность измерений.

Для регистрации полос видимого свечения кристаллов CaF_2:Er мы использовали сначала возбуждение в одну из обнаруженных ранее [12] полос поглощения синим светом, пропущенным через монохроматор, с длиной волны 490 нм (рис. 1). Отметим наличие в спектрах ФЛ люминофора, кроме характерных линий эрбия в красной области с длинами волн 665 и 655 нм, двух довольно узких

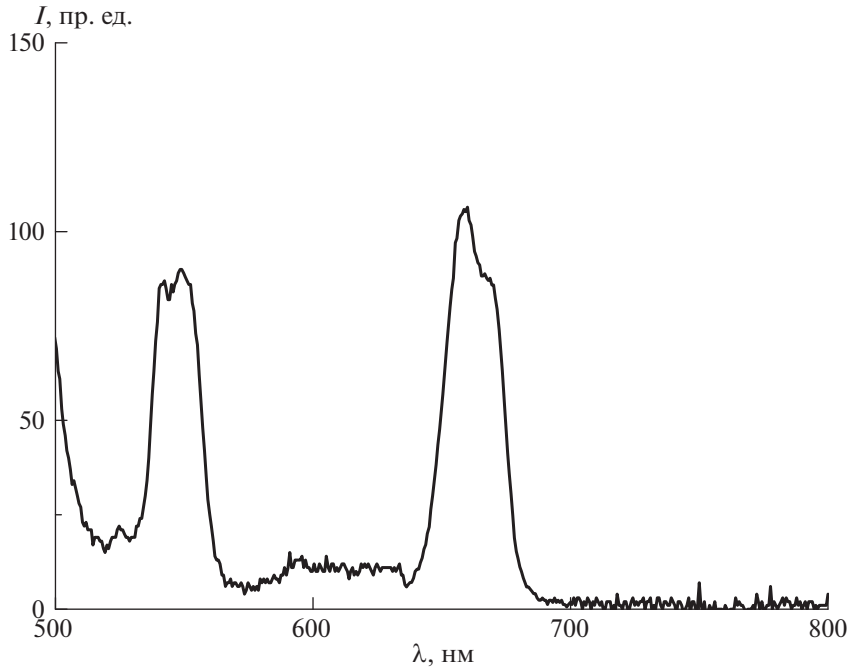

Рис. 1. Спектры ФЛ в видимой области кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %) при возбуждении излучением 490 нм ($T = 300$ K).

полос люминесценции в зеленой (с максимумами 537 и 545 нм) 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 нм соответствует переходам электронов с возбужденного уровня $^4S_{3/2}$ на основной уровень $^4I_{15/2}$, в то время как полоса 537 нм обусловлена переходами с уровня $^2H_{11/2}$ на нижний уровень $^4I_{15/2}$ ионов эрбия. Выше речь идет о стоксовой ФЛ, поскольку энергия фотонов возбуждения была выше, чем энергия регистрируемых фотонов видимого спектра.

Для оптической модуляции антистоксовой ФЛ кристаллов CaF_2:Er мы регистрировали зеленое свечение с максимумом 545 нм на частоте модуляции ИК-лазера 1550 нм (30 Гц) при изменении длины волны возбуждения ФЛ второго источника излучения – лампы накаливания, прошедшего через монохроматор МДР-12 (рис. 3). Лазер ИК-накачки уменьшал населенность основного уровня $^4I_{15/2}$ ионов эрбия и увеличивал населенность метастабильного уровня $^4I_{13/2}$ ионов эрбия (рис. 2). Поэтому в спектрах модулированного возбуждения зеленого свечения пики имеют противоположную полярность для переходов электронов с уровней $^4I_{15/2}$ и $^4I_{13/2}$ на более высокие уровни ионов эрбия (рис. 3, кривая *1*). При этом фазу регистрируемого сигнала мы подбирали так, переходы с основного уровня $^4I_{15/2}$ давали отрицательные пики, а с уровня $^4I_{13/2}$ – положительные пики в спектрах модулированного возбуждения. Ниже указаны положения положительных максимумов возбуждения модулированной антистоксовой ФЛ для фторида кальция, легированного эрбием, и соответствующие им возбужденные уровни иона Er^{3+}, при переходах на которые из метастабильного состояния $^4I_{13/2}$ возникает поглощение света: 630 нм – $^4F_{5/2}$, 710 нм – $^4F_{7/2}$, 790 нм – $^2H_{11/2}$, 840 нм – $^4S_{3/2}$ и 1140 нм – $^4F_{9/2}$ (рис. 3). Указано центральное положение нескольких узких линий, которые обусловлены расщеплением возбужденных состояний кристаллическим полем соединения. Отрицательные пики возбуждения – 660 и 970 нм – соответствуют переходам электронов с основного уровня $^4I_{15/2}$ на уровни $^4F_{9/2}$ и $^4I_{11/2}$ с последующим поглощением второго фотона той же длины волны и забросом электронов на более высокие уровни $^4G_{11/2}$ и $^4F_{7/2}$ [12]. Максимум с длиной волны 1140 нм (рис. 3, кривая *2*) характерен только для красной антистоксовой ФЛ, так как энергии двух фотонов хватает только для заброса электрона на уровень $^4F_{9/2}$. С другой стороны, при длине волны второго фотона 840 нм возбуждается в основном зеленая антистоксовая ФЛ, поскольку идет резонансный заброс электронов на уровень $^4S_{3/2}$ (рис. 2).

Таким образом, при двухфотонном возбуждении видимой ФЛ можно управлять цветом люминесценции от красного до зеленого, изменяя

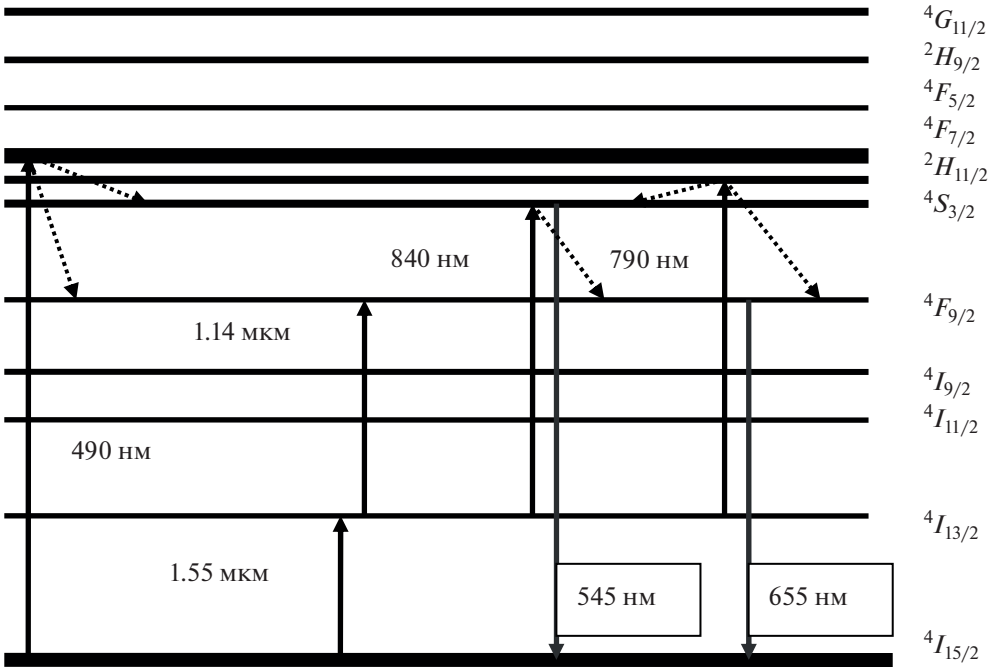

Рис. 2. Схема энергетических уровней иона эрбия Er^{3+} и соответствующих электронных переходов в процессе их двухфотонного возбуждения и излучательной рекомбинации кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %).

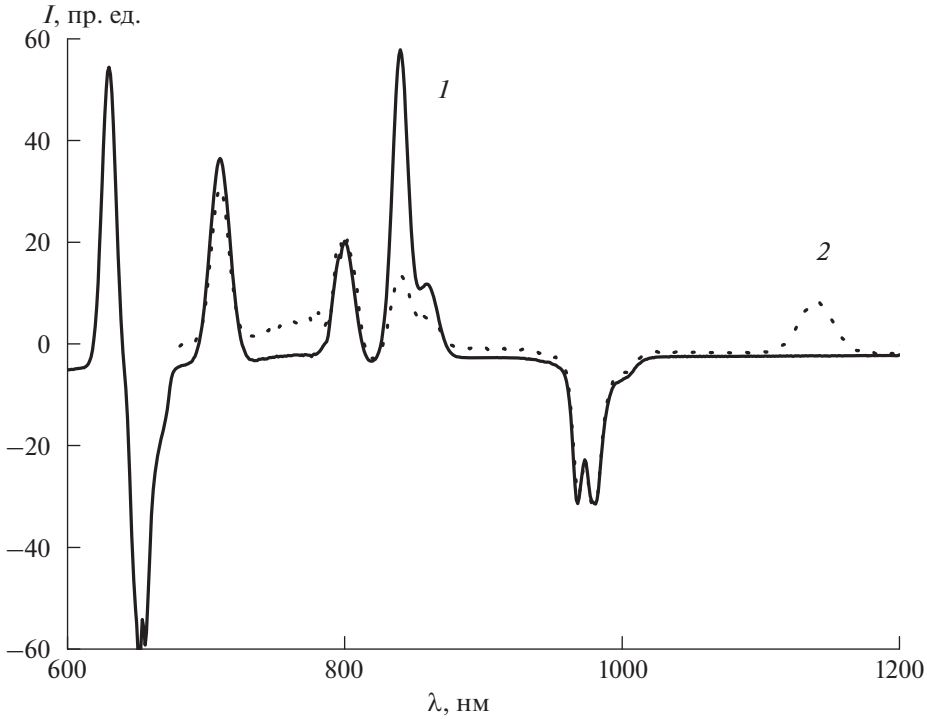

Рис. 3. Спектры модулированного возбуждения в видимой и ИК-области кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %) линий антистоксовой ФЛ с максимумами 545 (*1*) и 655 нм (*2*) при модуляции излучением 1550 нм (T = 300 K).

длину волны одного из ИК-фотонов (рис. 4). При этом первым фотоном будет излучение полупроводникового лазера накачки с максимумом 1550 нм. Если второй фотон имеет длину волны 840 нм (кривая *1*), то в спектре антистоксовой ФЛ полоса с максимумом 545 нм в четыре ра-

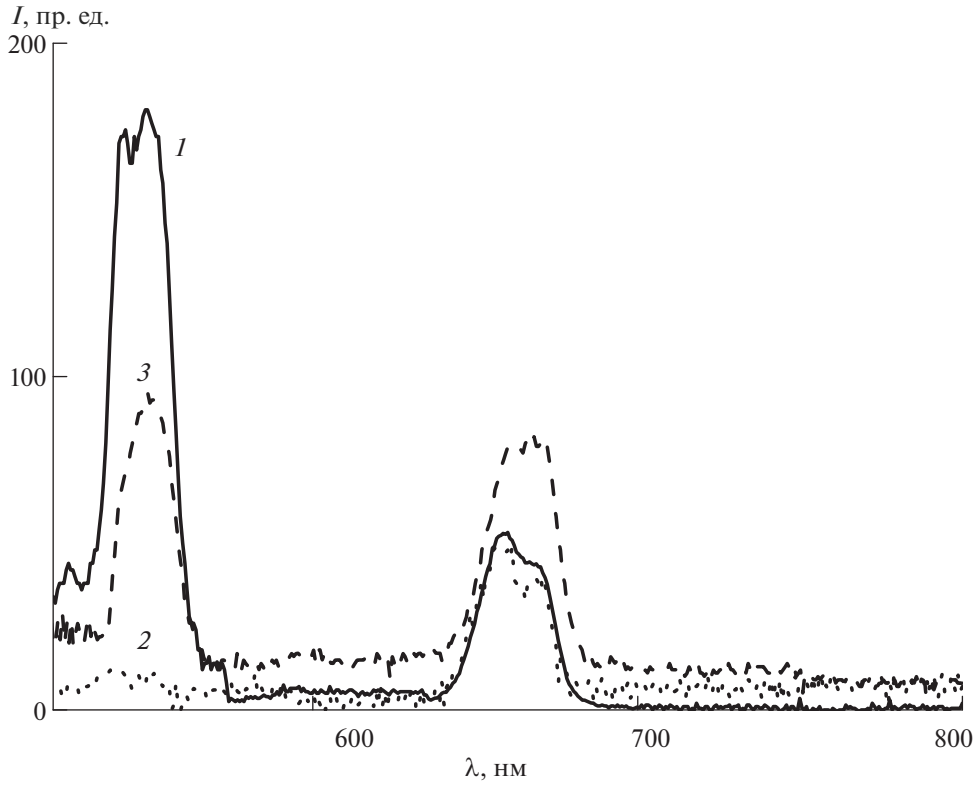

Рис. 4. Спектры антистоксовой ФЛ в видимой области кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %) при двухфотонном возбуждении лазером 1550 нм и излучением 840 (*1*), 1140 (*2*) и 970 нм (*3*) лампы накаливания ($T = 300$ K).

за интенсивнее красного свечения с максимумом 655 нм. Для длины волны второго фотона 1140 нм (кривая *2*) в спектре антистоксовой ФЛ имеется лишь красное свечение при полном отсутствии зеленой полосы. Использование стандартного для эрбия ИК-возбуждения 970 нм антистоксовой люминесценции дает в видимой области зеленое и красное свечения почти одинаковой интенсивности (кривая *3*). Следовательно, в точке пересечения двух ИК-световых лучей в эрбийсодержащей среде происходит изменение цвета антистоксового видимого свечения при изменении длины волны одного из лучей. Создается возможность рисовать трехмерное цветное движущееся изображение в этой среде сканированием точки пересечения во времени и пространстве.

В связи с этим интересно исследование зависимости интенсивности антистоксовой ФЛ в видимой области кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %) при двухфотонном возбуждении лазером 1550 нм и излучением 840 (*1*), 1140 (*2*) и 970 нм (*3*) лампы накаливания от мощности последнего (рис. 5). Дело в том, что от мощности лазера накачки 1550 нм антистоксовая люминесценция зависит линейно для всех пиков на рис. 3 и 4 при регистрации на частоте модуляции этого лазера. Но если для длин волн второго фотона 840 нм (кривая *1*) и 1140 нм (кривая *2*) зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции от их мощности линейная, то для второго фотона с длиной волны 970 нм (кривая *3*) – квадратичная (см. теоретические штриховые кривые на рис. 5). Вообще, все положительные пики модулированного возбуждения (рис. 3) имеют линейную, а отрицательные – квадратичную зависимость интенсивности от мощности источника второго ИК-фотона (лампы накаливания).

Чтобы понять наблюдаемые зависимости, рассмотрим двухфотонное последовательное поглощение фотонов 1550 нм (с интенсивностью P_{12}) и 840 нм (с интенсивностью P_{23}) в трехуровневой системе $^4I_{15/2}$ (уровень 1), $^4I_{13/2}$ (уровень 2) и $^4S_{3/2}$ (уровень 3) иона эрбия (рис. 2). В простейшем приближении для малых мощностей ИК-излучения заселенности электронами основного (N_1) и двух возбужденных (N_2 и N_3) состояний связаны следующим образом с интенсивностями накачки:

$$N_2/\tau_2 = \alpha N_1 P_{12} \text{ или } N_2 = \alpha N_1 P_{12}\tau_2, \quad (1)$$

$$N_3/\tau_3 = \beta N_2 P_{23} \text{ или } N_3 = \beta N_2 P_{23}\tau_3, \quad (2)$$

где α и β – коэффициенты пропорциональности, а τ_2 и τ_3 – постоянные времени жизни возбужденных уровней. Таким образом, число заброшенных светом электронов с нижнего уровня равно

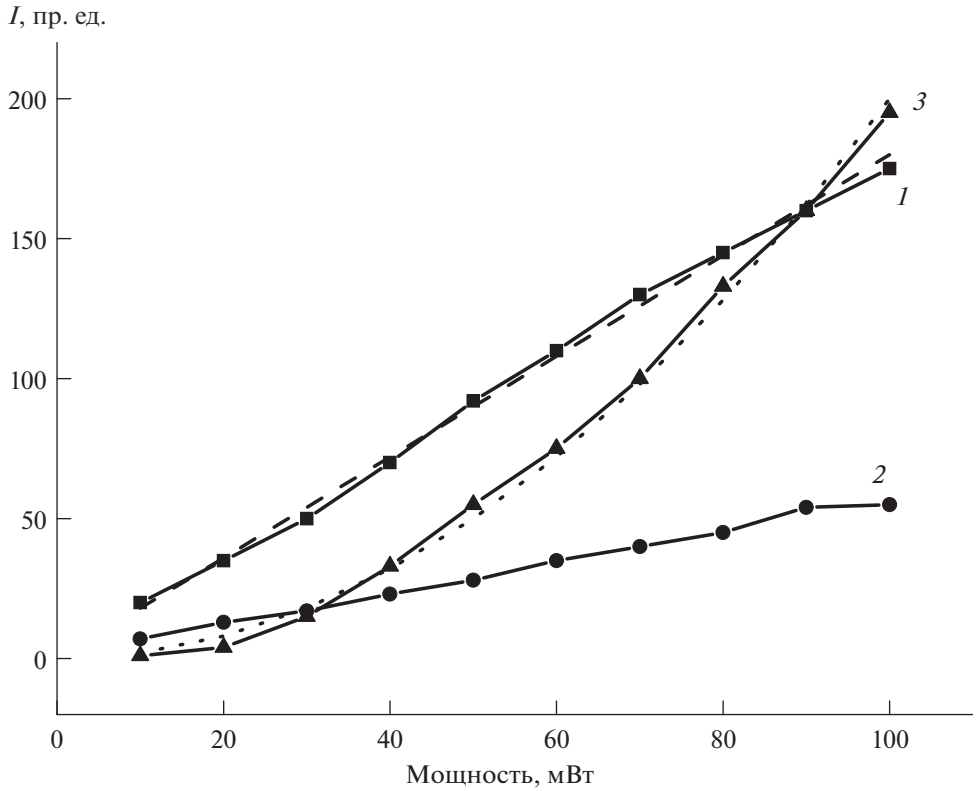

Рис. 5. Зависимости интенсивности антистоксовой ФЛ в видимой области кристаллов CaF_2:Er (0.5 ат. %) при двухфотонном возбуждении лазером 1550 нм и излучением 840 (*1*), 1140 (*2*) и 970 нм (*3*) лампы накаливания от мощности последнего (T = 300 K): штриховые кривые – теоретические линейная и квадратичная зависимости.

числу рекомбинирующих носителей и населенность самого верхнего уровня 3 следующим образом зависит от мощности ИК-источников:

$$N_3 = \beta\alpha N_1 P_{12}\tau_2 P_{23}\tau_3. \quad (3)$$

Но это и есть зависимость интенсивности антистоксовой ФЛ в нашем случае. Видно, что при разной длине волны двух инфракрасных фотонов зависимость от мощности линейна для каждого из них (рис. 5, кривые *1* и *2*), а при последовательном поглощении двух одинаковых фотонов – квадратичная (кривая *3*). Следовательно, отрицательные пики нашего модулированного возбуждения (рис. 3) обусловлены поглощением двух одинаковых фотонов – 660 или 970 нм соответственно. Равенство (3) определяет также полярность пиков модулированного возбуждения ФЛ, так как включение излучения лазера 1550 нм увеличивает населенность уровней энергии $^4I_{13/2}$, но уменьшает населенность основного уровня $^4I_{15/2}$ ионов эрбия. Частота оптической модуляции не может быть слишком большой (менее 100 Гц) и определяется временем жизни метастабильного состояния $^4I_{13/2}$ (порядка 1 мс).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Бриджмена в двухзонной печи из расплава получены кристаллы CaF_2:Er с концентрацией примеси 0.5 ат. %. Изучена люминесценция данного соединения, проведен анализ спектров ФЛ и возбуждения фотолюминесценции при однофотонном и двухфотонном механизме возбуждения ионов Er^{3+}. Обнаружено появление антистоксовой зеленой и красной люминесценции кристаллов CaF_2:Er при одновременном облучении двумя ИК-фотонами с разной энергией. Основной эффект в изменении спектров ФЛ для разной энергии возбуждающих ИК-фотонов дают последовательность резонансных переходов между энергетическими уровнями ионов эрбия и увеличение относительного вклада высоколежащих уровней энергии по сравнению с нижними. Если рассматривать последовательность переходов при антистоксовой люминесценции: поглощение первого ИК-фотона, поглощение второго ИК-фотона и излучательный переход вниз, то вероятность каждого следующего перехода в антистоксовых люминофорах должна быть выше, чем предыдущего.

Что касается модуляции оптических свойств кристаллов, то использование лазера накачки для

заселения метастабильных электронных уровней существенно изменяет электронную подсистему примесных атомов. Это изменение гораздо больше, чем при возмущении волновых функций электрона электрическим, магнитным или акустическим полем в методах электро-, магнито- и акустомодуляции. Поэтому методика оптической модуляции поглощения, преломления или люминесценции кристаллов гораздо перспективней для создания переключающих устройств различного типа. Модуляция видимой антистоксовой ФЛ в материалах, легированных редкоземельными элементами, позволит создать трехмерные телевизионные системы с ИК-возбуждением, работающие в реальном времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polman A.* Erbium Implanted Thin Film Photonic Materials // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. № 1. P. 1–37.
2. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139–174.
3. *Каминский А.А.* Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 122 с.
4. *Pei X., Hou Y., Zhao S., Xu Z., Teng F.* Frequency upconversion of Tm^{3+} and Yb^{3+} Codoped $YLiF_4$ Synthesized by Hydrothermal Method // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 90. P. 270–274.
5. *Георгобиани А.Н., Бартоу К., Беналоул П., Бахтияр-лы И.Б., Тагиев К.О.* Люминесценция кристаллов $BaSiO_3$, активированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 9. С. 1110–1113.
6. *Орлова А.И., Плескова С.Н., Маланина Н.В., Шушунов А.Н., Горшкова Е.Н., Пудовкина Е.Е., Горшков О.Н.* АП-конверсионный люминофор $Ca_3(PO_4)_2:Er^{3+}$, Yb^{3+} для живых систем // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 7. С. 745–750.
7. *Георгобиани А.Н., Гутан В.Б., Казарян М.А., Кротов А.В., Манаширов О.Я., Тимофеев Ю.П.* Новый невидимый ИК-люминофор $Y_2O_2S:Er^{3+}$, Ce^{3+} // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 10. С. 1243–1248.
8. *Манаширов О.Я., Георгобиани А.Н., Гутан В.Б., Зверев Е.М., Лобанов А.Н.* Полифункциональные антистоксовые люминофоры белого цвета свечения на основе Y_2O_2S // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 7. С. 825–831.
9. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартоу К., Беналоул П.* Инфракрасная люминесценция соединений $Y_2O_2S:Er^{3+}$ и $Y_2O_3:Er^{3+}$ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
10. *Батыгов С.Х., Кулевский Л.А., Прохоров А.М., Савельев А.Д., Смирнов В.В., Осико В.В.* Лазер на кристалле CaF_2:Er при комнатной температуре // Квант. электроника. 1974. Т. 1. С. 2633–2639.
11. *Boulanger P.L., Doualan J.L., Girard S., Margerie J., Moncorge R.* Excited-State Absorption Spectroscopy of Er^{3+} Doped $Y_3Al_5O_{12}$, YVO_4 and Phosphate Glass // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 16. P. 11380–11390.
12. *Грузинцев А.Н., Каримов Д.Н.* Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции кристаллов $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$ // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 116–120.