

Селективное излучение Er_2O_3 в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра при облучении CO_2 -лазером на длине волны 10.6 мкм

В.М.Марченко

Проведены видео- и спектральные исследования интенсивного селективного излучения порошка Er_2O_3 в видимом и ближнем ИК диапазонах спектра при возбуждении излучением CO_2 -лазера на длине волны 10.6 мкм. Спектры селективного излучения в диапазоне 460–1700 нм соответствовали спектрам Er^{3+} при катодо-, фото- и тепловом возбуждении. Конверсия излучения CO_2 -лазера в селективное излучение объясняется возбуждением энергетических уровней $^4I_{13/2}$ флуктуациями локальных амплитуд колебаний и ап-конверсионными переходами на более высокие уровни энергии Er^{3+} . Селективное излучение применимо для визуализации, цифровой фото- и видеорегистрации лазерного излучения, соответствующего спектрам поглощения оксидных экранов, и преобразования теплоты в лазерное излучение методом резонансной и узкополосной накачки активных сред в видимой и ИК областях спектра.

Ключевые слова: ап-конверсионное и лазерное излучение Er^{3+} , селективные эмиттеры, спектроскопия, визуализация.

1. Оптические свойства кристаллов и стекол, активированных примесными ионами Er^{3+} , интенсивно исследуются и эффективно применяются в лазерах, волоконно-оптических и оптоэлектронных телекоммуникационных приборах, в сенсорах [1–11], а также в селективных эмиттерах (СЭ) термофотовольтаических (ТФВ) электрогенераторов [12–14]. Повышенный интерес вызывает ап-конверсия населенности энергетических уровней Er^{3+} вследствие резонансных кросс-релаксационных переходов между возбужденными состояниями экранированной оболочки электронной конфигурации $4f^{11}$ [1–3, 6, 7, 9, 11]. Ап-конверсионное преобразование излучения с длинами волн $\lambda \sim 0.8, 1$ и 1.5 мкм в люминесценцию Er^{3+} в видимой области спектра является одним из методов визуализации излучения в ближнем диапазоне ИК спектра.

Распространенными методами визуализации излучения в среднем диапазоне ИК спектра являются тепловидение (термография) и температурное тушение люминесценции экранов [15, 16]. В областях спектра 5 и 10 мкм используются высокочувствительные тепловизионные устройства на основе полупроводниковых или болометрических матриц, апертура которых (~ 1 см) ограничена числом приемных элементов размером ~ 20 мкм. Визуализация больших (свыше 10 см) апертур волновых фронтов ИК излучения осуществляется методом термического тушения возбуждаемой ультрафиолетом люминесценции ZnS , CdS и др., в результате которого на пленочных экранах формируется негативное изображение.

Для тугоплавких оксидов редких земель характерны не сплошные, а селективные спектры термического излучения [17–19], которое эффективно применяется в селективных эмиттерах ТФВ электрогенераторов [12–14]. В

работах [17, 18] исследовалась температурная зависимость спектральной излучательной способности раскаленного порошка Er_2O_3 в интервале температур 873–1493 К. При температуре Er_2O_3 более 873 К в синей, зеленой и красной областях спектра наблюдались широкие спектральные линии, интенсивности которых при 1273 К в несколько раз превышали интенсивность излучения абсолютно черного тела при той же температуре [17, 18]. В работе [18] это объяснялось дополнительной люминесценцией, вызванной термической трансформацией химических и (или) физических свойств порошка. Однако согласно [19] спектральная эмиссионная способность спрессованных из порошка Er_2O_3 таблеток в видимой и ближней ИК областях спектра в диапазоне температур 1540–1873 К была меньше 0.6.

2. В настоящей работе сообщаются результаты экспериментального исследования интенсивного селективного излучения микрокристаллического порошка Er_2O_3 в видимой и ближней ИК областях спектра при возбуждении электроразрядным CO_2 -лазером с мощностью непрерывного излучения ~ 100 Вт на $\lambda = 10.6$ мкм и рассматривается возможность использования порошка для визуализации лазерного излучения среднего ИК диапазона спектра и резонансного возбуждения лазерно-активных сред.

В экспериментах лазерный пучок направлялся на рыхлый или слегка утрамбованный слой порошка микрокристаллических частиц Er_2O_3 толщиной ~ 1 мм, насыпанного на кремниевую подложку. Характерный размер частиц составлял 5–30 мкм. Средняя мощность лазера задавалась обтюратором, а интенсивность излучения – фокусировкой линзой из NaCl . Интенсивность излучения на поверхности порошка не превышала 2.5 кВт/см² при средней мощности 3.6 Вт. Измеренная температурой хромель-алюмель температура внутри слоя не превышала 1573 К.

Свечение порошка Er_2O_3 фотографировалось цифровой видеокамерой МІТО Е323А с разрешением 1280×1024 пикселей. Лазерное пятно многомодового CO_2 -ла-

В.М.Марченко. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vmarch@kapella.gpi.ru

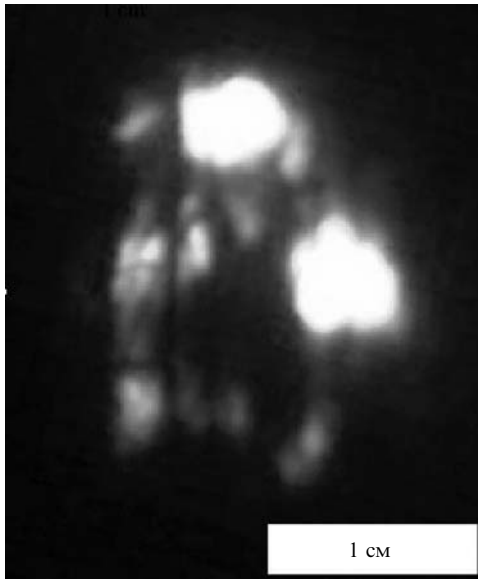


Рис.1. Селективное свечение на экране из слоя порошка Er_2O_3 под действием излучения многомодового CO_2 -лазера с мощностью ~ 100 Вт на длине волны 10.6 мкм.

зера на экране в виде слоя порошка Er_2O_3 показано на рис.1. Спектр излучения образцов в диапазоне 200–1100 нм регистрировался волоконно-оптическим дифракционным спектрометром AvaSpec-2048 (Avantes) со спектральным разрешением приемной линейки полупроводниковых детекторов 0.8 нм. Спектральная чувствительность спектрометра калибровалась по свечению вольфрамовой лампы с яркостной температурой 2854 К. Волоконно-оптический вход спектрометра располагался под малым углом к лазерному пучку на расстоянии ~ 9 см от поверхности образца. Очищенный от шумов методом усреднения по 20 точкам нормированный спектр селективного свечения порошка Er_2O_3 при температуре ~ 1273 К в спектральном диапазоне 350–1100 нм представлен на рис.2,а. На рис.2,б показан спектр селективного свечения порошка Er_2O_3 в области спектра 1100–1700 нм при той же температуре, зарегистрированный волоконно-оптическим дифракционным спектрометром NIR128-1.7-RS232 (Avantes) с плоской функцией спектральной чувствительности приемной линейки из InGaAs.

В табл.1 приведены длины волн широких спектральных линий селективного излучения порошка Er_2O_3 при возбуждении CO_2 -лазером на $\lambda = 10.6$ мкм. По отношению к спектральной линии возбуждения спектр селективного свечения порошка Er_2O_3 является антистоксовым. Его селективность при возбуждении CO_2 -лазером объясняется на основании работ [1, 4, 7, 19] переходами с воз-

Табл.1. Интерпретация спектра селективного излучения порошка Er_2O_3 при облучении CO_2 -лазером на длине волны 10.6 мкм.

Длина волны селективной полосы свечения Er_2O_3 (нм)	Уровни переходов в основное состояние $^4I_{15/2}$ Er^{3+}
460	$^4F_{5/2}$
490	$^4F_{7/2}$
540	$^2H_{11/2}$
560	$^4S_{3/2}$
665	$^4F_{9/2}$
805	$^4I_{9/2}$
980, 1010	$^4I_{11/2}$
1475, 1545	$^4I_{13/2}$

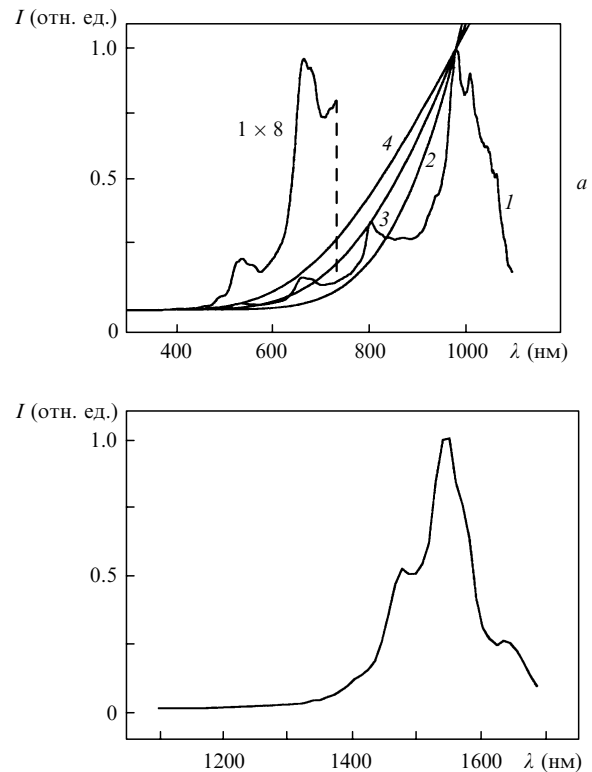


Рис.2. Спектры селективного излучения порошка Er_2O_3 при возбуждении излучением CO_2 -лазера на длине волны 10.6 мкм в области 300–1100 нм (а) и коротковолновые хвосты нормированной функции Планка при температурах 1300 (2), 1700 (3) и 2000 К (4) (1×8 – интенсивность спектра увеличена в 8 раз) (а), а также спектр в области 1100–1700 нм (б).

бужденных электронных состояний экранированной оболочки $^4f_{11}$ трехвалентных ионов Er^{3+} в основное состояние $^4I_{15/2}$. Линейчатый спектр селективного излучения в диапазоне 460–1700 нм при возбуждении CO_2 -лазером соответствовал известным из литературы спектрам порошка Er_2O_3 при катодо-, фото- и тепловом возбуждении. При этом надо учитывать, что в интервале температур 10–1873 К относительная интенсивность переходов $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в спектральном диапазоне 1200–1600 нм слабее зависит от методов возбуждения и температуры, чем интенсивность коротковолновых спектральных линий [3, 4, 19]. Меньшая ширина линий ап-конверсионных спектров люминесценции [3, 5, 6, 9, 11] по сравнению со спектрами стоксовой люминесценции Er^{3+} связана, очевидно, с резонансной лазерной накачкой.

В условиях термодинамического равновесия отношение интенсивностей линий селективного излучения к интенсивности излучения абсолютно черного тела определяет спектральную зависимость излучательной способности или коэффициента серости Er_2O_3 .

Возрастающая с увеличением λ относительная интенсивность полос селективного свечения порошка Er_2O_3 в спектральном диапазоне 400–985 нм интерполировалась спектрами излучения абсолютно черного тела (рис.2, кривые 2–4). Интерполяция не распространялась на всю область 400–1700 нм вследствие несогласованности спектральной чувствительности спектрометров. Поскольку приемником излучения в спектрометре служила линейка полупроводниковых детекторов, кривые спектров абсолютно черного тела вычислялись по формуле Планка для распределения фотонов

$$P(\lambda, T) \sim \left[\lambda^4 \left(\exp \frac{hc}{\lambda k T} - 1 \right) \right]^{-1},$$

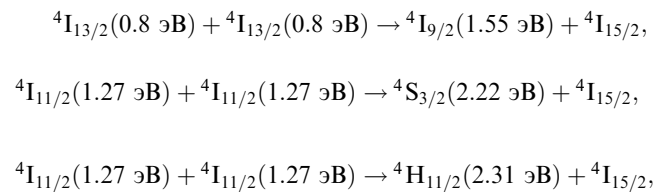
где h – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана; c – скорость света [20]. Интерполяционные кривые нормировались на максимум интенсивности спектральной линии 980 нм (${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) при температурах 1300, 1700 и 2000 К. При измеренной термопарой температуре порошка Er_2O_3 1300 К линии 805 нм (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 665 нм (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) и 560 нм (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) лежат выше интерполяционной кривой 2 (рис.2), т. е. соответствуют более высокой температуре. При $T = 1700$ К интерполяционная кривая касается вершин спектральных линий 980 и 805 нм с близкими ($\sim 100 \text{ c}^{-1}$) вероятностями спонтанных излучательных переходов, но «срезает» линии 665 и 560 нм. При $T = 2000$ К интерполяционная кривая касается вершин спектральных линий 980 и 560 нм и проходит выше остальных линий. Температуры интерполяции оказались существенно выше экспериментально измеренных температур порошка Er_2O_3 (менее 1573 К). Этот факт не противоречит наблюдению описанного в [17, 18] неравновесного селективного свечения Er_2O_3 , интенсивность спектральных линий которого в температурном интервале 1213–1313 К в синей, зеленой и красной областях спектра превышала интенсивность излучения абсолютно черного тела.

3. Конверсия тепловой энергии в селективное излучение редкоземельных ионов исследовались теоретически, главным образом, для описания ТФВ процессов [21, 22]. Согласно представленным в этих работах моделям селективное излучение возникает в результате радиационных переходов внутри экранированной электронной оболочки ионов 4f-конфигурации. Полагалось, что безызлучательное возбуждение электронных состояний происходит вследствие возмущений электронной оболочки в результате теплового смещения зарядов при электрон-фононном взаимодействии [22]. С ростом температуры в равновесных условиях относительная интенсивность линий селективного излучения должна соответствовать бoльцмановской населенности электронных уровней. Однако измеренная температурная зависимость спектральной излучательной способности таблеток из порошка Er_2O_3 в интервале 873–1873 К [17–19], увеличение относительной интенсивности коротковолновых линий селективного свечения с ростом температуры [19], а также интерполяция спектров в данной работе свидетельствуют о нарушении равновесия.

Проанализируем механизм конверсии лазерного излучения на длине волны 10.6 мкм в селективное излучение Er^{3+} в видимой и ближней ИК областях спектра. Рассмотрим возможные процессы возбуждения электронных уровней Er^{3+} излучением CO_2 -лазера. Энергия ИК фотонов (~ 0.12 эВ, $\lambda = 10.6$ мкм) меньше энергии уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ (~ 0.8 эВ, $\lambda = 1.55$ мкм), и при заданной интенсивности лазерного излучения вероятность многофотонных переходов ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ мала. Лазерное излучение на длине волны 10.6 мкм было локализовано на порошке Er_2O_3 . Собственное поглощение излучения CO_2 -лазера кристаллической матрицей Er_2O_3 ведет к нагреву образцов. Спектральная излучательная способность граната $\text{Er}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}$ континуальна (~ 0.8) в области 5.3–10 мкм [12]. Тепловая энергия в микрокристаллическом порошке Er_2O_3 сосредоточена в рассматриваемой области температур, главным образом, в колебательных степенях

свободы. Естественно считать термическое возбуждение фононов источником энергии возбуждения уровней ${}^4\text{I}_{13/2}$. Наиболее вероятно, что при возбуждении ИК излучением многофононный флуктуационный механизм возбуждения уровней ${}^4\text{I}_{13/2}$ реализуется аналогично механизму диффузии в кристаллах, когда энергия фононов (в данном случае менее 0.25 эВ) меньше высоты потенциального барьера [23]. В элементарном акте потенциальная энергия при локальном превышении равновесных смещений ионов в результате случайной синхронизации фаз нормальных колебаний достигает энергии возбуждения уровней ${}^4\text{I}_{13/2}$.

Последующее кооперативное взаимодействие возбужденных электронных состояний ионов Er^{3+} и кросс-релаксация сопровождаются ап-конверсионными электронными переходами [1–3, 5, 7, 9, 11]



ведущими к заселению более высоких состояний, с которых происходит люминесценция в видимой области спектра.

На ап-конверсионный механизм селективного излучения Er_2O_3 указывает описанная выше температурная зависимость интенсивности коротковолновых линий термического излучения таблеток из порошка Er_2O_3 [19]. Косвенным подтверждением такого механизма селективного свечения Er_2O_3 служит малая вероятность безызлучательной релаксации первого возбужденного электронного состояния ${}^4\text{I}_{13/2}$ в легированных эрбием стеклах при относительно низких температурах. При характерном для комнатной температуры времени жизни уровня ${}^4\text{I}_{13/2}$ порядка 5–10 мс [24] эта вероятность в 100 раз меньше вероятности излучательных переходов в основное состояние ${}^4\text{I}_{15/2}$ или сравнима с ней. Населенность N уровней ${}^4\text{I}_{13/2}$ определяется в равновесных условиях фактором $N({}^4\text{I}_{13/2})/N({}^4\text{I}_{15/2}) = \exp(-hc/\lambda kT)$. В микрокристаллах Er_2O_3 при $T = 1300$ К населенность уровней $N({}^4\text{I}_{13/2}) \approx 1.7 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ сравнима с населенностью этих уровней при резонансном лазерном возбуждении ап-конверсионной люминесценции в примесных материалах. Температурная вспышка селективного свечения [18] качественно объясняется увеличением интенсивности линий ап-конверсионной люминесценции с температурным ростом $N({}^4\text{I}_{13/2})$ из-за увеличения плотности флуктуаций на начальной стадии нагрева и конкурирующим процессом тушения люминесценции при более высоких температурах. Согласно термодинамической модели СЭ [21] при конверсии теплоты в селективное излучение могут возникать неравновесные условия вследствие радиационного охлаждения возбужденных состояний ионов эрбия.

4. Анализ известных и проведенных в данной работе спектральных исследований объясняет механизм конверсии лазерного излучения среднего ИК диапазона в селективное излучение Er_2O_3 видимого и ближнего ИК диапазонов спектра и его температурную зависимость. Обращено внимание на роль ап-конверсионного возбуждения коротковолновых линий селективного излучения. Ис-

пользование селективного излучения редкоземельных оксидов открывает новые возможности для визуализации, цифровой фото- и видеорегистрации распределений интенсивности на широкоапертурных экранах, расширяет области применения спектрометрии и интерферометрии лазерного излучения. Область спектральной чувствительности экранов определяется спектрами поглощения оксидных слоев и материала подложки. Контраст изображений зависит от структуры оксидных экранов и градиентов температур в светящемся слое.

Эффективность СЭ определяется отношением потока энергии излучения оксидных слоев в видимой и ближней ИК областях спектра к тепловым потокам в нагревателе с теплотериями, в том числе на тепловое излучение в окружающее пространство. Отношение полезной для ТФВ электрогенераторов энергии излучения к полной энергии излучения СЭ достигает $\sim 40\%$, а коэффициент преобразования тепловой энергии в электрическую равен $\sim 10\%$ [12, 13]. Высокоэффективные СЭ на основе редкоземельных оксидов представляют интерес как преобразователи тепловой энергии в резонансное и узкополосное селективное излучение накачки лазерно-активных сред в видимой и ИК областях спектра. Селективное излучение Er_2O_3 резонансно электронным уровням эрбиевых лазеров. Интенсивная спектральная линия селективного излучения Yb_2O_3 на длинах волн 0.9–1.1 мкм перехода $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ионов Yb^{3+} соответствует линиям поглощения перехода $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} [19]. Практический интерес представляют также СЭ с широкополосным спектром видимого излучения на основе оксидных смесей.

Автор выражает благодарность К.Н.Фирсову, В.А. Юрьеву, В.В.Смирнову и В.И.Фабелинскому за полезные обсуждения, В.М.Бороздову за помощь при проведении экспериментов, М.Г.Войтику и А.Л.Томашуку за содействие в исследовании спектров.

1. Багдасаров Х.С., Жеков В.И., Лобачев В.А. и др. *Труды ИОФАН*, **19** (5), 5 (1989).
2. Van der Ziel J.P., Ostermayer F.W., Van Uitert L.G. *Phys. Rev. B*, **2**, 4432 (1970).
3. Jaba N., Kanoun A., Mejri H., et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **12**, 4523 (2000).
4. Plugaru R., Piqueras J., Nogales E., et al. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **4**, 8834 (2002).
5. Lin H., Jiang S., Wu J., et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 812 (2003).
6. Seat H.C., Sharp J.H. *Meas. Sci. Technol.*, **14**, 279 (2003).
7. Kik P.G., Polman A. *J. Appl. Phys.*, **93**, 5008 (2003).
8. Lira A., Camarillo I., Camarillo E., et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 5925 (2004).
9. Diaz-Torres A., De la Rosa-Cruz E., Salas P., Angeles-Chavez C. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 2489 (2004).
10. Fujii M., Imakita K., Watanabe K., Hayashi S. *J. Appl. Phys.*, **95**, 272 (2004).
11. Yang Z., Xu S., Hu L., Jiang Z. *J. Mater. Sci.*, **39**, 2223 (2004).
12. Chubb D.L., Pal A.-M.T., Patton M.O., Jenkins P.P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2551 (1999).
13. Bitnar B., Durisch W., Mayor J.-C., et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **73**, 221 (2002).
14. Licciulli A., Diso D., Torsello G., et al. *Semicond. Sci. Technol.*, **18**, S174 (2003).
15. Бажулин А.П., Ирисова Н.А., Сасоров В.П. *Вестник АН СССР*, **12**, 15 (1973).
16. Зайцев Л.М., Ключников В.М., Сонин А.С. и др. *Квантовая электроника*, **4**, 1351 (1977).
17. Mallory W.S. *Phys. Rev.*, **14**, 54 (1919).
18. Nichols E.L., Howes H.L. *Phys. Rev.*, **19**, 300 (1922).
19. Guazzoni G.E. *Appl. Spectroscopy*, **26**, 60 (1972).
20. *Таблицы физических величин*. Под ред. И.К.Кикоина (М.: Атомиздат, 1976, с. 644).
21. Golovlev V.V., Winston Chen C.H., Garrett W.R. *App. Phys. Letts.*, **69**, 280 (1996).
22. Torsello G., Lomascollo M., Licciulli A., et al. *Nature Mater.*, **3**, 632 (2004).
23. Болтакс И. *Диффузия в полупроводниках* (М.: ГИФМЛ, 1961).
24. Yang J., Dai S., Dai N., et al. *J. Lumin.*, **106**, 9 (2004).