

# Визуализатор двухмикронного лазерного излучения на основе кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$

А.А.Ляпин, П.А.Рябочкина, С.Н.Ушаков, П.П.Федоров

*Исследованы спектры антистоксовой люминесценции в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ , обусловленные переходами  ${}^5G_4 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5G_5 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_4({}^5S_2) \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$ ,  ${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$ ,  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_6$ ,  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ ,  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ , при возбуждении уровня  ${}^5I_7$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Предложен способ визуализации ИК излучения в двухмикронном диапазоне спектра с использованием кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ . Сделана оценка энергетической эффективности преобразования кристаллом  $\text{CaF}_2-1$  мол. %  $\text{HoF}_3$  двухмикронного лазерного излучения в излучение красной области спектра 620–680 нм, которая не превышает 0.02%.*

**Ключевые слова:** кристаллы  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ , антистоксовая люминесценция, визуализация ИК излучения.

## 1. Введение

Одной из актуальных задач современной фотоники является поиск материалов для визуализации ИК лазерного излучения. Из доступных источников информации известно, что используемые в настоящее время коммерческие визуализаторы преобразовывают в видимый свет ИК излучение с длиной волны, не превышающей 1.7 мкм. Например, рабочий спектральный диапазон визуализаторов, выпускаемых фирмой Roithner Lasertechnik (Германия), составляет 0.7–1.7 мкм [1]. В то же время для практических применений нужны визуализаторы, преобразующие в видимый свет ИК излучение с длинами волн, превышающими 1.7 мкм. Они представляют интерес для визуализации излучения двухмикронных лазеров, активно разрабатываемых в настоящее время для целей медицины и создания лидарных систем [2–5].

Преобразование ИК излучения в видимый свет большинством используемых в настоящее время визуализаторов основано на явлении антистоксовой люминесценции с уровней  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  при возбуждении уровня  ${}^4I_{13/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в различных соединениях, активированных этими ионами.

В то же время, начиная с 60-х гг. прошлого века, активно изучается антистоксовая люминесценция видимого и ближнего инфракрасного диапазонов длин волн, возникающая в кристаллах типа флюорита, легированных ионами  $\text{Ho}^{3+}$  ( $\text{MF}_2:\text{Ho}$ , где  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Особенности данных материалов являются низкая энергия фонона, неравновероятное распределение примеси и склонность к образованию кластеров ионов активаторов при определенной их концентрации [6].

В 1964 г. Браун и Шанд [7] наблюдали антистоксовую люминесценцию в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  в красной, зеленой и синей областях спектра при возбуждении ламповыми источниками света и предложили использовать кристаллы  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  в качестве квантовых счетчиков и ИК визуализаторов. Работа [8] посвящена исследованию антистоксовой люминесценции на переходе  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  при возбуждении уровня  ${}^5I_6$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 1.16$  мкм). Авторы [9] предлагают использовать кристаллы  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  для создания апконверсионных лазеров. Следует отметить, что впервые лазерная генерация на кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  на длине волны 551.2 нм (переход  ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ ) при температуре 77 К была получена в 1965 г. Осико с коллегами [10].

Отмечая технологические особенности получения монокристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ , необходимо заметить, что близкий к единице коэффициент распределения  $\text{HoF}_3$  при кристаллизации расплава  $\text{CaF}_2$  [11] облегчает выращивание монокристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  высокого оптического качества.

Анализ работ [7–10, 12–20], посвященных исследованию антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ , в том числе и опубликованных в последнее время, свидетельствует о большом интересе исследователей к наблюдению и изучению механизмов антистоксовой люминесценции в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ . Однако мы не обнаружили работ, посвященных исследованию антистоксовой люминесценции в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  при возбуждении двухмикронным излучением уровня  ${}^5I_7$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Цель настоящей работы – исследование антистоксовой люминесценции в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  при возбуждении уровня  ${}^5I_7$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , а также оценка потенциальной возможности использования этих материалов в качестве визуализаторов двухмикронного лазерного излучения.

## 2. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{CaF}_2-1$  мол. %  $\text{HoF}_3$  и  $\text{CaF}_2-3$  мол. %  $\text{HoF}_3$  выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной ка-

А.А.Ляпин, П.А.Рябочкина. Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, Россия, 430005 Саранск, ул. Большевикская, 68; e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru, andrei\_lyapin@mail.ru  
С.Н.Ушаков, П.П.Федоров. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

мере в графитовых тиглях с графитовым нагревателем сопротивления и графитовыми тепловыми экранами [21]. Образцы для исследования изготовлены в виде плоскопараллельных пластинок толщиной 0.55 и 5 мм.

Спектры поглощения ионов Ho<sup>3+</sup> в кристалле CaF<sub>2</sub>:Ho были зарегистрированы с помощью сканирующего двухлучевого спектрофотометра с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950.

В качестве источника возбуждения уровня <sup>5</sup>I<sub>7</sub> ионов Ho<sup>3+</sup> в кристаллах CaF<sub>2</sub>:Ho использовался непрерывный твердотельный лазер на кристалле LiYF<sub>4</sub>:Tm, излучающий на длине волны 1912 нм. Диаметр пучка падающего лазерного излучения, сфокусированного на кристалл, составил 230 мкм. Люминесценция ионов Ho<sup>3+</sup> в кристалле CaF<sub>2</sub>:Ho, возникающая при возбуждении излучением двухмикронного лазера, регистрировалась с использованием автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-23. Синхронное детектирование сигнала при регистрации спектров люминесценции осуществлялось с помощью синхронного усилителя SR-810. В качестве приемников излучения в зависимости от спектрального диапазона использовались ФЭУ-79, ФЭУ-83 и фотодиод ФД-7Г. При регистрации зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции от мощности излучения возбуждения использовался набор нейтральных светофильтров для ослабления возбуждающего излучения. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Спектральная интенсивность излучения люминесценции в диапазоне спектра 620–680 нм измерялась с исполь-

зованием интегрирующей сферы OL IS-670-LED и спектрорадиометра OL-770 UV/VIS (Gooch & Housego). Мощность двухмикронного излучения, поглощенного в кристалле CaF<sub>2</sub>:Ho, измерялась с помощью измерителя мощности 11 PMK-30H-H5 (Standa).

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлен спектр поглощения для перехода <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> ионов Ho<sup>3+</sup> в кристаллах CaF<sub>2</sub>:Ho. Регистрация антистоксовой люминесценции осуществлялась возбуждением уровня <sup>5</sup>I<sub>7</sub> ионов Ho<sup>3+</sup> излучением LiYF<sub>4</sub>:Tm-лазера на длине волны 1912 нм (длина волны возбуждения показана стрелкой).

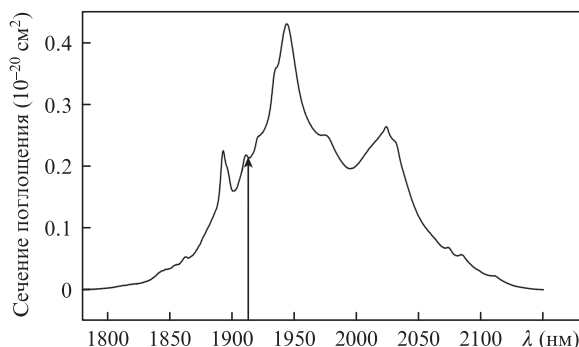


Рис.1. Спектр поглощения для перехода <sup>5</sup>I<sub>8</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> ионов Ho<sup>3+</sup> в монокристалле состава CaF<sub>2</sub>-1 мол.% HoF<sub>3</sub> при T = 300 К.

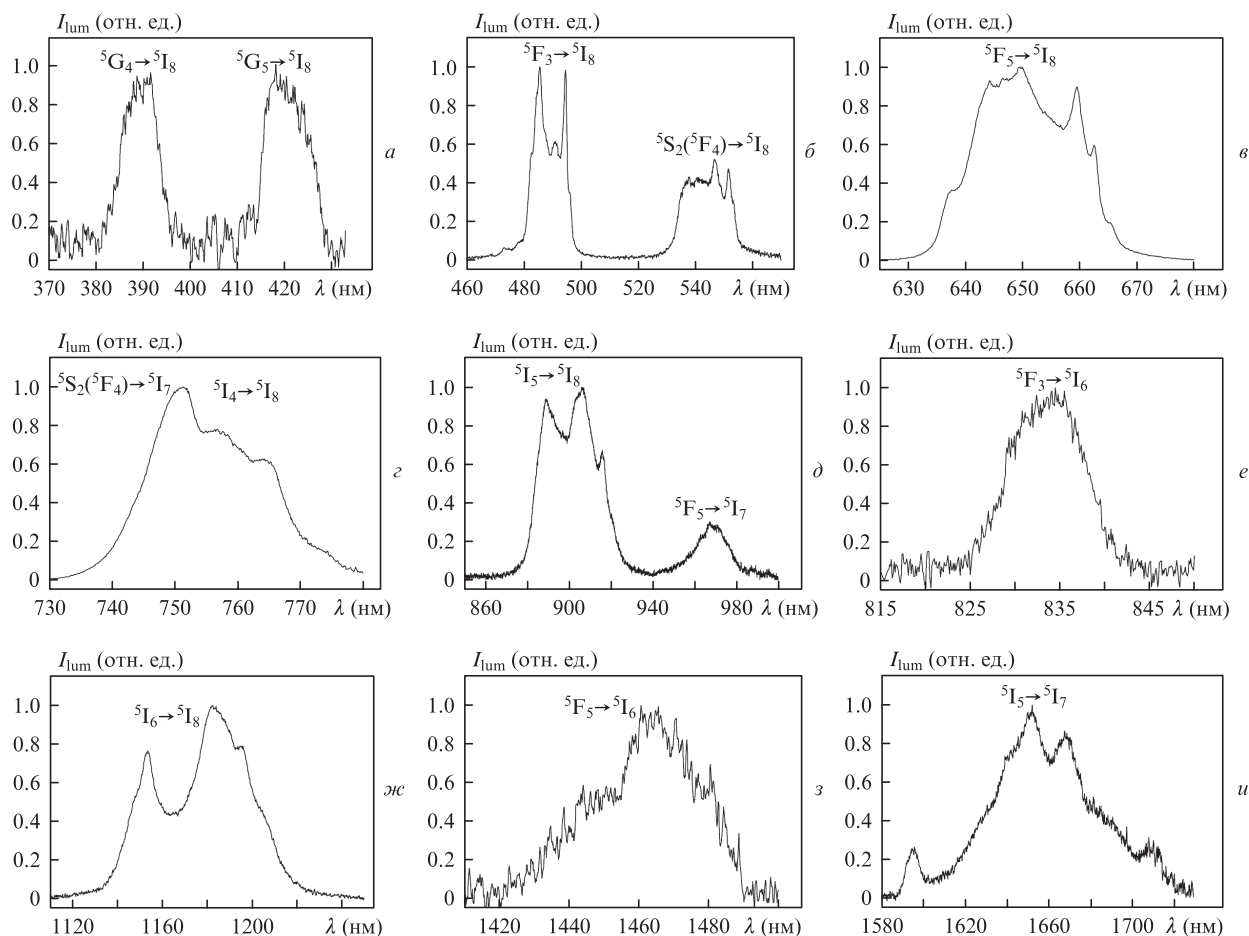


Рис.2. Нормированные спектры люминесценции ионов Ho<sup>3+</sup> в монокристалле CaF<sub>2</sub>-1 мол.% HoF<sub>3</sub> для переходов <sup>5</sup>G<sub>4</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>G<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (а), <sup>5</sup>F<sub>3</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>S<sub>2</sub>(<sup>5</sup>F<sub>4</sub>) → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (б), <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (в), <sup>5</sup>S<sub>2</sub>(<sup>5</sup>F<sub>4</sub>) → <sup>5</sup>I<sub>7</sub>, <sup>5</sup>I<sub>4</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (з), <sup>5</sup>I<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub>, <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> (д), <sup>5</sup>F<sub>3</sub> → <sup>5</sup>I<sub>6</sub> (е), <sup>5</sup>I<sub>6</sub> → <sup>5</sup>I<sub>8</sub> (ж), <sup>5</sup>F<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>6</sub> (з) и <sup>5</sup>I<sub>5</sub> → <sup>5</sup>I<sub>7</sub> (и) при T = 300 К.

Спектры антистоксовой люминесценции в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра, соответствующие переходам  ${}^5G_4 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5G_5 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_7$ ,  ${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$ ,  ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_6$ ,  ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ ,  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ ,  ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , зарегистрированные при данном способе возбуждения, показаны на рис.2,а–и.

Спектры люминесценции, представленные на рис.2, получены при одинаковой интенсивности возбуждающего лазерного излучения. Ширина щели монохроматора и коэффициент усиления приемной системы при регистрации каждого конкретного спектра устанавливались в соответствии с оптимальными условиями его регистрации. Интенсивность люминесценции  $I_{\text{lum}}$  нормирована на интенсивность в максимуме спектра.

Наличие для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  интенсивной антистоксовой люминесценции в диапазоне 630–670 нм позволило нам предложить способ визуализации ИК излучения в двухмикронной области спектра. Возможность визуализации продемонстрирована нами с помощью транспаранта, представляющего собой алюминиевую подложку, на которую с помощью связующего нанесен порошок из размолотого кристалла  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ . При освещении данного транспаранта излучением  $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ -лазера наблюдалось пятно ярко-красного цвета.

В настоящей работе также проведены исследования зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции на переходе  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  от интенсивности возбуждающего излучения. Эти зависимости приведены на рис.3.

Из литературных данных известно, что зависимость интенсивности антистоксовой люминесценции  $I_{\text{lum}}$  от интенсивности возбуждающего длинноволнового излучения  $I_{\text{ex}}$  в отсутствие насыщения выражается формулой [22]:

$$I_{\text{lum}} \propto (I_{\text{ex}})^n, \quad (1)$$

где  $n$  – количество поглощенных фотонов, необходимых для заселения верхнего энергетического уровня перехода. Для заселения уровня  ${}^5F_5$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 1912 нм необходимо участие трех фотонов. Согласно формуле (1) тангенс угла наклона зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции  $I_{\text{lum}}$  с уровня  ${}^5F_5$  на уровень  ${}^5I_8$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  от интенсивности  $I_{\text{ex}}$  возбуждающего излучения в двойных логарифмических координатах должен быть равен 3. Однако из наших экспериментов следует, что для кристалла  $\text{CaF}_2-1$  мол. %  $\text{HoF}_3$  в интервале значений интенсивности возбуждения 180–310 Вт/см<sup>2</sup> тангенс угла наклона зависимости  $\lg(I_{\text{lum}})$  от  $\lg(I_{\text{ex}})$  равен 2.3, а для интервала интенсивностей 1.14–2.14 кВт/см<sup>2</sup> тангенс угла наклона равен 1.5 (рис.3). Причина уменьшения тангенса угла наклона зависимости  $\lg(I_{\text{lum}})$  от  $\lg(I_{\text{ex}})$  в случае антистоксовой люминесценции в различных соединениях с редкоземельными ионами исследовалась авторами [22]. По их мнению, такое уменьшение обусловлено конкуренцией процессов излучательной и многофононной релаксации уровня, с которого наблюдается люминесценция, и процессов межионного взаимодействия, обеспечивающих

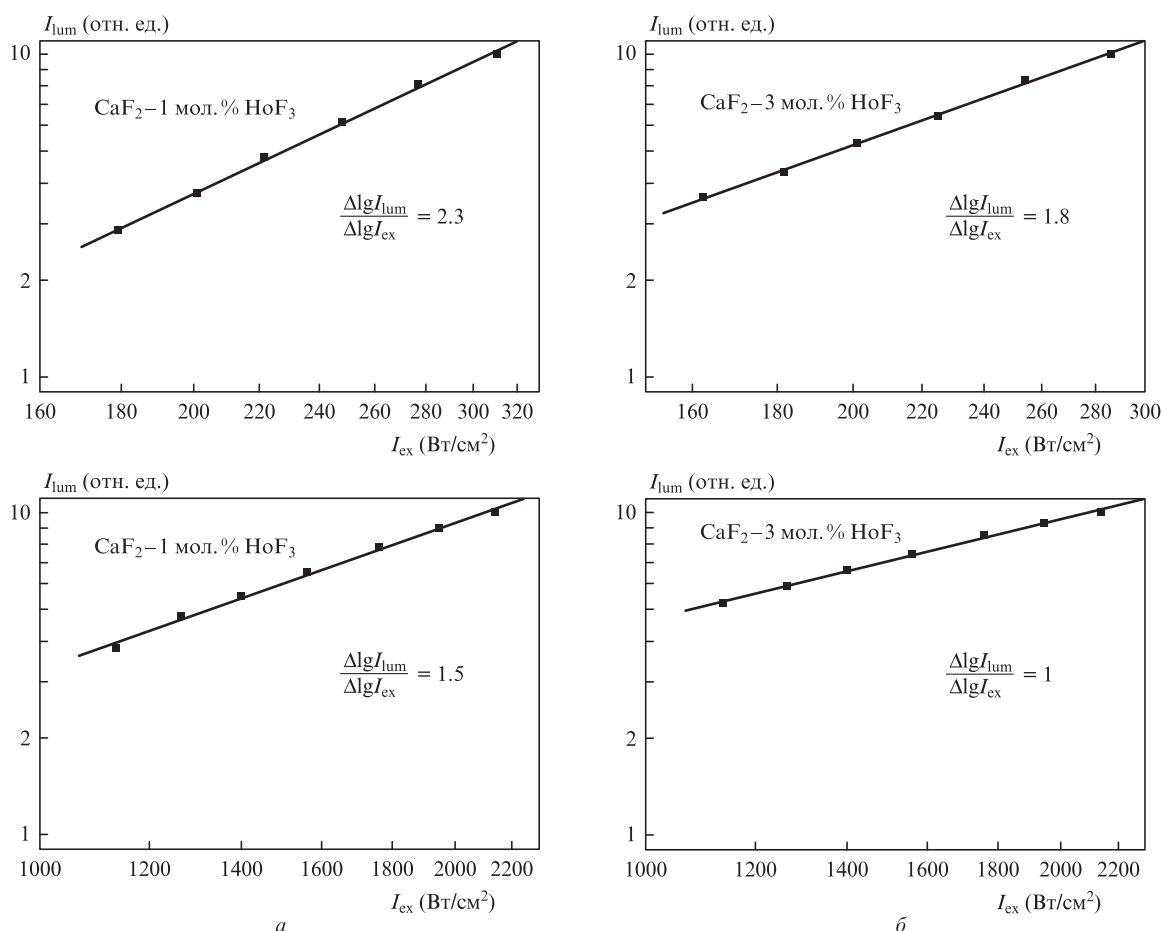


Рис.3. Зависимости интенсивности антистоксовой люминесценции на переходе  ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  от интенсивности возбуждающего излучения  $\text{LiYF}_4$ -лазера в кристаллах  $\text{CaF}_2-1$  мол. %  $\text{HoF}_3$  (а) и  $\text{CaF}_2-3$  мол. %  $\text{HoF}_3$  (б).

разгрузку данного уровня. На наш взгляд, именно наличие процессов межзонного взаимодействия ионов  $\text{Ho}^{3+}$  на промежуточных уровнях в кристаллах  $\text{CaF}_2-1 \text{ мол. \% HoF}_3$  объясняет то, что тангенс угла наклона зависимости  $\lg(I_{\text{lum}})$  от  $\lg(I_{\text{ex}})$  отличен от 3. О существовании таких процессов в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  может свидетельствовать наличие люминесценции, спектры которой показаны на рис.2. Уменьшение тангенса угла наклона от 2.3 до 1.5 при увеличении интенсивности возбуждающего излучения для кристалла  $\text{CaF}_2-1 \text{ мол. \% HoF}_3$  указывает на то, что при высоких интенсивностях возбуждающего излучения процессы межзонного взаимодействия ионов  $\text{Ho}^{3+}$  на уровне  $^5\text{F}_5$  становятся более эффективными.

Уменьшение тангенса угла наклона зависимости  $\lg(I_{\text{lum}})$  от  $\lg(I_{\text{ex}})$  для антистоксовой люминесценции с уровня  $^5\text{F}_5$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$  при увеличении концентрации ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в кристалле  $\text{CaF}_2-3 \text{ мол. \% HoF}_3$  (рис.3,б) объясняется увеличением поглощенной мощности при увеличении концентрации ионов  $\text{Ho}^{3+}$ .

Проведена оценка энергетической эффективности преобразования кристаллом  $\text{CaF}_2-1 \text{ мол. \% HoF}_3$  двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона спектра 620–680 нм. Излучение двухмикронного YLF<sub>4</sub>:Tm-лазера фокусировалось на образец кристалла  $\text{CaF}_2-1 \text{ мол. \% HoF}_3$ , расположенный в интегрирующей сфере OL IS-670-LED. Мощность антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в диапазоне 620–680 нм измерялась с помощью спектродиометра OL-770 UV/VIS и составила  $2 \times 10^{-5}$  Вт. Мощность излучения, поглощенного в кристалле, измерялась с помощью измерителя мощности 11 РМК-30Н-Н5 и составила 0.1 Вт. Энергетическая эффективность преобразования кристаллом  $\text{CaF}_2-1 \text{ мол. \% HoF}_3$  двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона спектра 620–680 нм не превышает 0.02%.

#### 4. Заключение

В настоящей работе получены спектры антистоксовой люминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ , обусловленные переходами  $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ,  $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_6$ ,  $^5\text{I}_5 \rightarrow ^5\text{I}_7$  при возбуждении уровня  $^5\text{I}_7$  ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Наличие для кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  интенсивной антистоксовой люминесценции в области 630–670 нм обеспечивает способ визуализации ИК излучения двухмикронного спектрального диапазона. Энергетическая эффективность преобразования кри-

сталлом  $\text{CaF}_2-1 \text{ мол. \% HoF}_3$  двухмикронного лазерного излучения в свечение красной области спектра 620–680 нм не превышает 0.02%.

Авторы выражают благодарность С.В.Прыткову за помощь при проведении эксперимента по оценке эффективности преобразования кристаллом  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$  двухмикронного лазерного излучения в свечение красного диапазона спектра. Также, авторы признательны В.М.Рейтерову за помощь при синтезе кристаллов  $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ .

Работа выполнена в рамках Госзадания по НИР в 2014 г. (проект 2914).

1. www.roithner-laser.com.
2. Scholle K., Lamrini S., Koopmann P., Fuhberg P., in *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics* (Rijeka: InTech, 2010).
3. Курков А.С., Камынин В.А., Цветков В.Б., Садовникова Я.Э., Маракулин А.В., Минашина Л.А. *Квантовая электроника*, **42**, 778 (2012).
4. Antipov S.O., Kurkov A.S. *Laser Phys. Lett.*, **10**, 125106 (2013).
5. Lyapin A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N. *Opt. Mater.*, **35** (10), 1859 (2013).
6. Прохоров А.М., Осико В.В. В сб.: *Проблемы современной кристаллографии* (М.: Наука, 1975, с. 280).
7. Brown M.R., Shand W.A. *Phys. Lett.*, **11**, 219 (1964).
8. Verber C.M., Grieser D.R., Jones W.H. *J. Appl. Phys.*, **42**, 2767 (1971).
9. Bullock S.R., Reddy B.R., Venkateswarlu P. *J. Opt. Soc. Am. B*, **14**, 553 (1997).
10. Воронько Ю.К., Каминский А.А., Осико В.В., Прохоров А.М. *ЖЭТФ*, **1**, 5 (1965).
11. Fedorov P.P. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **45**, S268 (2000).
12. Mujaji M., Comins J.D. *Phys. Status Solidi C*, **9**, 2372 (2004).
13. Zhang X., Jouart J.P., Bouffard M., Mary G. *Phys. Status Solidi B*, **184**, 559 (1994).
14. Tang S.H., Zhang H.Y., Kuok M.H., Kee S.C. *Phys. Status Solidi B*, **168**, 351 (1991).
15. Narayana Rao D., Prasad J., Prasad P.N. *Phys. Rev. B*, **28**, 20 (1983).
16. Apanasevich P.A., Gintoft R.I., Korolkov V.S., Makhanev A.G., Skripko G.A. *Phys. Status Solidi B*, **58**, 745 (1973).
17. Esterowitz L., Schnitzler A., Noonan J., Bahler J. *Appl. Opt.*, **7**, 2053 (1968).
18. Gualtieri J.G., DeLhery G.P., AuCoin T.R., Pasrore J.R. *Appl. Phys. Lett.*, **11**, 389 (1967).
19. Seelbinder M.B., Wright J.C. *Phys. Rev. B*, **20**, 4308 (1979).
20. Makhanev A.G., Skripko G.A. *Phys. Status Solidi A*, **53**, 243 (1979).
21. Fedorov P.P., Osiko V.V., in *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. Ed. P.Capper. (West Sussex: John Wiley & Son, Ltd., 2005, p. 339–356).
22. Pollnau M., Gamelin D.R., Luthi S.R., Gudel H.U. *Phys. Rev. B*, **61**, 3337 (2000).