

УДК 621.315;692.3:535.37

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОНОВ $Er^{3+}$ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ИК ЛАЗЕРАМИ

А. Н. Георгобиани<sup>1</sup>, В. Б. Гутан, Б. В. Зубов, О. Я. Манаширов, В. П. Минаев,  
Ю. В. Строганов, А. В. Кротов, Ю. П. Тимофеев, С. В. Семендяев

*Исследованы зависимости интенсивностей полос люминесценции ионов  $Er^{3+}$  для экранов и керамик  $Y_2O_2S : Yb, Er$  кристаллофосфоров от температуры и интенсивности возбуждения полупроводниковыми ИК лазерами (в области 0.8 – 1.0 мкм). На основании измерения соотношения интенсивностей полос люминесценции ионов  $Er^{3+}$  (переходы с  $^4S_{3/2}$  и  $^2H_{11/2}$  в  $^4I_{15/2}$ ) в области 0.51 и 0.56 мкм установлено, что основная причина уменьшения эффективности свечения при плотности мощности более  $10 \text{ Вт/см}^2$  – развитие температурного тушения, которое ограничивает яркость свечения и при других способах возбуждения. Рассмотрены схемы межсионных процессов, ответственных за температурное и нелинейное тушение люминесценции ионов  $Er^{3+}$ .*

Некоторые поликристаллические люминофоры с редкоземельными ионами (р.з.и.) осуществляют прямое, так называемое антистоксово (а.с.) преобразование ИК-излучения в области 0.8 – 2.1 мкм в более коротковолновые излучения, в том числе соответствующие видимой области спектра [1 – 6]. Такое а.с. преобразование оптического излучения, обнаруженное еще в 1960-е годы [1, 2, 7], обычно обусловлено суммированием двух первичных электронных возбуждений ионов  $Yb^{3+}$  на другом ионе ( $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  или  $Tb^{3+}$ ), испускающем кванты света с более высокой энергией. Экраны из этих

<sup>1</sup>E-mail: georg@sci.lebedev.ru

люминофоров позволяют получать видимые изображения полей излучения ИК лазеров, что используется как при их исследованиях, так и при практических применениях. В настоящее время весьма перспективно применение полупроводниковых ИК лазеров в медицинских целях для диагностики и лазерной терапии различных, в том числе онкологических, заболеваний [8]. При этом юстировка волоконно-оптических трактов и всего комплекта аппаратуры успешно проводится с помощью экранов из антистоксовых люминофоров.

Средняя мощность излучения современных полупроводниковых ИК лазеров превышает  $10 \text{ Вт}$ , максимальное значение мощности излучения в импульсных режимах достигает  $10^6 \text{ Вт}$ , а диаметр пятна обычно составляет не более нескольких  $\text{мм}$ . При таких плотностях возбуждения наблюдается уменьшение эффективности и даже яркости а.с. люминесценции, а в ряде случаев разрушение (“выгорание”) экранов. Достаточно очевидная причина таких негативных процессов – сильный разогрев ( $T > 100^\circ \text{C}$ ) слоев люминофоров возбуждающим излучением. Возможны и другие причины, уменьшения эффективности и деградация свойств кристаллофосфоров при их интенсивном возбуждении. Поэтому основная цель данной работы состояла в исследовании зависимостей интенсивности а.с. люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  как от температуры (до  $200^\circ \text{C}$ ), так и плотности мощности ИК-возбуждения (до  $60 \text{ Вт/см}^2$ ). Проводились измерения интенсивностей и соотношения интенсивностей для 2-х основных полос а.с. излучения в области  $0.51 - 0.56 \text{ мкм}$ , которые обусловлены излучательными переходами из 2-х близких по энергии ( $\Delta E \approx 700 \text{ см}^{-1}$ ) возбужденных состояний  $^4\text{S}_{3/2}$  и  $^2\text{H}_{11/2}$  ионов  $\text{Er}^{3+}$  в их основное состояние  $^4\text{I}_{15/2}$ . Результаты измерений подтвердили, что соотношение заселенностей этих возбужденных состояний как при а.с., так и при обычном стоксовом возбуждении соответствует установлению термодинамического равновесия. Это позволяет надежно контролировать температуру слоев  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Yb}, \text{Er}$  люминофоров (с точностью не менее  $5^\circ \text{C}$ ) при различных способах изготовления (экраны и керамика) и возбуждения. Рассмотрены наиболее вероятные межионные процессы переноса энергии, ответственные за возникновение и тушение а.с. люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$ .

В настоящее время известно несколько механизмов суммирования энергии электронных возбуждений некоторых р.з.и. ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ , а также  $\text{Tb}^{3+}$ ) в поликристаллических люминофорах [1 – 3] и лазерных монокристаллах [9], которые приводят к излучению в видимой области спектра ( $0.4 - 0.7 \text{ мкм}$ ) при возбуждении в ближней ИК-области спектра ( $0.8 - 2.1 \text{ мкм}$ ): 1) последовательное (ступенчатое), или коопе-

ративное (одновременное) поглощение нескольких ИК квантов излучающими ионами, 2) последовательная или “кооперативная” (одновременная) передача энергии нескольких первичных электронных возбуждений одного иона (обычно  $Yb^{3+}$ ) другим соседним р.з.и., излучающим кванты видимого света.

Наиболее высокую эффективность а.с. возбуждения ионов  $Er^{3+}$  обеспечивает механизм последовательной сенсбилизации, при котором энергия электронных возбуждений ионов  $Yb^{3+}$  (единственный оптический переход  ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$  в  $4f^{13}$  электронной оболочке в области 0.9 – 1.1 мкм) последовательно передается ионам  $Er^{3+}$  (переходы  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  и далее  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ). Возможно и непосредственное а.с. возбуждение ионов  $Er^{3+}$  ИК-излучением в области 0.80 – 0.84 мкм (переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ), а также в области 1.4 – 1.6 мкм (переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ), причем в последнем случае необходимо суммирование 3-х электронных возбуждений этих ионов (переходы  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  и далее  ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$ ).

Схема энергетических уровней  $4f^n$  оболочек ионов  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  в  $Y_2O_2S : Yb, Er$  люминофорах, основных внутрицентровых и межионных переходов, приводящих к возникновению, а также температурному и нелинейному тушению а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$ , приведена на рис. 1а,б,в. При этом в  $Y_2O_2S$  и некоторых других кристаллических решетках ( $NaYF_4$ ,  $BaY_2F_3$  и др.) с точностью не менее  $100 \text{ см}^{-1}$  (т.е.  $\Delta E < kT \approx 210 \text{ см}^{-1}$  для  $T = 300 \text{ K}$ ) выполняются условия резонанса энергии электронных переходов как для первого ( ${}^2I_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  и  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ ), так и второго ( ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  и  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ ) переноса энергии электронных возбуждений от ионов  $Yb^{3+}$  к ионам  $Er^{3+}$ . Таким образом, эти процессы могут происходить без участия фононов решетки, а их вероятность для оптимальных концентраций р.з.и. (8%  $Yb^{3+}$  к 6%  $Er^{3+}$  для  $Y_2O_2S$ , т.е.  $\geq 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) составляет  $10^7 - 10^8 \text{ сек}^{-1}$  на первом этапе переноса энергии (т.е. существенно выше вероятности излучательных переходов в р.з.и.) и достигает  $10^3 - 10^4 \text{ сек}^{-1}$  (т.е. соизмерима с этой вероятностью) при плотности возбуждения  $I_B \geq 1 \cdot 10^{19} \text{ квант/см}^2\text{с}$  (т.е.  $\frac{W_B}{S} \geq 1 \text{ Вт/см}^2$ ). Вышеуказанные значения вероятностей межионных процессов переноса энергии могут быть приближенно оценены на основании теории Миякавы–Декстера [10] и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, в том числе по нелинейной зависимости интенсивности а.с. люминесценции от плотности мощности ИК-возбуждения [1 – 3, 6, 7]. Эти зависимости близки к квадратичной (для  $\frac{W_B}{S} \ll 1 \text{ Вт/см}^2$ ), когда концентрация однократно возбужденных ионов в основном определяется внутрицентровыми излучательными переходами и приближаются к линейной для  $\frac{W_B}{S} \geq 1 \text{ Вт/см}^2$ .

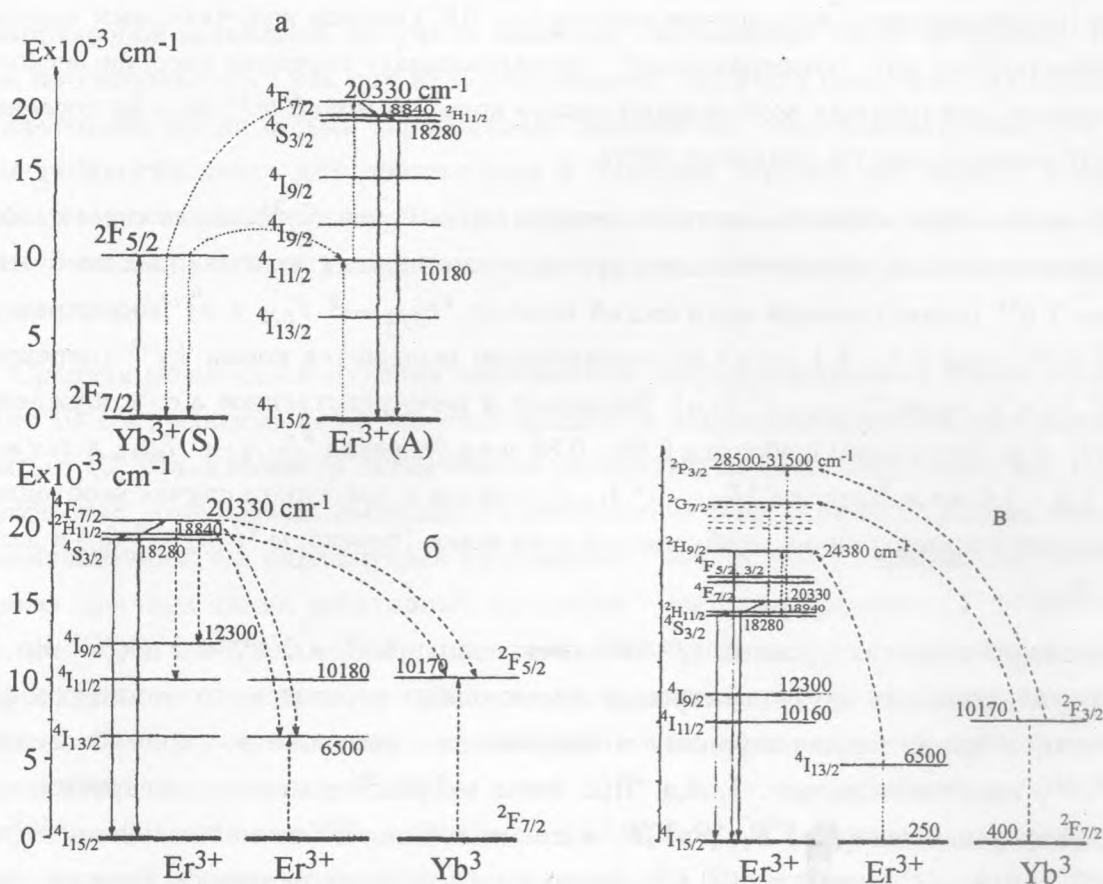


Рис. 1. Схема энергетических уровней и основных переходов при а.с. люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$ : а) Последовательное суммирование 2-х электронных возбуждений ионов  $\text{Yb}^{3+}$ , б) Температурное тушение а.с. люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в результате межионных кроссрелаксационных процессов с участием ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$ , в) Нелинейное тушение а.с. люминесценции при высокой интенсивности ИК-возбуждения. Сплошные вертикальные линии – оптические переходы, косые линии – безызлучательная релаксация, пунктирные линии – межионные процессы переноса энергии.

Действительно, при таких плотностях возбуждения обычно реализуются максимальные значения эффективности а.с. люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в согласии с анализом упрощенной 3-х уравневой модели ионов  $\text{Er}^{3+}$  [3, 6]. Однако при более интенсивном возбуждении наблюдается не постоянство, а уменьшение эффективности а.с. люминесценции, что может быть обусловлено как температурным тушением (из-за разогрева люминофоров возбуждением ИК-излучения), так и развитием других нелинейных процессов тушения (рис. 1б и 1в).

При изучении энергетики а.с. люминесценции р.з.и. необходимо учитывать меж-ионные процессы кроссрелаксации электронных возбуждений этих ионов, при которых одно возбужденное состояние (например,  ${}^4S_{3/2}$  для  $Er^{3+}$ ), распадается на два (или более) возбужденных состояний р.з.и. ионов, находящихся в ближних катионных узлах кристаллической решетки. Наличие таких процессов (обратных по отношению к процессам суммирования первичных возбуждений) приводит как к сокращению времен жизни излучательных состояний  $Er^{3+}$  [1 – 3], так и к размножению электронных возбуждений этих ионов при обычном стоксовом возбуждении (в области 0.40 – 0.55 мкм). Действительно по нашим измерениям [11], проведенным ранее в светотехнической сфере, квантовый выход ИК люминесценции ионов  $Er^{3+}$  (в области 0.9 и 1.5 мкм) в  $Y_2O_2S$  составляет 0.9 – 0.95 для ИК-возбуждения в том же диапазоне длин волн и достигает 1.8 – 2.2 при возбуждении в видимой области спектра (0.49 – 0.55 мкм) для оптимальных концентраций ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$ .

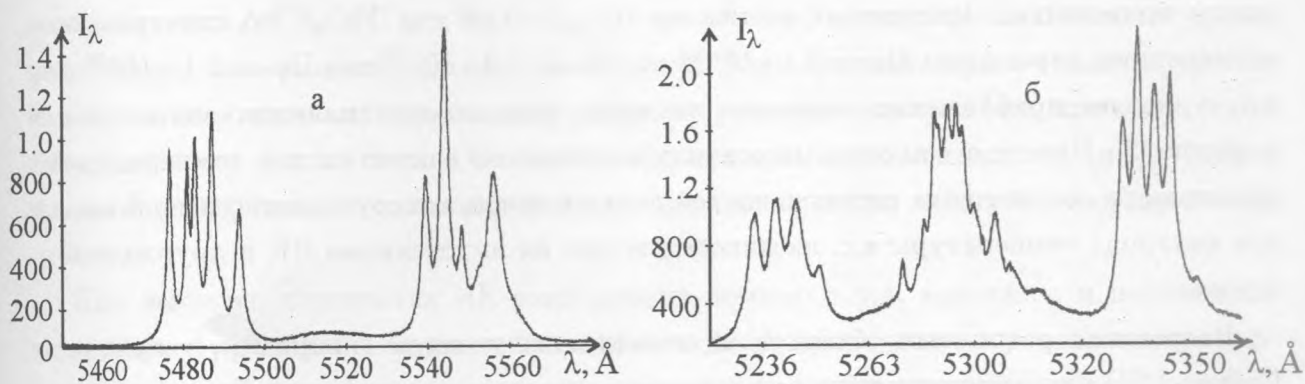


Рис. 2. Тонкая структура 2-х основных полос а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в  $Y_2O_2S : Yb^{3+}, Er^{3+}$  при комнатной температуре: а) Переход  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ , б) Переход  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

Для увеличения выхода а.с. люминесценции очень важно, что излучательные переходы обычно происходят не из состояния  ${}^4F_{7/2}$ , а после многофоновой релаксации (за времена  $10^{-8} - 10^{-9}$  с) в состояние  ${}^2H_{11/2}$  и далее  ${}^4S_{3/2}$  с меньшей энергией. Последняя энергия ( $18259 \text{ см}^{-1}$ ) существенно меньше (на  $2000 \text{ см}^{-1}$ ) суммы энергий первичных электронных возбуждений ионов  $Yb^{3+}$  ( $10180 \text{ см}^{-1}$ ) и  $Er^{3+}$  ( $10170 \text{ см}^{-1}$ ), так что кроссрелаксация из этого состояния возможна лишь с поглощением нескольких фононов решетки ( $E_F = 400 \text{ см}^{-1}$  для  $Y_2O_2S$ ), т.е. имеет существенно более низкую вероятность. Однако, в соответствии с формулой Больцмана, при термодинамическом равновесии некоторая часть электронных возбуждений должна находиться в состояниях  ${}^2H_{11/2}$  и

${}^4F_{7/2}$ , из которых и будет происходить кроссрелаксация. Соотношение населенностей уровней  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4S_{3/2}$  определяется как

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (1)$$

где  $\frac{g_2}{g_1} = 3$  – отношение статистических весов этих состояний,  $\Delta E$  – разность энергий,  $kT = 203 \text{ см}^{-1}$  – тепловая энергия для  $T = 20^\circ \text{C}$ . Отношение интенсивностей излучательных переходов из этих состояний в основное состояние  ${}^4I_{15/2}$  очевидно равно

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{w_2 g_2}{w_1 g_1} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \quad (2)$$

Здесь  $\frac{w_2}{w_1}$  – соотношение вероятностей этих излучательных переходов, которое может быть приблизительно определено на основании теории Джада–Офельта [9] через параметры кристаллического поля  $\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$  для данной твердотельной матрицы и квадраты приведенных матричных элементов ( $U_{2,4,6}$ ). Так для  $Y_2O_2S$  по спектрам люминесценции параметры  $\Omega_2 = 2.1 \cdot 10^{-20} \text{ см}$ ,  $\Omega_4 = 1.2 \cdot 10^{-20} \text{ см}$ ,  $\Omega_6 = 1.1 \cdot 10^{-20} \text{ см}$ , что позволяет приближенно оценивать значение предэкспоненциального множителя в формуле [2]. Вместе с тем этот множитель очевидно не влияет на ход температурной зависимости соотношения интенсивностей данных полос, которую можно использовать для контроля температуры а.с. люминофоров при их интенсивном ИК и другом возбуждении.

Нагревание различных объектов оптическим излучением (например, излучением Солнца [12]) или электрическим током хорошо известно и используется для практических целей. Нагревание люминесцентных экранов ИК-СВЧ излучением позволяет так же получать видимые изображения этих полей излучения [14] на основе температурного тушения люминесценции (т.т.л.), возбуждаемой другим источником УФ-излучения. Однако т.т.л. обычно играет отрицательную роль при применениях люминесценции, ограничивая предельную яркость люминесцентных источников света (катодолюминесцентных источников света с автоэлектронной эмиссией [15, 16]). Тушение люминесценции может возникать как при исследованиях зависимости эффективности а.с. люминесценции р.з.и. от интенсивности возбуждения, так и при ее применениях для визуализации полей излучения мощных ИК лазеров. Этот факт отмечался в некоторых публикациях, но соответствующие исследования температурных режимов экранов из а.с. люминофоров при их интенсивном возбуждении ранее не проводились. Теоретические оценки ожидаемых значений температуры люминесцирующего слоя  $T^\circ \text{C}$  при заданной

плотности мощности ИК-излучения могут дать лишь очень приближенные значения  $T^\circ C$ , поскольку эти значения зависят от многих оптических и тепловых характеристик люминесцентных экранов. Действительно, даже при весьма (и не всегда оправданно) упрощенных предположениях об установлении некоторой средней температуры люминесцирующего слоя, его температура определяется приближенным уравнением:

$$T = T_0 + \frac{W_B(1 - \eta_{\text{Э}})(1 - \bar{R} - \bar{P})}{\alpha_T S_{\text{Э}}} \leq T_0 + \frac{W_B(1 - \eta_{\text{Э}})\xi_B}{4\sigma T^3 S \xi_T},$$

где  $T_0$  – начальная температура экрана и окружающего пространства,  $W_B$  – мощность возбуждающего излучения  $\eta_{\text{Э}}$  – энергетический выход люминесценции,  $\bar{R}$  и  $\bar{P}$  – усредненные по спектру коэффициенты поглощения, отражения и пропускания экрана,  $4\sigma T^3 \cong 0.63 \cdot 10^{-3} \frac{Вт}{см^3 K}$  при  $T \approx 300 K$  – теплоотвод за счет теплового излучения (в области  $\approx 10 \text{ мкм}$ ),  $\frac{\xi_B}{\xi_T}$  – отношение коэффициентов серости экрана для возбуждающего и теплового излучения. Элементарные оценки по этой формуле (при  $\frac{\xi_B}{\xi_T} \approx 1$ ,  $\eta_{\text{Э}} < 0.1$ ) дают значения  $\Delta T \approx 1^\circ C$  для  $W_B = 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$ , что удовлетворительно согласуется с некоторыми экспериментальными данными по экранам радиовизора, а также катодoluminesцентным экранам, находящихся в вакуумированных камерах (т.е. при отсутствии конвекционного теплоотвода). Очевидно, что при высоких значениях  $\eta_{\text{Э}}$  ( $\eta_{\text{Э}} > 90\%$ , а также  $\bar{R} > 0.8$ ) для а.с. люминофоров перепад температуры может быть существенно меньше.

При высоких плотностях ИК-возбуждения помимо т.т.л. возможны и нелинейные механизмы тушения а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$ , приводящие к уменьшению ее эффективности. Действительно, наряду с суммированием 2-х электронных возбуждений ионов  $Er^{3+}$  наблюдается суммирование и 3-х его возбуждений, приводящие к более слабой а.с. люминесценции в синей области спектра  $0.4 - 0.41 \text{ мкм}$  (переход  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ). Такое суммирование мало эффективно, поскольку через систему промежуточных энергетических уровней с большой вероятностью происходит многофононная релаксация в исходное излучательное состояние  ${}^4S_{3/2}$ . При этом малоэффективно используется третье электронное возбуждение ионов  $Yb^{3+}$  и соответственно понижается концентрация этих возбужденных ионов, необходимых для возбуждения а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в зеленой области спектра. Поскольку вероятность суммирования 3-х электронных возбуждений пропорциональна 3-й степени концентрации возбужденных ионов (вместо 2-й степени для зеленого а.с. свечения), то эти малоэффективные нелинейные процессы могут приводить к общему ограничению эффективности а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  при высоких плотностях возбуждения.

А.с. люминофоры на основе оксисульфидов р.з.и. синтезировали в НПО "Люминофор" из особо чистых (6 девяток) оксидов иттрия, иттербия и эрбия путем прокаливания шихты при  $T = 1200^\circ C$  в атмосфере  $H_2S$  по описанной ранее методике [4]. Эта методика позволяла осуществлять однородное внедрение ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  в катионные узлы кристаллической решетки, что подтверждалось наличием лишь одного типа центров свечения с локальной симметрией  $C_{3V}$ . Экраны из этих люминофоров (толщиной  $\sim 100$  мкм) на алюминиевых подложках наносились путем осаждения из спиртовых растворов, причем средний размер зерен не превышал 10 мкм. Керамические экраны изготавливались по традиционной методике получения керамических изделий – прессовка поликристаллических люминофоров с последующим высокотемпературным отжигом. Удельная плотность керамики достигает  $4.5$  г/см<sup>3</sup>, т.е. близка к удельной плотности монокристаллов  $Y_2O_2S$  ( $4.9$  г/см<sup>3</sup>). Для возбуждения образцов применяются полупроводниковые ИК лазеры с мощностью излучения до 15 Вт области 0.975 мкм и 0.81 мкм, а также УФ-излучение ртутной лампы. Регистрация интенсивности и спектров люминесценции производится с помощью монохроматора МДР-3 и ФЭУ-38 – по обычной методике. Изменение спектральной чувствительности установки в области 0.50 – 0.56 мкм не превышало 5%.

Т а б л и ц а 1

Штарковское расщепление мультиплетов ионов  $Er^{3+}$  в  $Y_2O_2S$ 

(S,L,J)- мультиплет	Энергия Штарковских уровней, см <sup>-1</sup>	Количество уровней		$\Delta E$ , см <sup>-1</sup>
		Теор.	Эксп.	
$^4I_{15/2}$	0, 21, 23, 43, 208, 221, 248, 256	8	8	256
$^4I_{13/2}$	6504, 6508, 6526, 6611, 6637, 6634, 6671	7	7	167
$^4I_{11/2}$	10165, 10169, 10196, 10212, 10216, 10233	6	6	68
$^4I_{9/2}$	12287, 12308, 12416, 12453, 12469	5	5	182
$^4F_{9/2}$	15148, 15154, 15160, 15244, 15260	5	5	112
$^4S_{3/2}$	18245, 18259	2	2	14
$^4H_{11/2}$	18937, 18958, 18968, 18988, 19105, 19109	6	6	172
$^4F_{7/2}$	20333, 20384, 20405, 20428	4	4	95
$^4F_{5/2}$	21998, 22017, 22034	3	3	36
$^4F_{3/2}$	22369, 22391	2	2	22
$^2H_{9/2}$	24364, 24389, 24435, 24438, 24489	5	5	125



Основные результаты измерения спектрально-энергетических характеристик а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в  $Y_2O_2S : Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  люминофорах, экранах и керамиках на их основе, приведены на рис. 2 – 5. Тонкая структура дискретных полос излучения ионов  $Er^{3+}$  в области 0.51 – 0.56 (излучательные переходы  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^2H_{11/2}$  в  ${}^4I_{15/2}$  рис. 2а,б), а также других полос излучения в видимой (переходы  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2,13/2}$ ) и ближней ИК-области (переходы  ${}^4I_{11/2,13/2,9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ) в области 0.8 – 1.6 мкм позволяет однозначно определить штарковскую структуру энергетических уровней вышеуказанных состояний ионов  $Er^{3+}$  в  $Y_2O_2S$  люминофорах. Штарковская структура других мультиплетов ионов  $Yb^{3+}$  и  $Er^{3+}$  в  $Y_2O_2S$  люминофорах определялась по спектрам возбуждения и поглощения этих ионов как при комнатной, так и при более низкой температуре (77 и 4.2 К) в том числе с применением методов Фурье-спектроскопии [17]. Результаты этих измерений систематизированы в табл. 1, причем наблюдается хорошее согласие общего числа штарковских компонент, определенного по экспериментальным данным, с теорией, что свидетельствует о наличии лишь одного типа центров люминесценции с симметрией  $C_{3V}$ . Эта симметрия соответствует вхождению ионов  $Er^{3+}$  в регулярные узлы катионной подрешетки (замещение ионов  $Yt^{3+}$ , обладающих близкими значениями ионных радиусов, а также постоянных кристаллической решетки для  $Y_2O_2S$  и  $Er_2O_2S$ ). Эти спектральные данные позволяют достаточно точно (не менее  $5 \text{ см}^{-1}$ ) определить энергию как внутрицентровых, так и межионных переходов, ответственных за возникновение и тушение а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  в этой кристаллической решетке.

Основные результаты измерений температурных зависимостей интенсивностей 2-х вышеуказанных полос излучения ионов  $Er^{3+}$  и соотношения их интенсивностей приведены на рис. 3 и 4. Эти кривые получены при сравнительно низкой интенсивности ( $W_B \leq 0.1 \text{ Вт/см}^2$ ) а.с. возбуждения полупроводниковым  $GaAs$  светодиодом ( $\bar{\lambda}_B \approx 0.96 \text{ мкм}$ ). Аналогичные данные получаются и при стоковом возбуждении УФ-излучением ртутной лампы и качественно хорошо объясняются схемой внутрицентровых и межионных кроссрелаксационных переходов, рассмотренных в предыдущем разделе. Действительно, температурные зависимости для интенсивности излучательных переходов из  ${}^4S_{3/2}$  и  ${}^2H_{11/2}$  состояний в основное состояние  ${}^4I_{15/2}$  существенно различаются. В первом случае наблюдается монотонное уменьшение интенсивности излучения в области 0.54 – 0.57 мкм более чем в 3 раза в диапазоне температур от 20 до  $200^\circ \text{C}$ . Во втором случае наблюдается значительно более слабое изменение интенсивности полосы излучения (в области 0.51 – 0.56 мкм) – не более 20%. При этом в диапазоне от 20 до  $50^\circ \text{C}$  ин-

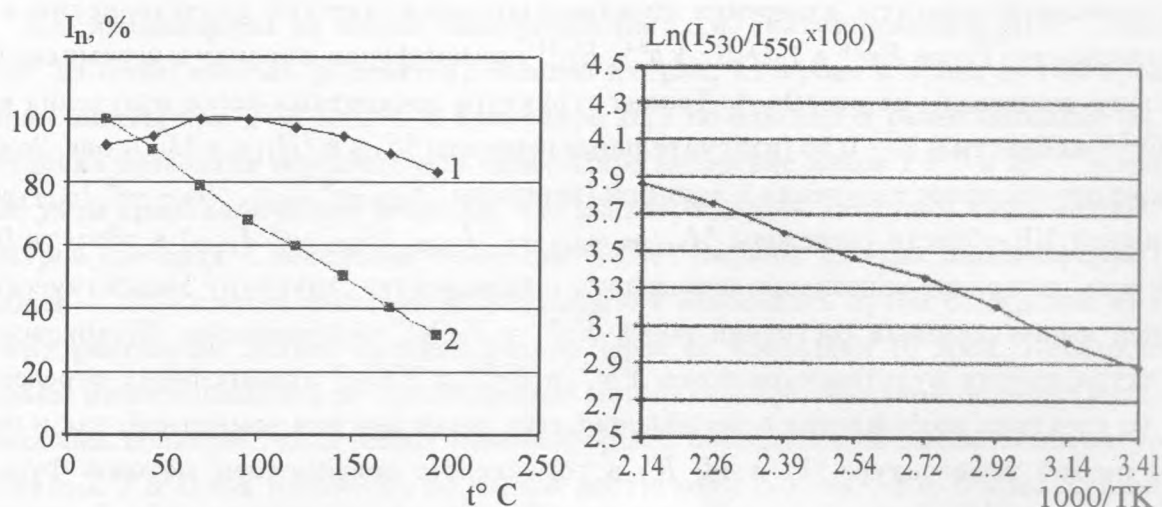


Рис. 3. Зависимость нормированной интенсивности  $I_n$  % 2-х полос а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  от температуры  $t$  °C (2 -  $I_{550}$ , 1 -  $I_{530}$ ).

Рис. 4. Зависимость соотношения интенсивности полос  $\frac{I_{530}}{I_{550}}$  от температуры в координатах  $\ln \frac{I_{530}}{I_{550}} = f\left(\frac{10^3}{TK}\right)$ .

тенсивность полосы возрастает, а свыше  $150^\circ C$  – возникает температурное тушение. Соотношение интенсивностей этих полос  $\frac{I_{530}}{I_{550}} = (15 \pm 1)\%$  при  $20^\circ C$  и увеличивается до  $(48 \pm 1)\%$  при  $200^\circ C$  независимо от способа возбуждения  $Y_2O_2S : Yb, Er$  люминофоров.

Это позволяет с точностью  $\Delta T$  не менее  $5^\circ C$  контролировать температуру излучающих слоев из  $Y_2O_2S : Yb^{3+}, Er^{3+}$  люминофоров. Температурная зависимость соотношения интенсивности полос в пределах точности эксперимента хорошо аппроксимируется прямой линией в координатах  $\ln\left(\frac{I_{530}}{I_{550}}\right) = f\left(\frac{1000}{TK}\right)$ , причем энергия активации  $\Delta E = (680 \pm 20) \text{ см}^{-1}$  очень близко соответствует минимальной разности между энергетическими уровнями  $^2H_{11/2}$  ( $18937 \text{ см}^{-1}$ ) и  $^4S_{3/2}$  ( $18259 \text{ см}^{-1}$ ). Такое соответствие однозначно свидетельствует в пользу установления термодинамического равновесия в заселенности этих уровней не зависимо от способа и других условий возбуждения, в том числе его интенсивности. Вместе с тем значение предэкспоненциального множителя в соотношении интенсивностей этих полос по результатам экспериментов [6, 2] оказывается примерно в 1,5 раза ниже, чем этого следовало ожидать из приближенной теории Джада-Офельта для интенсивности этих излучательных переходов. Такое расхождение очевидно не сказывается на возможностях контроля температуры люминесцирующих

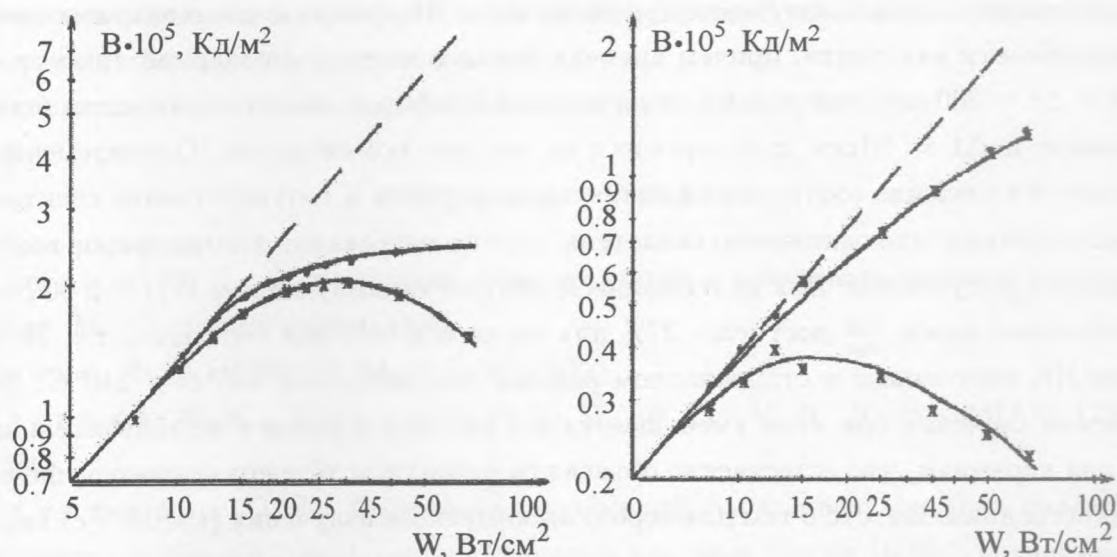


Рис. 5. Зависимость интенсивности (яркости) основной полосы а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+}$  от плотности мощности ИК-возбуждения  $W \frac{Вт}{см^2}$  а) для тонких экранов; б) для керамики в начальный момент времени (точки), в стационарном режиме (крестики) и пунктир – линейная зависимость ( $\lambda_{возб.} = 0.975 \text{ мкм}$ ).

слоев по соотношению интенсивностей свечения данных полос, однако указывает на возможное уточнение этой теории.

Основные результаты измерений зависимости интенсивности а.с. излучения ионов  $Er^{3+}$  (переход  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{5/2}$ ) для экранов и керамики  $Y_2O_2S, Yb(6\%), Er(6\%)$  люминофоров от плотности мощности возбуждения полупроводниковым ИК лазером ( $\lambda_B = 975 \text{ нм}$ ) приведены на рис. 5. Некоторые измерения проводились и при меньшей плотности а.с. возбуждения  $GaAs$  диодом ( $\lambda_B = 0.96 \text{ нм}$ ) и другим полупроводниковым лазером ( $\lambda_B = 0.81 \text{ нм}$ ), излучение которого непосредственно получается ионами  $Er^{3+}$  (переход  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ). В согласии с теоретическими оценками и опубликованными ранее экспериментальными данными в диапазоне плотностей ИК-возбуждения от  $0.2 \text{ Вт/см}^2$  до  $5 \text{ Вт/см}^2$  происходит постепенный переход от квадратичной зависимости интенсивности свечения от интенсивности возбуждения к линейной зависимости. При изменении  $W_s/S$  от 5 до  $15 \text{ Вт/см}^2$  достигается максимальное значение эффективности а.с. люминесценции ионов  $Er^{3+} \approx 8\%$  для  $\lambda_B = 975 \text{ нм}$ . Дальнейшее повышение плотности возбуждения приводит к уменьшению эффективности, а для  $W_s/S > 20 - 30 \text{ Вт/см}^2$

и яркости а.с. люминесценции. При этом наблюдается существенное различие начальной интенсивности а.с. излучения при включении ИК лазера и стационарных значений интенсивности излучения, причем времена установления стационарной яркости составляют  $\Delta t = 200$  сек для тонких слоев а.с. люминофоров на массивной металлической подложке и  $\Delta t = 30$  сек для керамики из тех же люминофоров. Одновременно происходит и изменение соотношения интенсивности полос и соответственно спектров а.с. люминесценции, что однозначно свидетельствует о нагревании люминофоров возбуждающим ИК-излучением. Для максимальной плотности возбуждения  $W_s/S \approx 60$  Вт/см<sup>2</sup> соотношение полос  $\frac{I_{530}}{I_{550}}$  достигает 37% для экранов и 56% для керамики, т.е. их нагревание ИК-излучением в стационарном режиме соответствует 145°С и 240°С. Эффективность свечения при этом уменьшается в 5 раз для экранов и приблизительно в 10 раз для керамики, что естественно объяснить развитием температурного тушения а.с. люминесценции. Вместе с тем для коротких импульсов излучения ( $t < 10^{-3}$  с) керамика имеет преимущество по сравнению с экраном из поликристаллических люминофоров, поскольку имеет более высокий коэффициент теплопроводности.

Следует отметить интересную особенность нагрева а.с. люминофоров возбуждающим излучением, обусловленную высоким суммарным выходом люминесценции в видимой и ИК-области спектра. Действительно, для тонких экранов на металлической подложке нагрев  $\Delta T$  составляет лишь 5°С при плотности  $W_s/S \approx 10$  Вт/см<sup>2</sup> и возрастает до 125 – 130°С (т.е. в 25 раз) при  $W_s/S \approx 60$  Вт/см<sup>2</sup>, т.е. всего при 6-кратном изменении мощности возбуждения.

Сверхлинейное возрастание температуры люминофоров естественно объяснить тем, что при малых плотностях возбуждения основная часть поглощенной энергии (до  $\approx 80\%$ ) отводится от люминофора люминесцентным излучением, но температурное тушение при более высоких плотностях возбуждения (до  $\eta_s = 15\%$ ) приводит к резкому уменьшению этого механизма теплоотвода. В этой связи отметим, что в настоящее время в некоторых монокристаллах и стеклах, активированных ионами  $Yb^{3+}$  при ИК лазерном возбуждении в области 1.03 мкм  $W_s \approx 1.5$  Вт наблюдается не нагревание, а охлаждение ( $\Delta T \approx 50^\circ\text{C}$ ) образцов, поскольку их энергетический выход люминесценции превышает 100%. Для  $Y_2O_2S : Yb^{3+}, Er^{3+}$  энергетический выход ИК люминесценции не превышает 85 – 90%, так что эффект оптического охлаждения невозможен, однако небольшие изменения выхода свечения существенно сказываются на их тепловых режимах. Таким образом основная причина уменьшения эффективности и яркости а.с. люминесценции при  $W_s/S > 20$  Вт/см<sup>2</sup> – температурное тушение люминесценции.

Однако анализ температурной и интенсивностной зависимостей  $I_{530}$  и  $I_{550}$  приводит к выводу о наличии нелинейного тушения а.с. люминесценции, возможная схема которого рассмотрена в предыдущем разделе статьи.

Работа поддержана грантами РФФИ 04-02-16942 и РИ-112/001/039.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Ч у к о в а Ю. П. Антистоксова люминесценция и новые возможности ее применения. М., Советское радио, 1980.
- [2] О з е л ь Ф. Е. ТИИЭР, **61**, N 6, 87 (1973).
- [3] К а з а р я н М. К., Т и м о ф е е в Ю. П., Ф о к М. В. Труды ФИАН, **175**, 4 (1986).
- [4] М а н а ш и р о в О. Я. Антистоксовы люминофоры для визуализации полей ИК излучения в области 1.4 – 1.7 мкм // Сборник научных трудов НПФ “Люминофор”, Ставрополь, 1999. с. 42.
- [5] К у з н е ц о в а В. В., К о ж а н Т. М., П е р у ш к е в и ч П. П. ЖПС, **68**, 355 (2001).
- [6] Т и м о ф е е в Ю. П., Н г у е н К. Т х а н ь, Д а ц к е в и ч Н. П. Материалы электронной техники, N 2, 47 (2002).
- [7] R i c h T. C., P i n n o w D. A. J. Appl. Phys., **43**, N 5, 2357 (1972).
- [8] Г а п о н ц е в В. П., М и н а е в В. П., С а в и н В. И., С а м а р ц е в И. Э. Квантовая электроника, **32**, N 11, 1003 (2002).
- [9] К а м и н с к и й А. А., А н т и н е н к о Б. И. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М., Наука, 1989.
- [10] M i y a k a v a T., D e x l e r D. L. Phys. Rev. B., **1**, 2961 (1970).
- [11] Т и м о ф е е в Ю. П., К и р с а н о в Б. П., Н г у е н К. Т х а н ь. ЖПС, **63**, N 3, 450 (1996).
- [12] А х м а н о в С. А., Н и к и т и н С. Ю. Физическая оптика. МГУ, 1998.
- [13] А к с е н о в А. М., Г л у ш к о в а Д. Н., И в а н о в В. И. Отвод тепла в полупроводниковых приборах. М., Энергия, 1971.
- [14] Б а ж у л и н А. П., В и н о г р а д о в Е. А., И р и с о в а Н. А., Т и м о ф е е в Ю. П. Труды ФИАН, **175**, 122 (1980).
- [15] В о р о н о в Ю. В., Т и м о ф е е в Ю. П. ЖПС, **1**, N 1, 15 (1964).
- [16] Г у л я е в Ю. В., Е л е с и н В. Ф., С у в о р о в А. Л., Т и м о ф е е в Ю. П. Светотехника, N 1, 10 (2000).

- [17] Пауков И. В., Тимофеев Ю. П., Холодня Т. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 7/8, 23 (1993).
- [18] Кулагин Н. А., Свиридов Д. Г. Методы расчета свободных и примесных ионов. М., Наука, 1986.
- [19] Epstein R. J., Brown J. J., Edwards, Gibbs A. J. of Appl. Phys., 90, N 9, 4815 (2001).

Поступила в редакцию 27 декабря 2005 г.