

На правах рукописи



Сумачев Кирилл Эдуардович

**ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ В ИОНАХ Ho^{3+}
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ
В ОБЛАСТИ 2 МКМ**

Специальность 1.3.19. - Лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород
2022

Работа выполнена на кафедре квантовой радиофизики и электроники радиофизического факультета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: **Савикин Александр Павлович**,
кандидат физико-математических наук, доцент
кафедры квантовой радиофизики и электроники
радиофизического факультета,
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород.

Официальные оппоненты: **Рябочкина Полина Анатольевна**,
доктор физико-математических наук, профессор
кафедры общей физики,
Национальный исследовательский Мордовский
государственный университет им. Н.П. Огарева,
Саранск.

Яблонский Артем Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник отдела физики
полупроводников,
Институт физики микроструктур РАН,
Нижний Новгород.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки "Институт
металлорганической химии им. Г.А. Разуваева»,
Нижний Новгород.

Защита состоится «12» октября 2022 года в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.2.340.03 в Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 1, ауд. 420.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте диссертационного совета по адресу: <https://diss.unn.ru/1225>.

Автореферат разослан «__» _____ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.ф.-м.н.



А.В. Клюев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

До 60-ых годов, считалось, что любое явление фотолюминесценции следует хорошо известному правилу Стокса-Ломмеля, которое утверждает, что возбуждающие фотоны имеют более высокую энергию, чем излучаемые или, другими словами, что энергия фотонов на выходе всегда меньше энергии фотонов на входе. Открытие явления повышения частоты вторичного излучения ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [1, 2], получившее название ап-конверсии, стало поводом для исследования механизмов, приводящих к преобразованию излучения ИК диапазона в видимый спектр. Получение вторичного излучения в красной, зелёной и синей областях спектра позволило создавать источники видимого света с ИК светодиодами в качестве источников накачки [3]. О возможности преобразования излучения длиной волны ~ 2 мкм ионами гольмия в видимую спектральную область впервые сообщалось в работе [4]. При исследовании лазерной генерации во фторидном волокне, легированном ионами Ho^{3+} при возбуждении на длине волны 2 мкм была обнаружена люминесценция ионов гольмия в видимой спектральной области на длинах волн $\lambda = 491$ нм, $\lambda = 544$ нм и $\lambda = 656$ нм. Интенсивность красной полосы люминесценции преобладала над остальными, но низкая эффективность преобразования ИК излучения в видимый свет исключали практическое использование этого материала. Позже в работе [5] исследовался механизм возникновения ап-конверсионной люминесценции в монокристалле $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ и керамике $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$ при возбуждении ионов Ho^{3+} излучением $\text{Tm}^{3+}:\text{YLF}$ лазера с длиной волны 1,91 мкм. Авторами этой работы был впервые предложен визуализатор излучения спектральной области ~ 2 мкм на основе материалов CaF_2 , работавший в диапазоне плотности мощности 0,4-340 кВт/см². Фактически этой работой было положено начало практическому освоению визуализации двухмикронной спектральной области лазерного излучения. Широкое использование лазеров ближнего ИК диапазона в медицине и экологии [6-9] инициировало работы, посвящённые синтезу керамик и стекол, легированных ионами Ho^{3+} для преобразования ИК излучения в области 2-х мкм в видимый диапазон спектра [10-14] и их использование в качестве визуализаторов.

Диффузно рассеивающие керамические образцы удобно применять для обнаружения лазерного пучка в различных участках оптической системы, а также на начальном этапе юстировки резонатора и качественного определения модового состава лазерного пучка. Образцы, изготовленные в виде стеклянных пластинок с высоким оптическим качеством, можно использовать как преобразователи ИК спектра излучения длиной волны 1,9 мкм в спектральный диапазон чувствительности матрицы ПЗС с целью измерения пространственных характеристик лазерного пучка [15]. Также получают широкое распространение лазеры диапазона длин волн 2,4 - 3 мкм [16-22], визуализация которых на сегодняшний день является актуальной проблемой.

К альтернативным способам визуализации ИК-излучения также относят использование кристаллофосфоров, смешение частот и гармоник в нелинейных кристаллах. Принцип действия кристаллофосфоров основан на рекомбинации носителей заряда в активных центрах люминесценции. Выделяют несколько методов визуализации ИК излучения с помощью кристаллофосфоров [23]. Оптический метод заключается в стимуляции или тушении под действием ИК излучения фосфоресценции экрана, предварительно возбужденного ультрафиолетовыми лучами. В зависимости от способа под воздействием ИК излучения запасаемая фосфором энергия или высвечивается, увеличивая яркость свечения ($\text{SrS}+\text{CaS}$ - Eu, Sm), или уменьшается вследствие

возникновения безызлучательных переходов (ZnS - Cu, Co). В этих случаях присутствие ИК излучения определяется по контрасту стимулированных или потушенных участков экрана. Вспышечный метод более чувствителен, чем метод гашения, однако длительность вспышки относительно мала и ослабляется по мере исчерпывания световой суммы фосфора. Большинство таких экранов чувствительны только до 1,5-1,7 мкм. Для визуализации ИК-излучения с большей длиной волны применяется метод термического высвечивания экранов. Этот метод использует температурное тушение люминесценции, возникающее в местах нагревания люминесцентного экрана регистрируемыми излучениями. К примеру использование кристаллофосфоров ZnS - Fe позволяет увеличить область чувствительности материала до 3 мкм, но при условии низких температур. Изменение температуры при действии на фосфор ИК излучения может быть обнаружено не только по тушению свечения, но и по изменению цвета свечения (ZnS - Ag, Sm). Основным недостатком вспышечных и тушащихся кристаллофосфоров в практическом применении является их низкая разрешающая способность, которая из-за сильного рассеяния и размывания вторичного излучения не позволяет качественно оценить форму пучка. Методы визуализации, использующие смещение частот и генерацию гармоник, сильно усложняют оптическую систему ввиду необходимости согласования лазерного излучения с направлением синхронизма, а также имеют высокие пороги генерации. Таким образом, экспериментальное и теоретическое исследование процессов ап-конверсионного преобразования, выявление основных механизмов и каналов заселения в различных ионах редкоземельных элементов, а также разработка теоретической модели, описывающей эти процессы, являются актуальной задачей.

Степень разработанности

В настоящее время влияние процессов межионного переноса энергии на преобразование ИК-излучения в видимый диапазон исследуется в различных составах керамик и стекол. В широко распространенных ап-конверсионных люминофорах используются донор-акцепторные пары ионов Yb^{3+} - Er^{3+} , Yb^{3+} - Ho^{3+} , Yb^{3+} - Tm^{3+} [24-26]. В работе [27] исследовалось ап-конверсионное преобразование в диоксиде циркония, легированном донорно-акцепторными парами Ho^{3+} - Yb^{3+} . При возбуждении лазерным излучением длиной волны 980 нм люминофоры проявляли интенсивную зеленую люминесценцию, соответствующую переходу $\text{Ho}^{3+}: ({}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8)$, а интенсивность люминесценции сильно зависела от концентрации ионов Yb^{3+} . При больших значениях концентрации Yb^{3+} интенсивность люминесценции уменьшалась, главным образом из-за процессов перекрестной кросс-релаксации. Кроме того, высокие значения концентрации ионов Ho^{3+} в образцах также снижали интенсивность ап-конверсии вследствие процессов кросс-релаксации. Практический интерес представляет создание волоконных ап-конверсионных лазеров [28]. В работе [29] исследуется влияние ионов Ce^{3+} при дополнительном легировании стеклокерамики $\text{Sr}_2\text{GdF}_7:\text{Yb}^{3+}+\text{Ho}^{3+}$ на соотношение зелёной и красной люминесценции. Температурная зависимость ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в $\text{YOF}:\text{Er}^{3+}+\text{Yb}^{3+}$ керамике с целью создания оптических датчиков температуры исследовалась в [30].

Продолжаются исследования явлений ап-конверсии в стеклах ZBLAN с двойным легированием Yb^{3+} и Er^{3+} [31]. Введение ионов Yb^{3+} , являющихся донорными, приводит в данной паре к увеличению эффективности ап-конверсионной люминесценции. В работе [32] исследуется влияние ионов Yb^{3+} на преобразование излучения в стекле $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, легированном ионами Ho^{3+} , при возбуждении излучением длиной волны 980 нм. В работе [33] исследуется влияние нанокристаллов BaYbF_5 с низкой энергией фононов на усиление

зеленой полосы ап-конверсионной люминесценции в стеклокерамике на основе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CaO-BaF}_2\text{-YbF}_3$ для потенциального применения в полупроводниковых лазерах, работающих в видимом и ультрафиолетовом диапазонах. В [34] проведено детальное исследование влияния ионов Gd^{3+} на ап-конверсию в $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ при возбуждении лазерным излучением длиной волны 976 нм. Теоретические расчеты показали, что усиление зеленой ап-конверсионной люминесценции обусловлено индукцией ионов Gd^{3+} , что увеличило время жизни в состояниях ${}^2\text{F}_{5/2}$ (Yb) и ${}^5\text{I}_6$ (Ho) и уменьшило максимальную энергию фононов Y_2O_3 . Дополнительное легирование ионами Yb^{3+} позволяет осуществлять преобразование излучения с длиной волны 976 нм в видимый диапазон ионами Ho^{3+} и Tm^{3+} [35-37].

Следует отметить, что в большей части работ по исследованию ап-конверсии видимая люминесценция возбуждается излучением на длинах волн 975 – 980 нм, где ион иттербия выступает в качестве донора, поглощая лазерное излучение накачки, частота которой, совпадает с частотой основного перехода иттербия из основного состояния в первое возбужденное (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$). Большая величина сечения поглощения на переходе ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ донорного иона иттербия по сравнению с акцептором, увеличение отношения вероятности суммирования энергии возбуждения к вероятности кросс-релаксации обеспечивают высокий выход ап-конверсионной люминесценции [11,38], что объясняет частое использование данной накачки в исследованиях. Очевидно, что при длине волны возбуждающего излучения 1900-2000 нм ионы Yb^{3+} не могут выполнять функцию донорной примеси. Однако, нами было обнаружено увеличение интенсивности ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в образцах керамики $\text{TeO}_2\text{-BaF}_2\text{:Ho}^{3+}\text{/Yb}^{3+}$ с дополнительным легированием ионами Yb^{3+} при длине возбуждающего излучения 1908 нм [39]. В образцах $\text{ZBLAN:1\%Ho}^{3+}\text{+3\%Yb}^{3+}$ легирование ионами Yb^{3+} приводило к изменению спектра ап-конверсионной люминесценции [40]. Наибольшее влияние было зарегистрировано в керамике $\text{BiF}_3\text{:Ho}^{3+}\text{/Yb}^{3+}$ [11, 13]. С целью повышения эффективности преобразования возникает необходимость проведения исследований явления ап-конверсии в матрицах разного состава.

Цель и задачи исследований

Целью данной работы являлось исследование явления ап-конверсии в ионах Ho^{3+} при возбуждении лазерным излучением в области 2 мкм, посредством теоретического моделирования ключевых процессов и проведения экспериментальных работ с синтезированными образцами на основе фторидов и сложных оксидов, легированных парой редкоземельных ионов Ho^{3+} - Yb^{3+} , изготовленных на основе полученных оценок и зависимостей с целью повышения эффективности ап-конверсионных люминофоров.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались следующие задачи:

1. Произвести анализ процессов, происходящих в матрице ZBLAN:Ho^{3+} / ZBLAN:Ho^{3+} - Yb^{3+} и выявить основные каналы заселения состояний ${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2$ и ${}^5\text{F}_5$, отвечающих за люминесценцию в видимой области спектра.

2. Создать теоретическую модель, описывающую кинетику населённости состояний с учетом величин вероятностей нерезонансных процессов межионного обмена энергией между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} при накачке излучением длиной волны 1940 нм. Показать, что процессы межионного обмена энергией являются ключевыми по заселению уровней люминесцирующих переходов иона Ho^{3+} .

3. С помощью полученной модели исследовать динамику населенности верхних уровней люминесцирующих переходов иона Ho^{3+} и прогнозировать влияние отдельных параметров на эффективность ап-конверсионной люминесценции.

4. Исследовать ап-конверсионную люминесценцию в различных матрицах на основе фторидов и оксидов стекол и керамик: LiYF_4 , BiF_3 , ZBLAN, $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ и других, легированных ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} при возбуждении излучением $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ лазера длиной волны генерации 1940 нм. Оценить влияние матриц и состава на преобразование энергии.

5. Исследовать метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в стекле ZBLAN: Ho^{3+} с последующей регистрацией излучения с помощью ПЗС камеры.

Научная новизна работы

В ходе работы были решены следующие задачи.

1. Разработана теоретическая модель визуализатора с учетом нерезонансных процессов межионного переноса энергии в паре $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм.

2. Получено распределение населенностей энергетических состояний для пары ионов $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ в матрице ZBLAN, отвечающих за ап-конверсионную люминесценцию. Установлено, что при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм функции донора и акцептора между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} поочередно изменяются.

3. Исследовано влияние состава матрицы на явление ап-конверсии ионов Ho^{3+} при возбуждении на длине волны $\lambda = 1940$ нм. Предложен высокоэффективный визуализатор 2-х микронного излучения на основе матрицы $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3$. На основе экспериментально полученных временных характеристик затухания люминесценции предложен способ измерения коэффициента переноса (коэффициента кросс-релаксации) состояний $^5\text{S}_2$ и $^5\text{F}_5$ иона Ho^{3+} .

4. Разработан новый способ измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в ZBLAN: Ho^{3+} и дальнейшей регистрации излучения с помощью камеры с ПЗС-матрицей.

Практическая значимость и реализация результатов работы

Результаты моделирования ап-конверсионного преобразования, полученные оценки и зависимости позволяют проводить количественные оценки величин населенности энергетических состояний ионов РЗЭ и могут быть использованы для оптимизации состава ап-конверсионных люминофоров.

Представленный метод регистрации пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения может использоваться в практических задачах как коммерчески более выгодное решение по сравнению с использованием дорогих координатно-чувствительных детекторов ИК излучения.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Возникновение явления ап-конверсии ионов Ho^{3+} в видимой области спектра при возбуждении лазерным излучением длиной волны 1,9 мкм объясняется каскадным (ступенчатым) процессом заселения возбужденных состояний. Каналы заселения на переходах ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) - ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_6$) и ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$) - ($^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_5$) играют ключевую роль в последующем заселении состояния $^5\text{F}_5$.

2. Система балансных уравнений, описывающая кинетику населенностей состояний с учетом величин вероятностей нерезонансных процессов межионного обмена

энергией между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} при возбуждении излучением длиной волны 1940 нм. Дополнительное легирование ионами Yb^{3+} при ап-конверсионном преобразовании 2-мкм лазерного излучения приводит к перераспределению населённостей энергетических уровней Ho^{3+} , которое сопровождается ростом интенсивности зелёной ап-конверсионной люминесценции и увеличением эффективности ап-конверсии, функции донора и акцептора между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} поочередно изменяются.

3. Существует оптимальная величина высокочастотной энергии фононов матрицы при ап-конверсионном преобразовании 2-мкм лазерного излучения ионами Ho^{3+} . Населённость состояний $^5\text{F}_5$ и $^5\text{S}_2$ в матрицах с энергией фононов $> 800 \text{ см}^{-1}$ снижается из-за высокой вероятности процессов безызлучательной релаксации. Снижение населённости состояний $^5\text{F}_5$ и $^5\text{S}_2$ в матрицах с низкой энергией фононов ($< 400 \text{ см}^{-1}$) связано с уменьшением вероятности процессов межионного переноса, участвующих в заселении уровней.

4. Измерение коэффициента переноса (коэффициента кросс-релаксации) в новых составах матриц на основе экспериментально полученных временных характеристик затухания люминесценции образцов.

5. Метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в стекле $\text{ZBLAN}:\text{Ho}^{3+}$ с использованием ПЗС камеры позволяет измерять профиль интенсивности лазерного пучка и рассчитывать его оптические параметры.

Апробация работы

Настоящая диссертационная работа выполнена на кафедре квантовой радиофизики и электроники Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского в 2016-2021 годах. Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях ведущих российских и международных журналах, рекомендуемых ВАК, а также представлялись и докладывались на следующих научно-практических конференциях и семинарах:

1. XXI научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2017. С.18
2. XXI научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2017. С.51
3. XXIV научная конференция по радиофизике, посвященная 75-летию радиофизического факультета. Нижний Новгород. 2020. С.61
4. XXIV научная конференция по радиофизике, посвященная 75-летию радиофизического факультета. Нижний Новгород. 2020. С.64

Достоверность результатов работы

Обоснованность и достоверность полученных результатов, сформулированных в диссертации, обеспечиваются использованием современного научного оборудования, совокупностью хорошо апробированных экспериментальных методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации экспериментальных результатов.

Методология и методы исследования

В ходе выполнения диссертационного исследования использовалось современное оборудование и адекватные методы обработки результатов. Решение поставленных задач предполагало теоретическое описание резонансных и нерезонансных процессов межзонного переноса энергии, проведение детальных численных расчетов в рамках составленной модели, проведение экспериментальных исследований ап-конверсионной люминесценции в синтезированных образцах, аналитическое обоснование полученных результатов. В задачах моделирования применялись методы лазерной физики и оптики. Измерения и юстировка лабораторных систем осуществлялись в соответствии со стандартными методиками. Эксперименты проводились с использованием оборудования следующих производителей, являющихся мировыми лидерами в производстве оптических приборов: Standa (Литва), Thorlabs (США), Coherent(США), Hamamatsu Photonics(Япония), ИРЭ-Полус (Россия), Stanford Research Systems (США), ОКБ СПЕКТР (Россия).

Личный вклад автора

Автором был проведен обзор различных процессов межзонного переноса энергии, описан механизм преобразования излучения. Произведен анализ процессов, происходящих в матрице ZBLAN: Ho³⁺, а также при двухкомпонентном легировании ZBLAN: Ho³⁺+Yb³⁺. Выявлены основные каналы заселения состояний ⁵F₄, ⁵S₂ и ⁵F₅, отвечающих за люминесценцию в видимой области спектра. Смоделирована система балансных уравнений, описывающая кинетику населённостей состояний с учетом величин вероятностей нерезонансных процессов межзонного обмена энергией между ионами Ho³⁺ и Yb³⁺. Получена качественная картина динамики населенностей верхних уровней люминесцирующих переходов иона Ho³⁺. Также предложен метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в ZBLAN:Ho³⁺ и дальнейшей регистрацией излучения с помощью камеры с ПЗС-матрицей. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении полученных результатов, презентации результатов на конференциях и оформлении их в виде научных публикаций.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных результатов, списка работ и тезисов докладов по теме диссертации и списка использованных источников. Общий объем диссертации - 118 страниц, включая 51 рисунок, 5 таблиц и список литературы из 104 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении описана актуальность выбранной темы, а также степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи диссертации, а также изложены основные результаты, защищаемые научные положения, сведения о научной новизне, практической значимости, методологии и апробации работы и личном вкладе автора, и приведено краткое содержание работы.

В первой главе представлен обзор физических процессов, приводящих к возникновению люминесценции с повышением частоты. В разделе 1.1 рассмотрен механизм повышения частоты первичного излучения за счет последовательного поглощения фотонов. В разделах 1.2 - 1.5 рассматриваются процессы безызлучательного резонансного и нерезонансного переноса энергии с участием фононов для ионов, находящихся как в основном, так и в возбужденных состояниях. В разделе 1.6 приведены выражения для вычисления вероятностей процессов, отвечающих за ап-конверсионную люминесценцию.

Вторая глава посвящена исследованию преобразования лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1940$ нм в образцах стекла ZBLAN с однокомпонентным легированием ионами Ho^{3+} .

Раздел 2.1 начинается с описания синтеза образцов и указания их основных оптических характеристик. Приводятся спектр поглощения стекла ZBLAN, спектральная зависимость сечения поглощения, диаграмма энергетических уровней иона Ho^{3+} . Описывается экспериментальная установка по исследованию спектральных и временных характеристик ап-конверсионной люминесценции. В качестве источника возбуждения ап-конверсионной люминесценции использовался $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ лазер с диодной накачкой, работающий в режиме свободной генерации на длине волны 1940 нм. Наибольшая величина средней мощности равнялась 3 Вт. При измерении времени затухания ап-конверсионной люминесценции $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ лазер работал в импульсно-периодическом режиме генерации.

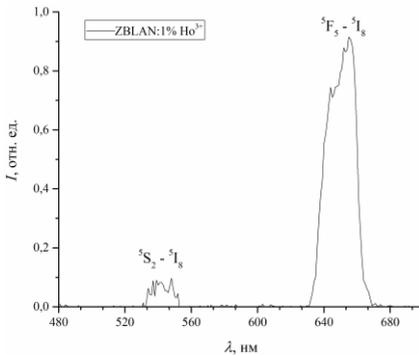


Рис. 1 – Ап-конверсионная люминесценция ZBLAN:1% Ho^{3+} . Длина волны возбуждения $\lambda = 1940$ нм.

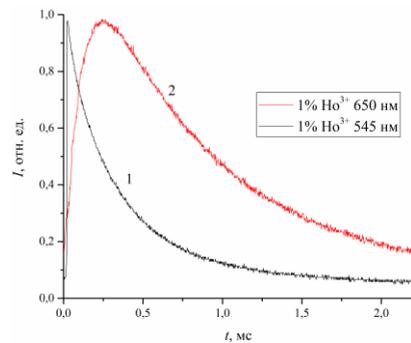


Рис. 2 – Временные зависимости изменения интенсивности ап-конверсионной люминесценции ZBLAN:1% Ho^{3+} на переходах (${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) – 1; (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) – 2.

В спектре ап-конверсионной люминесценции образцов состава ZBLAN:1% Ho^{3+} наблюдались две полосы в областях длин волн $\lambda = 545$ нм и $\lambda = 650$ нм (Рис. 1). Наибольшую интенсивность имела линия на длине волны $\lambda = 650$ нм, соответствующая

переходу ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ иона гольмия. Приводятся временные зависимости затухания ап-конверсионной люминесценции красной и зелёной полос (Рис. 2). Заселение уровня 5S_2 происходит главным образом при поглощении кванта $h\nu_{pump}$ лазерного излучения из состояния 5I_4 . Этим объясняется наблюдаемый на осциллограмме резкий фронт нарастания интенсивности ап-конверсионной люминесценции зелёной полосы образца ZBLAN:Ho $^{3+}$. Наличие участка разгорания на временной зависимости интенсивности красной полосы люминесценции в образце состава ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ обусловлено преобладанием межзонного механизма заселения уровня 5F_5 .

В разделе 2.2 описывается модель на основе составленной системы балансных уравнений иона Ho $^{3+}$ для объяснения явления ап-конверсии в стекле ZBLAN. При составлении модели, описывающей процесс возникновения ап-конверсионной люминесценции в ионах Ho $^{3+}$ на переходах (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) и (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$), ограничились семью энергетическими состояниями. Возникновение ап-конверсии в видимой области спектра объясняется каскадным (ступенчатым) процессом заселения возбуждённых состояний. Резонансное поглощение лазерного ИК-излучения из основного состояния (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$) и последующие процессы межзонного переноса энергии на переходах (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_6$), (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_5$) и (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_4$) приводят к заселению состояний 5I_6 , 5I_5 и 5I_4 иона Ho $^{3+}$, которые в свою очередь чувствуют в заселении состояний 5F_5 и 5S_2 . На основе описанных механизмов заселения была составлена система балансных уравнений, описывающая динамику изменения населенности для каждого состояния:

$$1) \quad n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 = 1$$

$$2) \quad \text{Ho}^{3+} - {}^5I_7:$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_2}{dt} = & W_{12}^{las} \cdot n_1 - 2W_{22(3)}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_2 - 2W_{22(4)}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_2 - W_{23}^{cym} \cdot n_3 \cdot n_2 - W_{52}^{cym} \cdot n_5 \cdot n_2 - W_{42}^{cym} \cdot n_4 \cdot n_2 + \\ & + W_{(75)(12)}^{k/p} \cdot n_1 \cdot n_7 + W_{(72)(15)}^{k/p} \cdot n_7 \cdot n_1 + W_{3 \rightarrow 2}^{\delta/lu} \cdot n_3 - (A_{2 \rightarrow 1} + W_{2 \rightarrow 1}^{\delta/lu}) n_2 + A_{3 \rightarrow 2} \cdot n_3 + A_{4 \rightarrow 2} \cdot n_4 + A_{5 \rightarrow 2} \cdot n_5 + \\ & + A_{6 \rightarrow 2} \cdot n_6 + A_{7 \rightarrow 2} \cdot n_7 \end{aligned}$$

$$3) \quad \text{Ho}^{3+} - {}^5I_6:$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_3}{dt} = & -W_{35}^S \cdot n_3 + W_{22}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_2 - W_{23}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_3 + W_{4 \rightarrow 3}^{\delta/lu} \cdot n_4 - (A_{3\Sigma} + W_{3 \rightarrow 2}^{\delta/lu}) \cdot n_3 + A_{4 \rightarrow 3} \cdot n_4 + \\ & + A_{5 \rightarrow 3} \cdot n_5 + A_{6 \rightarrow 3} \cdot n_6 + A_{7 \rightarrow 3} \cdot n_7 \end{aligned}$$

$$4) \quad \text{Ho}^{3+} - {}^5I_5:$$

$$\frac{dn_4}{dt} = W_{5 \rightarrow 4}^{\delta/lu} \cdot n_5 - W_{46}^S \cdot n_4 - W_{42}^{cym} \cdot n_4 \cdot n_2 - (A_{4\Sigma} + W_{4 \rightarrow 3}^{\delta/lu}) \cdot n_4 + A_{5 \rightarrow 4} \cdot n_5 + A_{6 \rightarrow 4} \cdot n_6 + A_{7 \rightarrow 4} \cdot n_7$$

$$5) \quad \text{Ho}^{3+} - {}^5I_4:$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_5}{dt} = & W_{35}^S \cdot n_3 - W_{57}^{las} \cdot n_5 + W_{23}^{cym} \cdot n_3 \cdot n_2 - W_{52}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_5 + W_{(75)(12)}^{k/p} \cdot n_1 \cdot n_7 + W_{(72)(15)}^{k/p} \cdot n_7 \cdot n_1 - \\ & - (A_{5\Sigma} + W_{5 \rightarrow 4}^{\delta/lu}) \cdot n_5 + W_{6 \rightarrow 5}^{\delta/lu} \cdot n_6 + A_{6 \rightarrow 5} \cdot n_6 + A_{7 \rightarrow 5} \cdot n_7 \end{aligned}$$

$$6) \quad \text{Ho}^{3+} - {}^5F_5:$$

$$\frac{dn_6}{dt} = W_{46}^S \cdot n_4 + W_{42}^{cym} \cdot n_4 \cdot n_2 - (A_{6\Sigma} + W_{6 \rightarrow 5}^{\delta/lu}) n_6 + W_{7 \rightarrow 6}^{\delta/lu} \cdot n_6 + A_{7 \rightarrow 6} \cdot n_7$$

$$7) \quad \text{Ho}^{3+} - {}^5S_2:$$

$$\frac{dn_7}{dt} = +W_{57}^{las} \cdot n_5 + W_{32}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_5 - W_{(75)(12)}^{k/p} \cdot n_1 \cdot n_7 - W_{(72)(15)}^{k/p} \cdot n_7 \cdot n_1 - (A_{7\Sigma} + W_{76}^{\delta/lu}) n_7$$

где A_{ij} – это вероятность спонтанного излучения на переходе $i \rightarrow j$, $W^{b/i}$ – вероятность безызлучательной релаксации, $W^{сум}$ и $W^{к/р}$ – вероятности суммирования и кросс-релаксации соответственно.

Для оценки влияния процессов межионного переноса, составляется дополнительная модель, где в заселении уровней принимают участие только процессы резонансного и нерезонансного поглощения. Приводятся необходимые численные расчёты вероятностей процессов и обсуждаются полученные результаты моделирования – кинетики населенностей состояний иона Ho^{3+} , а также зависимость населенности состояний ${}^5\text{F}_5$, ${}^5\text{S}_2$ от интенсивности накачки (Рис. 3).

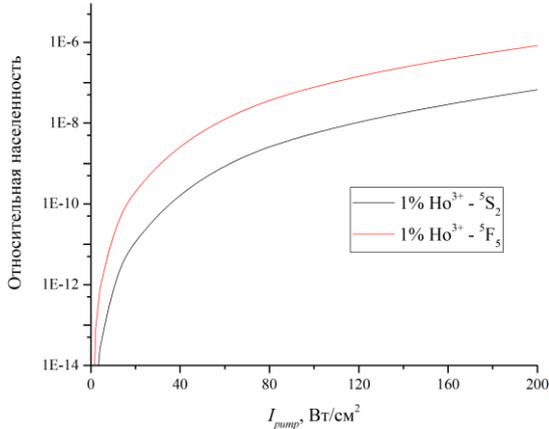


Рис. 3 – Зависимость относительной населенности состояний ${}^5\text{S}_2$ и ${}^5\text{F}_5$ для ZBLAN: 1% Ho^{3+} от интенсивности возбуждающего излучения.

В разделе 2.3 представляются основные выводы, сделанные в главе 2.

Третья глава посвящена исследованию преобразования лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1940$ нм в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} .

В разделе 3.1 говорится о составе образцов, приводятся спектры поглощения, ап-конверсионной люминесценции (Рис. 4), временные зависимости затухания зелёной и красной полос (Рис. 5). Для проведения экспериментальных измерений использовались стекла ZBLAN, легированные редкоземельными ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} в соотношении 0,5% Ho^{3+} :1,5% Yb^{3+} и 1% Ho^{3+} :3% Yb^{3+} .

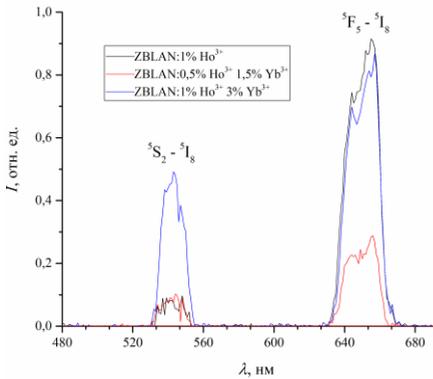


Рис. 4 – Ап-конверсионная люминесценция образцов ZBLAN:1%Ho³⁺, ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ и ZBLAN:0,5%Ho³⁺+1,5%Yb³⁺. Длина волны возбуждения $\lambda = 1940$ нм.

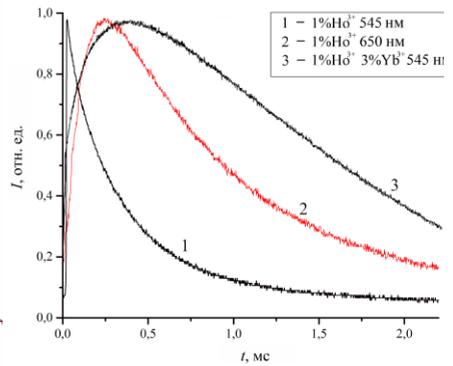


Рис. 5 – Временные зависимости изменения интенсивности ап-конверсионной люминесценции на переходах (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) и (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) в ZBLAN:1%Ho³⁺ – 1, 2; (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) в ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ – 3.

Из полученных спектров видно, что отношение между зеленой 545 нм (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) и красной 650 нм (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) полосой увеличивается с ростом концентрации ионов Yb³⁺ в составе стекла. Интенсивность красной полосы в образцах ZBLAN:1%Ho³⁺ и ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ не изменяется с добавлением ионов Yb³⁺, тогда как в образце ZBLAN:0,5%Ho³⁺+1,5%Yb³⁺ красная полоса люминесценции в сравнении с однопроцентными образцами имеет меньшую интенсивность, что объясняется меньшей концентрацией ионов Ho³⁺. В сравнении образцов с 1%Ho³⁺ и 1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ наблюдается увеличение интенсивности ап-конверсии за счет роста зеленой полосы люминесценции. На временной зависимости перехода (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) в ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ наблюдается участок разгорания люминесценции, что в сравнении с образцом ZBLAN:1%Ho³⁺ говорит об изменении механизма заселения уровня 5S_2 , т.е. с добавлением ионов Yb³⁺ в заселении состояния 5S_2 участвует межзонный перенос энергии.

В разделе 3.2 описываются процессы, возникающие при дополнительном легировании образца ионами Yb³⁺ (Рис. 6). Заселение возбужденного состояния иона иттербия ${}^2F_{5/2}$ в первую очередь осуществляется с уровня 5I_5 . Этому процессу соответствуют переходы (${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$), ионы Ho³⁺ здесь отдают энергию ионам Yb³⁺. Затем ионы иттербия отдают полученную энергию ионам гольмия. Здесь можно выделить три канала переноса: это переходы (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_6$), (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_7 \rightarrow {}^5F_5$) и (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4$), которые отвечают за заселение состояний 5I_6 , 5F_5 и 5F_4 . Затем следуют процессы суммирования энергий ионов иттербия и гольмия, приводящие к заселению верхних уровней 5F_5 и 5F_4 : (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_7 \rightarrow {}^5F_5$) и (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4$).

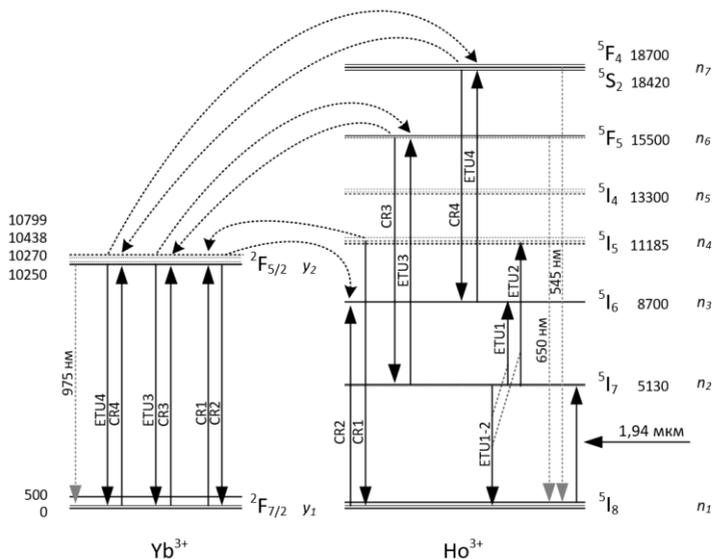


Рис. 6 – Диаграмма энергетических уровней в ионе Ho^{3+} и Yb^{3+} в матрице ZBLAN.

На основе проведенного анализа составляется балансная модель для образцов с двухкомпонентным легированием. Приведенная во второй главе система балансных уравнений дополняется процессами, происходящими с участием ионов Yb^{3+} :

Дополнительные начальные условия: $y_1 + y_2 = y_0$, где y_0 – доля ионов иттербия, выраженная в процентах, а переменные y_1, y_2 – относительные населенности уровней ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ иона иттербия.

1) $\text{Ho}^{3+} - {}^5I_7$:

$$\frac{dn_2}{dt} = \dots + W_{(62)(12)}^{kl/p} \cdot y_1 \cdot n_6 - W_{(21)(26)}^{сум} \cdot y_2 \cdot n_2$$

2) $\text{Ho}^{3+} - {}^5I_6$:

$$\frac{dn_3}{dt} = \dots + W_{(21)(13)}^{сум} \cdot y_2 \cdot n_1 + W_{(73)(12)}^{kl/p} \cdot y_1 \cdot n_7 - W_{(21)(37)}^{сум} \cdot y_2 \cdot n_3$$

3) $\text{Ho}^{3+} - {}^5I_5$:

$$\frac{dn_4}{dt} = \dots - W_{(41)(12)}^{kl/p} \cdot y_1 \cdot n_4$$

4) $\text{Ho}^{3+} - {}^5I_4$:

Добавки отсутствуют.

5) $\text{Ho}^{3+} - {}^5F_5$:

$$\frac{dn_6}{dt} = \dots - W_{(62)(12)}^{kl/p} \cdot y_1 \cdot n_6 + W_{(21)(26)}^{сум} \cdot y_2 \cdot n_2$$

6) $\text{Ho}^{3+} - {}^5S_2$:

$$\frac{dn_7}{dt} = \dots + W_{(21)(37)}^{сум} \cdot y_2 \cdot n_3 - W_{(73)(12)}^{kl/p} \cdot y_1 \cdot n_7$$

$$7) \quad \text{Yb}^{3+} - {}^2\text{F}_{5/2}:$$

$$\frac{dy_2}{dt} = -A_{21}^{\text{Yb}} \cdot y_2 + W_{(62)(12)}^{K/P} \cdot y_1 \cdot n_6 + W_{(41)(12)}^{K/P} \cdot y_1 \cdot n_4 + W_{(73)(12)}^{K/P} \cdot y_1 \cdot n_7 - W_{(21)(13)}^{\text{С/М}} \cdot y_2 \cdot n_1 - W_{(21)(26)}^{\text{С/М}} \cdot y_2 \cdot n_2 - W_{(21)(37)}^{\text{С/М}} \cdot y_2 \cdot n_3$$

Приводятся полученные зависимости населенности состояний ${}^5\text{F}_5$, ${}^5\text{S}_2$, ${}^5\text{I}_5$, и ${}^5\text{I}_6$ иона Ho^{3+} от интенсивности возбуждения в случае как с дополнительным легированием ионами Yb^{3+} , так и без Yb^{3+} . Результаты моделирования позволяют наблюдать изменение соотношения между интенсивностью красной и зеленой полос люминесценции в случае однокомпонентной модели $\text{ZBLAN}:1\%\text{Ho}^{3+}$ (Рис. 3) и модели с иттербием $\text{ZBLAN}:1\%\text{Ho}^{3+}+3\%\text{Yb}^{3+}$ (Рис. 7). На полученной зависимости для модели с Yb^{3+} наблюдается увеличение населенности состояния ${}^5\text{S}_2$, что приводит к увеличению отношения интенсивности зеленой линии к красной, что подтверждает экспериментальные результаты.

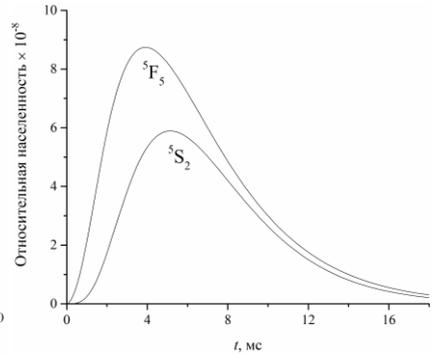
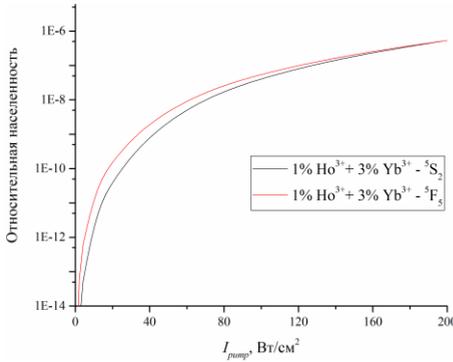


Рис. 7 – Зависимость относительной населенности состояний ${}^5\text{S}_2$ и ${}^5\text{F}_5$ для $\text{ZBLAN}:1\%\text{Ho}^{3+}+3\%\text{Yb}^{3+}$ от интенсивности возбуждающего излучения.

Рис. 8 – Временная зависимость относительной населенности состояний ${}^5\text{F}_5$ и (${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2$) для $\text{ZBLAN}:1\%\text{Ho}^{3+}+3\%\text{Yb}^{3+}$.

На временной зависимости относительной населенности состояния ${}^5\text{S}_2$ в $\text{ZBLAN}:1\%\text{Ho}^{3+}+3\%\text{Yb}^{3+}$ (Рис. 8) также, как и в эксперименте наблюдается участок разгорания, что подтверждает участие в заселении состояния ${}^5\text{S}_2$ межзонного переноса энергии. В отличие от работ по исследованию ап-конверсии в паре $\text{Ho}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$, где возбуждение осуществлялось излучением на длине волны $\lambda = 980$ нм, здесь ион иттербия не выступает в роли исключительно донора. При возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм первоначально донорами являются ионы гольмия, а в дальнейшем функции донора и акцептора между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} поочередно изменяются.

В разделе 3.3 представляются основные выводы, сделанные в главе 3.

В четвертой главе обсуждается влияние состава матрицы на исследуемое явление ап-конверсии.

В разделе 4.1 исследуется влияние величины энергии высокочастотных фононов на процессы внутрицентральной безызлучательной релаксации и процессы межзонного переноса. По данным из литературных источников с помощью балансной модели была построена зависимость относительной населенности состояний ${}^5\text{F}_5$ и ${}^5\text{S}_2$ иона Ho^{3+} от энергии фононов для известных матриц при непрерывном возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм с интенсивностью $I = 30$ Вт/см² (Рис. 9).

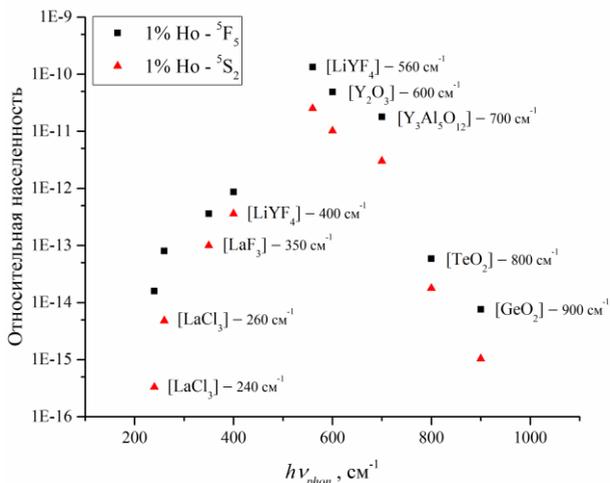


Рис. 9 – Зависимость населенности состояний ${}^5\text{F}_5$ и ${}^5\text{S}_2$ от энергии фононов для различных матриц с $1\% \text{Ho}^{3+}$.

Анализ результатов моделирования позволяет сделать вывод, что наиболее эффективное ап-конверсионное преобразование происходит в матрицах с энергией фононов около $h\nu_{phon} = 400 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Приводится полученная зависимость эффективности преобразования ап-конверсии от энергии высокочастотных фононов.

Затем в **разделе 4.2** приводятся экспериментальные исследования ап-конверсии в образцах синтезированной керамики LiYF₄ и ZrF₄-BiF₃. Приводятся спектральные и временные характеристики люминесценции для данных составов. Из спектров ап-конверсионной люминесценции делается вывод, что матрица состава ZrF₄ - BiF₃ более эффективно преобразует излучение длиной волны $\lambda = 1940 \text{ nm}$ в видимую спектральную область по сравнению с матрицами ZBLAN и LiYF₄. Величина порога визуализации при возбуждении образцов ZrF₄ - BiF₃ на длине волны $\lambda = 1940 \text{ nm}$ находилась в пределах $I = 1,4 \text{ Вт/см}^2$, что составило в два раза меньшую величину чем в образцах керамики LiYF₄. В образцах из стекла состава ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ пороговая величина интенсивности составила величину $I = 300 \text{ Вт/см}^2$. Лучевая прочность керамики ZrF₄ - BiF₃ составила величину $\sim 10 \text{ Дж/см}^2$.

Раздел 4.3 посвящен измерению коэффициента кросс-релаксации на основе экспериментально полученных временных характеристик затухания люминесценции образцов составов LiYF₄, BiF₃ и ZrF₄-BiF₃. Приводится описание способов измерения коэффициента кросс-релаксации, затем на основе полученных экспериментальных данных выполняются расчёты. Коэффициент кросс-релаксации состояния ${}^5\text{S}_2$ иона Ho^{3+} для матрицы LiYF₄ составил $K_{cr} \approx 2,2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Для матрицы BiF₃ – $K_{cr} \approx 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Коэффициент кросс-релаксации состояния ${}^5\text{F}_5$ иона Ho^{3+} для матрицы LiYF₄ составил $K_{cr} \approx 5,8 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Для матрицы BiF₃ – $K_{cr} \approx 4,2 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Метод измерения коэффициента переноса (коэффициента кросс-релаксации) на основе экспериментально полученных временных характеристик затухания люминесценции образцов позволяет использовать найденные коэффициенты в последующем моделировании явления ап-конверсии в новых составах.

В **разделе 4.4** представляются основные выводы, сделанные в главе 4.

В пятой главе представлен метод измерения пространственных характеристик лазерного излучения на длине волны 1940 нм посредством преобразования излучения в видимый диапазон в образце стекла ZBLAN:Ho³⁺ и дальнейшей регистрации излучения с помощью камеры ПЗС Pulnix TM-7CN и численной обработки изображений лазерного пучка в специальном пакете программ среды LabVIEW.

В разделе 5.1 формулируется поставленная задача.

Раздел 5.2 посвящен описанию эксперимента (Рис. 10) и особенностям проведения измерений с помощью ПЗС-камеры. В эксперименте использовалась камера Pulnix TM-7CN, регистрирующая излучение в спектральном диапазоне 0,4 - 1 мкм, с разрешением сенсора 768×494 пикселей и размером пиксела 8,4×9,8 мкм. Матрица имеет высокую чувствительность – минимальная требуемая освещенность 0,5 лк, высокое соотношение сигнал/шум – более 50 дБ и широкий динамический диапазон – 67 дБ, что позволяет корректно регистрировать интенсивность излучения в диапазоне от 70 нВт/см² до 10 мВт/см².

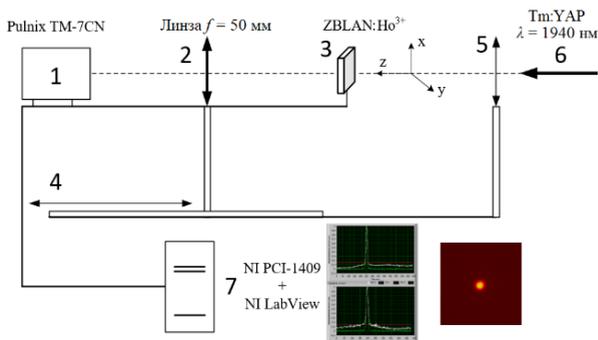


Рис. 10 – Схема измерительной установки, 1 – ПЗС камера, 2 – собирающая линза $f = 50$ мм, 3 – образец ZBLAN:Ho³⁺, 4 – перемещающийся штатив, 5 – собирающая линза $f = 180$ мм, 6 – излучение Tm³⁺:YAP лазера ($\lambda = 1940$ нм), 7 – ПК

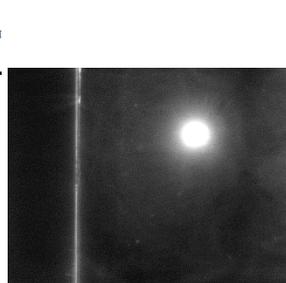


Рис. 11 – Изображение пучка Tm³⁺:YAP лазера в стекле ZBLAN:Ho³⁺ полученное с помощью ПЗС-камеры

В качестве источника излучения использовался Tm³⁺:YAP лазер (6) с диодной накачкой, работающий на длине волны $\lambda = 1940$ нм в стационарном режиме генерации. С помощью собирающей линзы (5) пучок излучения фокусировался в плоскопараллельную пластинку квадратной формы толщиной 2 мм, изготовленную из фторцирконатного стекла ZBLAN (3), содержащего один массовый процент ионов Ho³⁺. Вследствие явления ап-конверсии лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 1940$ нм преобразовывалось в излучение видимого диапазона, соответствующего области спектральной чувствительности матрицы ПЗС (Рис. 11). Образец ZBLAN:Ho³⁺ и камера крепились на перемещающемся вдоль продольной координаты z штативе. С помощью собирающей линзы (2) выполнялся перенос изображения пучка в образце на матрицу ПЗС (1). В среде NI LabVIEW с модулем обработки изображений NI Vision был создан программный пакет, позволяющий в автоматическом режиме выполнять вывод на экран монитора изображения среза лазерного пучка и вычисление его параметров (Рис. 12).

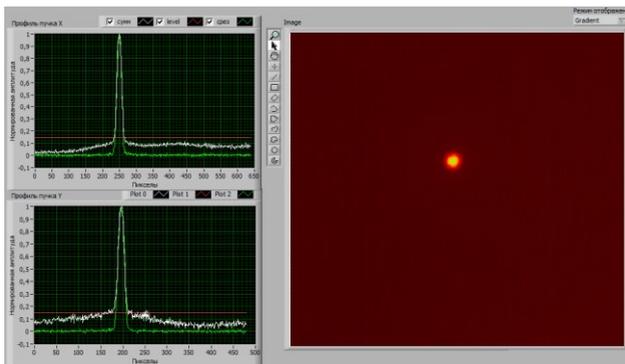


Рис.12 – Изображение профиля пучка $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ лазера в стекле $\text{ZBLAN}:\text{Ho}^{3+}$ в программном пакете, созданном в среде LabVIEW.

В качестве опорных, проверочных значений параметров лазерного излучения была измерена перетяжка лазерного пучка методом сканирующего ножа (Рис. 13).

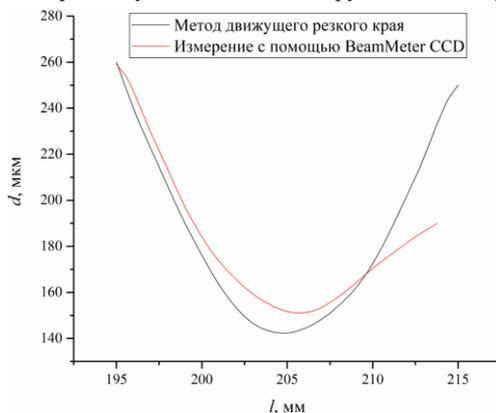


Рис.13 – Зависимость диаметра пучка $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ лазера от продольной координаты, – ПЗС камера, – метод ножа.

По горизонтальной оси отложено расстояние l в мм от образца $\text{ZBLAN}:\text{Ho}^{3+}$ до фокусирующей линзы, по вертикальной – диаметр пучка d в мкм. Из сравнения результатов измерений, проведенных двумя методами, видно, что они совпадают с хорошей степенью точности. Также в разделе представлена альтернативная измерительная схема, использующая в качестве преобразующего элемента непрозрачную керамику $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, представлены результаты измерений, выполненные при использовании альтернативной схемы, сделаны численные оценки величины мощности возникающей ап-конверсионной люминесценции.

В разделе 5.3 представляются основные выводы, сделанные в главе 5.

В заключении приведены **основные результаты** диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Диссертационная работа посвящена исследованию явления ап-конверсии в ионах Ho^{3+} при возбуждении лазерным излучением в области 2 мкм. Основные результаты работы диссертации могут быть сформулированы в следующие тезисы:

1. Была составлена балансная теоретическая модель, описывающая кинетику населенностей уровней иона Ho^{3+} в составе матрицы ZBLAN. Был проведен анализ процессов межзонного переноса, отвечающих за ап-конверсионную люминесценцию в видимой области спектра. Результаты моделирования балансной модели показали, что при возбуждении на длине волны $\lambda = 1940$ нм процессы межзонного переноса играют ключевую роль в заселении состояния ${}^5\text{F}_5$, отвечающего за люминесценцию в видимой области спектра. Полученные результаты моделирования кинетики населенностей состояний иона Ho^{3+} как и в эксперименте показали наличие участка разгорания на уровне ${}^5\text{F}_5$, что определяет преобладание межзонного механизма заселения уровня, и его отсутствие на уровнях ${}^5\text{S}_2$, ${}^5\text{I}_8$, где заселение осуществляется посредством резонансного поглощения возбуждающего излучения.

2. Исследовано влияние дополнительного легирования стекла ZBLAN ионами Yb^{3+} на преобразование ИК-излучения в видимую область спектра. Из экспериментальных результатов и проведенных с помощью моделирования расчетов показано, что дополнительное легирование ионами Yb^{3+} приводит к перераспределению населенностей энергетических уровней Ho^{3+} , которое сопровождается ростом интенсивности зелёной ап-конверсионной люминесценции и увеличением эффективности ап-конверсии в целом. Выявлены основные механизмы заселения возбужденного состояния ${}^2\text{F}_{5/2}$ иона Yb^{3+} – основным каналом заселения является перенос энергии от ионов Ho^{3+} с уровня ${}^5\text{I}_3$ на возбужденное состояние иона иттербия (${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) - (${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$). Показано, что при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм функции донора и акцептора между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} поочередно изменяются, а основным процессом заселения состояния ${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2$ ионов Ho^{3+} при дополнительном легировании становится суммирование энергий ионов Yb^{3+} (уровень ${}^2\text{F}_{5/2}$) и ионов Ho^{3+} (уровень ${}^5\text{I}_6$) на переходах (${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$) - (${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{F}_4$). [Результаты приведенные в главах 2 и 3 опубликованы в А.Р. Savikin, К.Е. Sumachev, V.V. Sharkov, I. A. Grishin / Influence of Yb^{3+} co-doping on visible luminescence in ZBLAN: Ho^{3+} under 2- μm laser excitation // J. Non. Crystall. Solids. – 2021. – Vol. 572. – P. 121087.].

3. Исследовано влияние состава матрицы на явление ап-конверсии. На основании результатов исследования был синтезирован высокоэффективный визуализатор на основе матрицы $\text{ZrF}_4\text{-BiF}_3$. Проведённые исследования показали, что использование фтороцирконатной керамики $\text{ZrF}_4 - \text{BiF}_3$ позволяет получить большую эффективность преобразования излучения Tm^{3+} :YAP лазера в видимую спектральную область. Величина порога визуализации при возбуждении образцов $\text{ZrF}_4 - \text{BiF}_3$ на длине волны $\lambda = 1940$ нм находилась в пределах $I = 1,4$ Вт/см², лучевая прочность составила величину ~ 10 Дж/см². Из полученных экспериментальных зависимостей найдены коэффициенты кросс-релаксации для матриц синтезированных составов BiF_3 , LiYF_4 и $\text{ZrF}_4 - \text{BiF}_3$. [Результаты опубликованы в А.Р. Savikin, К.Е. Sumachev, S.V. Kurashkin, O.V. Krashenninnikova, A.V. Budruev, I.A. Grishin / Upconversion luminescence properties of holmium co-doped $\text{ZrF}_4\text{—BiF}_3$ ceramics // Laser Physics Letters. – 2020. – Vol. 4, No. 17. – P. 045701.].

4. Был разработан и реализован метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в стекле ZBLAN: Ho^{3+} и керамике $\text{LiYF}_4\text{:Ho}^{3+}$ с последующей регистрацией преобразованного излучения камерой ПЗС. Метод позволяет проводить измерения

профиля интенсивности лазерного пучка и рассчитывать его оптические параметры. Продемонстрировано, что измеренные данным методом параметры пучка совпадают с параметрами, полученными при измерении ножевым методом. Представленный метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения может использоваться в практических задачах, как коммерчески более выгодное решение по сравнению с использованием дорогих координатно-чувствительных детекторов ИК излучения. [Результаты опубликованы в К.Э. Сумачев, В.В. Шарков, А.П. Савикин, И.А. Гришин / Измерение пространственных характеристик лазерного излучения YAP:Tm³⁺-лазера длиной волны генерации 1.94 мкм с применением камеры ПЗС // Оптический журнал. – 2020. – Т. 87. – С. 13-17.].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

- A1. Сумачев, К.Э. Обзор оптических нелинейных кристаллов и оценка их характеристик для получения разностной частоты в среднем ИК диапазоне / К.Э. Сумачев, А.П. Савикин // XXI научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2017. – С.18.
- A2. Сумачев, К.Э. Расчет оптических параметров лазерной системы $Tm^{3+}:YLF - Cr^{2+}:ZnSe$ для получения разностной частоты в нелинейном кристалле $ZnGeP_2$ в спектральной области 6-7 мкм / К.Э. Сумачев, А.П. Савикин // XXI научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2017. – С.51.
- A3. Курашкин, С.В. Применение пироэлектрической камеры для измерения профилей концентрации активных центров лазерных сред ИК-диапазона / С.В. Курашкин, О.В. Мартынова, К.Э. Сумачев // Прикладная физика. – 2018. – Т. 5. – С. 67.
- A4. Upconversion luminescence properties of holmium co-doped ZrF_4-BiF_3 ceramics / A.P. Savikin, K.E. Sumachev, S.V. Kurashkin, O.V. Krashenninnikova, A.V. Budruev, I.A. Grishin // Laser Physics Letters. – 2020. – Vol. 4, No. 17. – P. 045701.
- A5. Сумачев, К.Э. Измерение пространственных характеристик $YAP:Tm^{3+}$ - лазера с применением камеры ПЗС / К.Э. Сумачев, А.П. Савикин, В.В. Шарков // XXIV научная конференция по радиофизике, посвященная 75-летию радиофизического факультета. – Нижний Новгород, 2020. – С.64.
- A6. Сумачев, К.Э. Моделирование механизмов переноса энергии между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} в матрице ZBLAN при накачке излучением длиной волны 1,94 мкм / К.Э. Сумачев, А.П. Савикин // XXIV научная конференция по радиофизике, посвященная 75-летию радиофизического факультета. – Нижний Новгород, 2020. – С.61.
- A7. Сумачев, К.Э. Измерение пространственных характеристик лазерного излучения $YAP:Tm^{3+}$ -лазера длиной волны генерации 1,94 мкм с применением камеры ПЗС / К.Э. Сумачев, В.В. Шарков, А.П. Савикин, И.А. Гришин // Оптический журнал. – 2020. – Т. 87. – С. 13-17.
- A8. Savikin, A.P. Influence of Yb^{3+} co-doping on visible luminescence in ZBLAN: Ho^{3+} under 2- μm laser excitation / A.P. Savikin, K.E. Sumachev, V.V. Sharkov, I. A. Grishin // J. Non. Crystall. Solids. – 2021. – Vol. 572. – P. 121087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'énergie entre de Yb^{3+} a Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans verre germinate / F. Auzel // C. R. Acad. Sci. (Paris). – 1966. – Vol. 263. – P. 819–821.
2. Wright, J. Up-conversion and excited-state energy transfer in rare-earth doped materials / J. Wright // In chapter radiationless processes in molecules and condensed phases; Fong, F. K., Ed.; series Topics in Applied Physics; Springer: New York, 1976. – 239 p.
3. Auzel, F. Materials and devices using double-pumped phosphors with energy transfer / F. Auzel // IEEE. – 1973. – Vol. 61. – P. 758-786.
4. Guhur, A. Efficient holmium-doped fluoride fiber laser emitting 2.1 μm and blue upconversion fluorescence upon excitation at 2 μm / A. Guhur, S.D. Jackson // Opt. express. – 2010. – Vol. 18. – P. 20164.
5. Lyapin, A.A. Visualiser of two-micron laser radiation based on $\text{Ho}:\text{CaF}_2$ crystals / A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov // Quantum Electron. – 2014. – Vol. 44. – P. 602.
6. The clinical potential of the holmium laser / I. Kaplan [et al.] // Laser Med Surg. – 1987. – Vol. 3. – P. 207–209.
7. Ureterotomy with a pulsed holmium Laser / R. Brinkmann [et al.] // Laser in der Medizin/Laser in Medicine. Berlin: Springer-Verlag, 1996. – 16 p.
8. Advances in medical engineering / T.M Buzug [et al.] // Springer Proceedings in Physics. – 2007. – Vol. 114. – P. 457–452.
9. Walsh, B.M. Review of Tm and Ho materials; spectroscopy and lasers / B.M. Walsh // Laser Physics. – 2009. – Vol. 19. – P. 855–866.
10. Upconversion luminescence of $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ and $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_x\text{F}_{2.02+x}$ powders upon excitation by an infrared laser / A.A. Lyapin [et al.] // Laser Phys. Lett. – 2017. – Vol. 14. – P. 076003.
11. Савикин, А.П. Визуализация двухмикронного излучения керамикой $\text{BiF}_3:\text{Ho}^{3+}; \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ / А.П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.А. Гришин // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – С. 963-970.
12. Visualization of 1.908- μm radiation of a Tm: YLF laser using PbF_2 -based ceramics doped with Ho^{3+} ions / A.P. Savikin [et al.] // Tech. Phys. Lett. – 2016. – Vol. 42. – P. 1083.
13. Savikin, A.P. $\text{BiF}_3: \text{Ho}^{3+}$ system for upconversion of 2- μm laser radiation into visible emission / A.P. Savikin, A.S. Egorov, A.V. Budruev, I.A. Grishin // Russ. J. Appl. Chem. – 2016. – Vol. 89. – P. 337.
14. Савикин, А.П. Преобразование двухмикронного излучения в видимый свет с помощью стекла и керамики на основе ZBLAN: Ho^{3+} и ZBLAN: $\text{Ho}^{3+} + \text{Yb}^{3+}$ / А. П. Савикин, А.С. Егоров, А.В. Будруев, И.А. Гришин // Физика и химия стекла. – 2016. – Т. 42. – С. 627-635.
15. Sumachev, K. E. Measurement of 1,94- μm $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ laser beam quality using a CCD camera / K. E. Sumachev, V. V. Sharkov, A. P. Savikin, I. A. Grishin // Journal of Optical Technology. – 2020. – Vol. 87. – P. 13-17.
16. Sorokina, I.T. Cr^{2+} -doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics / I.T. Sorokina // Optical Materials. – 2004. – Vol. 26. – P. 295-412.

17. Mirov, S. Progress in and doped mid-IR laser materials / S. Mirov, V. Fedorov, D. Martyshevskiy, C. Kim // *Laser&Photon*. – 2010. – Vol. 4. – P. 21-41.
18. Эффективный ИК лазер на кристалле ZnSe:Fe с плавной перестройкой в спектральном диапазоне 3.77–4.40 мкм / В.А. Акимов [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2004. – Т. 34. – С. 912-914.
19. Спектральная динамика внутррезонаторного поглощения в импульсном Cr²⁺:ZnSe-лазере / В.А. Акимов [и др.] // *Квантовая электроника*. – 2005. – Т. 35. – С. 425-428.
20. Mid-infrared dual-comb spectroscopy with 2.4 μm Cr²⁺:ZnSe femtosecond lasers / B. Bernhardt [et al.] // *Appl. Phys. B*. – 2010. – Vol. 100. – P. 3-8.
21. Захаров, Н.Г. Внутррезонаторная лазерная спектроскопия газов CH₄ и NH₄ с использованием импульсно-периодического ZnSe:Cr²⁺- лазера / Н.Г. Захаров, А.П. Савикин, В.В. Шарков, О.Н. Еремейкин // *Оптика и спектроскопия*. – 2012. – Т. 112. – С. 35.
22. Tunable repetitively pulsed Cr²⁺:ZnSe laser / A.S. Egorov [et al.] // *Quantum Electron*. – 2012. – Vol. 42, No. 12. – P. 1106.
23. Применение кристаллофосфоров для регистрации электромагнитных излучений / В.Л. Левшин [и др.] // *Труды ФИАН*. – 1972. – Т. 59. – С. 64.
24. Auzel, F. Rare earth doped vitroceraamics: new, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion / F. Auzel, D. Pecile, D. Morin // *J. Electrochem. Soc*. – 1975. – Vol. 122. – P. 101-107.
25. Lemanski, K. Efficient up-conversion emission and energy transfer in LaAlO₃ doped with Er³⁺, Ho³⁺ and Yb³⁺ ions / K. Lemanski, R. Pazik, P.J. Deren // *Opt. Mat*. – 2012. – Vol. 34. – P. 1990-1993.
26. Short-wavelength upconversion emissions in Ho³⁺/Yb³⁺ codoped glass ceramic and the optical thermometry behavior / W. Xu [et al.] // *Opt. Express*. – 2012. – Vol. 20, No. 16. – P. 18127-18137.
27. Zhou, Y. Concentration-dependent up-converted luminescence of Ho³⁺-Yb³⁺ co-doped yttrium-stabilized zirconia phosphors / Y. Zhou, H. Wang, B. Xu, L.Cao // *Journal of Luminescence*. – 2015. – Vol. 161. – P. 288-292.
28. Up-conversion luminescence characteristics and temperature sensing of Y₂O₃: Ho³⁺/Yb³⁺ single crystal fiber / A. Ni [et al.] // *J. Lumin*. – 2019. – Vol. 215. – P. 116657.
29. Spectral conversion from green to red in Yb³⁺/Ho³⁺:Sr₂GdF₇ glass ceramics via Ce³⁺ doping / F. Hu [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 201. – P. 493.
30. Guo, Y. Fabrication, microstructure, and temperature sensing behavior based on upconversion luminescence of novel Er³⁺,Yb³⁺ co-doped YOF ceramic / Y. Guo, D. Wang, Y. He // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 201. – P. 18.
31. Short wavelength up-converted emission studies in Er³⁺ and Yb³⁺ doped ZBLAN glasses / K. Anders [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2018. – Vol. 201. – P. 427.
32. Pandey, A. Photon upconversion in Ho³⁺-Yb³⁺ embedded tungsten tellurite glass / A. Pandey, V. Kumar, R.E. Kroon, H.C. Swart // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 192. – P. 757-760.

33. Enhanced upconversion in Ho^{3+} -doped transparent glass ceramics containing BaYbF_5 nanocrystals / S. Jiang [et al.] // *Journal of Luminescence*. – 2014. – Vol. 152. – P. 195-198.
34. Yu, Y. Enhanced green upconversion luminescence in Ho^{3+} and Yb^{3+} codoped Y_2O_3 ceramics with Gd^{3+} ions / Y. Yu, D. Qi, H. Zhao // *Journal of Luminescence*. – 2013. – Vol. 143. – P. 388-392.
35. Blue upconversion luminescence for $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped borosilicate glasses / Y. Yang [et al.] // *J. Lumin.* – 2018. – Vol. 195. – P. 247-251.
36. Vahedigharehchopogh, N. Color tunability and white light generation through up-conversion energy transfer in Yb^{3+} sensitized $\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ doped tellurite glasses / N. Vahedigharehchopogh, O. Kibrıslı, A.E. Ersundu, M. C. Ersundu // *J. Non Cryst. Solids*. – 2019. – Vol. 525. – P. 119679.
37. Enhanced 2 μm emission of Yb-Ho doped fluorophosphates glass / M. Wang [et al.] // *J. Non Cryst. Solids*. – 2011. – Vol. 357. – P. 2447-2449.
38. Казарян, А.К. Антистоксово преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами / А.К. Казарян, Ю.П. Тимофеев, М.В. Фок // *Труды ФИАН*. – 1986. – Т. 175. – С. 4.
39. Spectral properties and anti-Stokes luminescence of $\text{TeO}_2\text{-BaF}_2:\text{Ho}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ceramics and glass excited by 1.9- μm radiation of a $\text{Tm}:\text{LiYF}_4$ laser / A. P. Savikin [et al.] // *Technical Physics Letters*. – 2017. – Vol. 43. – P. 652-654.
40. Study of Anti-Stokes Luminescence of $\text{ZBLAN}:\text{Ho}^{3+}$ Ceramics Excited at 1908 nm / A. P. Savikin [et al.] // *Opt. Spectrosc.* – 2018. – Vol. 125. – P. 468-472.

ОГЛАВЛЕНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение

ГЛАВА 1. Обзор физических процессов, приводящих к возникновению люминесценции с повышением частоты

- 1.1 Последовательное поглощение двух фотонов
- 1.2 Резонансный безызлучательный перенос энергии
- 1.3 Безызлучательный перенос энергии с участием фононов
- 1.4 Перенос энергии между ионами в возбужденном состоянии
- 1.5 Нерезонансное поглощение излучения из возбужденных состояний
- 1.6 Выражения для межионных процессов

ГЛАВА 2. Преобразование лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1940$ нм в образцах стекла ZBLAN с однокомпонентным легированием ионами Ho^{3+}

- 2.1 Экспериментальное исследование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с однокомпонентным легированием ионами Ho^{3+}
- 2.2 Моделирование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с однокомпонентным легированием ионами Ho^{3+}
- 2.3 Выводы

ГЛАВА 3. Исследование образцов стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho^{3+} и Yb^{3+}

- 3.1 Экспериментальное исследование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho^{3+} и Yb^{3+}
- 3.2 Моделирование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho^{3+} и Yb^{3+}
- 3.3 Выводы

ГЛАВА 4. Исследование влияния состава матрицы на ап-конверсию ионов Ho^{3+} в образцах LiYF_4 , BiF_3 , $\text{BiF}_3 - \text{ZrF}_4$

- 4.1 Влияние безызлучательной внутрицентровой релаксации на эффективность преобразования
- 4.2 Исследование влияния состава матриц на ап-конверсию ионов Ho^{3+} в образцах LiYF_4 , BiF_3 , $\text{BiF}_3 - \text{ZrF}_4$
- 4.3 Измерение коэффициента кросс-релаксации состояний $^5\text{S}_2$ и $^5\text{F}_5$ в матрицах исследуемых составов
- 4.4 Выводы

ГЛАВА 5. Измерение пространственных характеристик лазерного излучения $\text{Tm}^{3+}:\text{YAP}$ – лазера на длине волны 1940 нм в стекле $\text{ZBLAN}:\text{Ho}^{3+}$ с применением ПЗС-камеры

- 5.1 Введение
- 5.2 Измерение пространственных характеристик лазерного излучения
- 5.3 Выводы

Основные результаты

Список публикаций по теме диссертации

Список литературы

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии ННГУ им. Н.И. Лобачевского.
63000, г. Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37