ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

На правах рукописи

Сумачев Кирилл Эдуардович

ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИИ В ИОНАХ Но³⁺ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ОБЛАСТИ 2 МКМ

1.3.19. - Лазерная физика

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

к. ф.-м. н., доцент, Савикин Александр Павлович

Нижний Новгород 2022

Оглавление

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 25
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⁺ 33
2.1 Экспериментальное исследование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN
с однокомпонентным легированием ионами Но ³⁺
2.2 Моделирование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с
однокомпонентным легированием ионами Ho ³⁺ 42
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
Γ ЛАВА 4. Исследование влияния состава матрицы на ап-конверсию ионов Ho^{3+} в
образцах LiYF ₄ , BiF ₃ , BiF ₃ – ZrF ₄
4.1 Влияние безызлучательной внутрицентровой релаксации на
эффективность преобразования73
4.2 Исследование влияния состава матриц на ап-конверсию ионов Ho ³⁺ в
образцах LiYF ₄ , BiF ₃ , BiF ₃ - ZrF ₄

4.3	Измерение коэффициента кросс-релаксации состояний 5S_2 и 5F_5 в матриц	цах	
исследуемых составов			
4.4	Выводы	. 92	
ГЛАВ	А 5. Измерение пространственных характеристик лазерного излучения		
Tm ³⁺ :YAP – лазера на длине волны 1940 нм в стекле ZBLAN:Ho ³⁺ с применением			
ПЗС-камеры			
5.1	Введение	. 94	
5.2	Измерение пространственных характеристик лазерного излучения	. 95	
5.3	Выводы	104	
Основ	ные результаты	105	
Списо	Список публикаций по теме диссертации		
Списо	Список литературы		

Введение

Актуальность темы

До 60-ых годов, считалось, что любое явление фотолюминесценции следует известному правилу Стокса-Ломмеля, которое утверждает, 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 ${\rm Ho^{3+}}$ 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 λ = 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 CaF_2 : Ho^{3+} и керамике CaF_2 : Ho^{3+} при возбуждении ионов Ho^{3+} излучением Tm³⁺:YLF лазера с длиной волны 1,91 мкм. Авторами этой работы был впервые предложен визуализатор излучения спектральной области ~ 2 мкм на основе материалов СаF₂, 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 Ho³⁺ 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 1,9 спектра излучения длиной волны MKM В спектральный диапазон ПЗС с целью измерения пространственных чувствительности матрицы 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 (SrS+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

К люминесцентного экрана регистрируемыми излучениями. 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 смешение 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 апконверсионного 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 темы

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+} - ${\rm Ho^{3+}},\ {\rm Yb^{3+}}$ - ${\rm Tm^{3+}}$ [24-26]. В работе [27] исследовалось ап-конверсионное преобразование в диоксиде циркония, легированном донорно-акцепторными парами Но³⁺ - Yb³⁺. При возбуждении лазерным излучением длиной волны 980 нм проявляли люминофоры интенсивную зеленую люминесценцию, соответствующую переходу ${\rm Ho^{3+}}$:(${}^5F_4, {}^5S_2 \to {}^5I_8$), а интенсивность люминесценции сильно зависела от концентрации ионов Yb^{3+} . При больших значениях концентрации Yb³⁺ интенсивность люминесценции уменьшалась, главным образом из-за процессов перекрестной кросс-релаксации. Кроме того, высокие значения

концентрации ионов Ho³⁺ 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 $Sr_2GdF_7:Yb^{3+}+Ho^{3+}$ на соотношение зелёной и красной люминесценции. Температурная зависимость ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в $YOF:Er^{3+}+Yb^{3+}$ 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 апконверсионной люминесценции. В работе [32] исследуется влияние ионов Yb³⁺ на преобразование излучения в стекле TeO₂-WO₃, легированном ионами Ho³⁺, при возбуждении излучением длиной волны 980 нм. В работе [33] исследуется влияние нанокристаллов BaYbF₅ с низкой энергией фононов на усиление зеленой полосы ап-конверсионной люминесценции в стеклокерамике на основе SiO₂-Al₂O₃-Na₂CO₃-CaO-BaF₂-YbF₃ 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 Y_2O_3 : $Ho^{3+}+Yb^{3+}$ 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 $^2F_{5/2}$ (Yb) и ${}^{5}I_{6}$ (Ho) и уменьшило максимальную энергию фононов $Y_{2}O_{3}$. легирование ионами Yb^{3+} Дополнительное позволяет осуществлять преобразование излучения с длиной волны 976 нм в видимый диапазон ионами Ho³⁺ и Tm³⁺ [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 (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$). Большая величина сечения поглощения на переходе ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ 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 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 апконверсионной люминесценции ионов Но³⁺ в образцах керамики ТеО₂-ВаГ₂: Ho³⁺/Yb³⁺ с дополнительным легированием ионами Yb³⁺ при длине возбуждающего излучения 1908 нм [39]. В образцах ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ легирование ионами Yb^{3+} приводило к изменению спектра ап-конверсионной люминесценции [40]. Наибольшее влияние было зарегистрировано в керамике BiF₃:Ho³⁺/Yb³⁺ [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 ${
m Ho^{3+}}$ 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 ${
m Ho^{3+}}$ - ${
m Yb^{3+}}$, 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 5F_4 , 5S_2 и 5F_5 , отвечающих за люминесценцию в видимой области спектра.

- 2. Создать теоретическую модель, описывающую кинетику населённостей состояний с учетом величин вероятностей нерезонансных процессов межионного обмена энергией между ионами $\mathrm{Ho^{3+}}$ и $\mathrm{Yb^{3+}}$ при накачке излучением длиной волны 1940 нм. Показать, что процессы межионного обмена энергией являются ключевыми по заселению уровней люминесцирующих переходов иона $\mathrm{Ho^{3+}}$.
- 3. С помощью полученной модели исследовать динамику населенностей 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: LiYF₄, BiF₃, ZBLAN, PbF₂-TeO₂ и других, легированных ионами Ho³⁺ и Yb³⁺ при возбуждении излучением Tm³⁺: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:Но³⁺ с последующей регистрацией излучения с помощью ПЗС камеры.

Научная новизна работы

- 1. Разработана теоретическая модель визуализатора с учетом нерезонансных процессов межионного переноса энергии в паре ${\rm Ho^{3+}}$ ${\rm Yb^{3+}}$ при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм.
- 2. Получено распределение населенностей энергетических состояний для пары ионов $\mathrm{Ho^{3+}}$ $\mathrm{Yb^{3+}}$ 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 $\mathrm{Ho^{3+}}$ и $\mathrm{Yb^{3+}}$ поочередно изменяются.

- 3. Исследовано влияние состава матрицы на явление ап-конверсии ионов ${
 m Ho^{3+}}$ при возбуждении на длине волны $\lambda=1940$ нм. Предложен высокоэффективный визуализатор 2-х микронного излучения на основе матрицы ${
 m ZrF_4-BiF_3}$. На основе экспериментально полученных временных характеристик затухания люминесценции предложен способ измерения коэффициента переноса (коэффициента кросс-релаксации) состояний ${}^5{
 m S}_2$ и ${}^5{
 m F}_5$ иона ${
 m Ho^{3+}}$.
- 4. Разработан новый способ измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в ZBLAN:Но³⁺ и дальнейшей регистрации излучения с помощью камеры с ПЗС-матрицей.

Практическая значимость и реализация результатов работы

- 1. 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.
- 2. 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.

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 межионного переноса энергии, проведение детальных численных расчетов В рамках составленной модели, проведение исследований экспериментальных ап-конверсионной люминесценции 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-Полюс (Россия), Stanford Research Systems (США), ОКБ СПЕКТР (Россия).

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 возбуждённых состояний. Каналы заселения на переходах (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) играют ключевую роль в последующем заселении состояния 5F_5 .
- 2. Система балансных уравнений, описывающая кинетику населённостей состояний с учетом величин вероятностей нерезонансных процессов межионного обмена энергией между ионами Ho³⁺ и Yb³⁺ при возбуждении излучением длиной волны 1940 нм. Дополнительное легирование ионами Yb³⁺ при ап-конверсионном преобразовании 2-мкм лазерного излучения приводит к перераспределению населённостей энергетических уровней Ho³⁺, которое сопровождается ростом интенсивности зелёной ап-конверсионной люминесценции и увеличением эффективности ап-конверсии, функции донора и акцептора между ионами Ho³⁺ и Yb³⁺ поочередно изменяются.
- 3. Существует оптимальная величина высокочастотной энергии фононов матрицы при ап-конверсионном преобразовании 2-мкм лазерного излучения ионами $\mathrm{Ho^{3+}}$. Населённость состояний ${}^5\mathrm{F}_5$ и ${}^5\mathrm{S}_2$ в матрицах с энергией фононов > 800 см $^{-1}$ снижается из-за высокой вероятности процессов безызлучательной релаксации. Снижение населенности состояний ${}^5\mathrm{F}_5$ и ${}^5\mathrm{S}_2$ в матрицах с низкой энергией фононов (< 400 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 ZBLAN:Но³⁺ с использованием ПЗС камеры позволяет измерять профиль интенсивности лазерного пучка и рассчитывать его оптические параметры.

Обоснованность и достоверность полученных результатов,

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

Апробация результатов и публикации

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. C.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

Личный вклад

Автором был проведен обзор различных процессов межионного переноса энергии, описан механизм преобразования излучения. Произведен анализ процессов, происходящих в матрице ZBLAN: Ho^{3+} , а также при двухкомпонентном легировании ZBLAN: Ho³⁺+Yb³⁺. Выявлены основные каналы заселения состояний ${}^{5}\mathrm{F}_{4}$, ${}^{5}\mathrm{S}_{2}$ и ${}^{5}\mathrm{F}_{5}$, отвечающих за люминесценцию в видимой области спектра. Смоделирована система балансных уравнений, описывающая населённостей состояний с учетом величин вероятностей нерезонансных процессов межионного обмена энергией между ионами Но³⁺ и Yb³⁺. Было показано, что процессы межионного обмена энергией являются ключевыми по заселению уровней люминесцирующих переходов иона Но³⁺. Получена качественная картина динамики населенностей верхних уровней люминесцирующих переходов иона Но³⁺. Представлены спектры ап-конверсионной люминесценции в различных матрицах, легированных ионами Ho³⁺ и Yb³⁺. Также предложен метод измерения пространственных характеристик 2-x микронного лазерного посредством преобразования в видимый диапазон в ZBLAN:Но³⁺ и дальнейшей регистрацией излучения с помощью камеры с ПЗС-матрицей. С помощью данного Tm³⁺:YAP получены пространственные характеристики метода лазера, работающего на длине волны 1940 нм в непрерывном режиме. 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.

Краткое содержание диссертационной 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 ${
m Ho^{3+}}$. Раздел 2.1 начинается с описания синтеза образцов и указания их основных оптических характеристик. Приводятся ZBLAN, спектральная поглощения стекла зависимость поглощения, диаграмма энергетических уровней иона Но³⁺. Описывается экспериментальная установка по исследованию спектральных и временных характеристик ап-конверсионной люминесценции. Приводятся временные зависимости затухания ап-конверсионной люминесценции красной и зелёной полос. В разделе 2.2 описывается модель на основе составленной системы балансных уравнений иона Но³⁺ для объяснения явления ап-конверсии в стекле ZBLAN. 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 Но³⁺, а также зависимость населенности состояний 5F_5 , 5S_2 от интенсивности накачки. В разделе 2.3 представляются основные выводы, сделанные в главе 2.

посвящена исследованию преобразования лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1940$ нм в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho³⁺ и Yb³⁺. В разделе 3.1 говорится о образцов, приводятся составе спектры поглощения, ап-конверсионной люминесценции, временные зависимости затухания зелёной и красной полос. В 3.2 описываются процессы, возникающие разделе при дополнительном

легировании образца ионами Yb^{3+} . На основе проведенного анализа составляется балансная модель для образцов с двухкомпонентным легированием. Приводятся полученные зависимости населенности состояний 5F_5 , 5S_2 , 5I_5 , и 5I_6 иона Ho^{3+} от интенсивности возбуждения в случае как с дополнительным легированием ионами Yb^{3+} , так и без Yb^{3+} . Сравнивается кинетика состояний 5F_5 и 5S_2 для разных вариантов легирования. Делается вывод о влиянии на ап-конверсионную люминесценцию ионов Ho^{3+} (при возбуждении на длине волны $\lambda = 1940$ нм) дополнительного легирования ионами Yb^{3+} . В разделе 3.3 представляются основные выводы, сделанные в главе 3.

В четвёртой главе обсуждается влияние состава матрицы на исследуемое явление ап-конверсии. В разделе 4.1 исследуется влияние величины энергии высокочастотных фононов на процессы внутрицентровой безызлучательной релаксации и процессы межионного переноса. Приводится полученная зависимость эффективности преобразования ап-конверсии энергии высокочастотных фононов. Затем в разделе 4.2 приводятся экспериментальные исследования ап-конверсии в образцах керамики LiYF₄ и ZrF₄-BiF₃. Приводятся спектральные и временные характеристики люминесценции для данных составов. Раздел 4.3 посвящен измерению коэффициента кросс-релаксации на основе экспериментально полученных временных характеристик затухания люминесценции образцов составов LiYF₄, BiF₃ и ZrF₄-BiF₃, обсуждаются полученные результаты. 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:Но³⁺ 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, особенностям проведения измерений с помощью ПЗС-камеры. Представлена альтернативная измерительная схема,

использующая в качестве преобразующего элемента непрозрачную керамику LiYF₄:Но³⁺, представлены результаты измерений, сделаны численные оценки величины мощности возникающей ап-конверсионной люминесценции. В разделе 5.3 представляются основные выводы, сделанные в главе 5.

В качестве заключения приведены основные результаты диссертации.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю к.ф.-м.н. Савикину Александру Павловичу за подготовку и обучение автора основам теоретической и экспериментальной лазерной физики, за ценные советы и замечания в ходе проведения исследований, обсуждения результатов и за неоценимую помощь и поддержку в подготовке данной работы. Автор также выражает благодарность коллективу кафедры квантовой радиофизики и электроники радиофизического факультета ННГУ им. Н.И. Лобачевского за помощь в обеспечении материальной базы для проведения экспериментов, а также соавторам и коллегам Курашкину С.В., Мартыновой О.В. и Шаркову В.В. за полезные дискуссии и дружескую поддержку во время проведения исследований.

Особую благодарность и признательность автор выражает Гришину И.А. за неоценимый вклад, без которого данная диссертационная работа не могла бы быть выполнена.

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

1.1 Последовательное поглощение двух фотонов

В 1959 году в работе Бломбергена [41] был рассмотрен механизм последовательного (ступенчатого) поглощения нескольких ИК-квантов в одном и том же редкоземельном ионе, переходящем при этом в состояния с более высокой энергией. Бломберген предложил модель детектора для счета ИК-квантов, в которой одиночный ион в основном состоянии с энергией E_1 поглощая ИК-излучение с энергией E_2 - E_1 переходит в возбужденное состояние E_2 , а затем посредством поглощения фотонов оптической накачки с частотой hv_{32} переходит в возбужденное состояние E_3 (рис. 1.1). Данный механизм был предложен в качестве объяснения наблюдения видимой люминесценции TR^{3+} ионов при их возбуждении в ближней ИК-области.

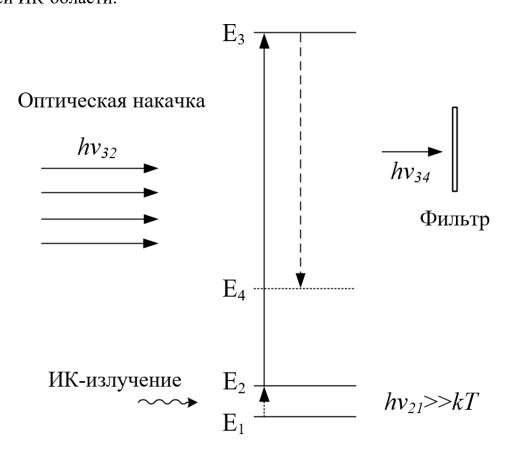


Рисунок 1.1 – Механизм последовательного поглощения ИК-квантов в счетчике фотонов Бломбергена.

Антистоксова люминесценция имела частоту приблизительно равную сумме частот возбуждающих фотонов, отличаясь от частоты возбуждающего ИК-излучения на несколько тысяч обратных сантиметров. Стоит отметить, что данное явление наблюдается при условии, что скорость оптической накачки превышает вероятности безызлучательного распада и спонтанного излучения с уровня E_2 в основное состояние, именно поэтому ап-конверсия наблюдается в ионах РЗЭ, имеющих метастабильные энергетические состояния.

$$\frac{W_{23}^{6036}}{\left(W_{21}^{6/u} + A_{21}^{cnohm}\right)} > 1 \tag{1.1}$$

До появления лазерных источников излучения выход люминесценции был очень слабым ввиду того, что вероятность получения фотона более высокой частоты путем последовательного поглощения двух фотонов являлась произведением вероятностей каждого возбуждения, что примерно в 10^6 раз меньше спектральной плотности поглощённой мощности.

1.2 Резонансный безызлучательный перенос энергии

Примерно в это же время в работе Ферстера [42] был описан механизм процессов безызлучательного переноса энергии в органической системе между двумя ионами молекул белков. Рассмотрим два иона с энергетическими уровнями, представленными на рисунке 1.2, один из которых находится в возбужденном состоянии (ион сенсибилизатор — S или донор), а другой в основном состоянии (ион акцептор — A). Когда ион донор S потеряет часть энергии и перейдет на нижний подуровень возбужденного состояния, то с этого уровня возможны излучательные переходы на различные колебательные подуровни основного состояния. Энергия излучательных переходов иона донора соответствует энергии, необходимой для переходов с поглощением в соседнем ионе акцепторе.

Люминесценция ионов акцепторов при излучательном переносе энергии возбуждения называется сенсибилизированной люминесценцией.

Между молекулами донора и акцептора может происходить и безызлучательный перенос энергии.

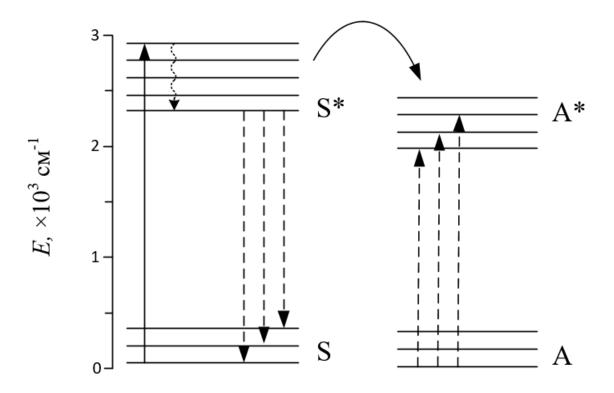


Рисунок 1.2 – Механизм резонансного безызлучательного переноса энергии между ионами донора S и акцептора A.

Ферстер был первым, кто дал теоретическую трактовку данного процесса на основе квантовомеханической теории. Он определил, что энергия взаимодействия имеет диполь-дипольную природу и обратно пропорциональна третьей степени межмолекулярного расстояния, а взаимодействие между ионами наиболее сильное, если оба электрических дипольных момента переходов являются разрешенными. Соответственно вероятность переноса возбуждения пропорциональна квадрату энергии взаимодействия, т.е. шестой степени межмолекулярного расстояния:

$$W_{SA} = \frac{4\pi^2}{h} |\langle S^e A^o | H_{SA} | S^o A^e \rangle|^2 \rho_E, \qquad (1.2)$$

где H_{SA} — гамильтониан взаимодействия, ρ_E — плотность состояний, определяемая вкладом колебательного движения в ширину линии перехода. Волновые функции определяются начальным состоянием системы с донором в возбужденном состоянии и акцептором в основном состоянии и конечным состоянием с донором

в основном состоянии и акцептором в возбужденном. Выражение для вероятности переноса возбуждения можно переписать в виде:

$$W_{SA} = \frac{3 \cdot h^4 \cdot c^4 \cdot Q_A}{4\pi \cdot R^6 \cdot n^4 \cdot \tau_S} \cdot \int \frac{f_s(E) f_A(E)}{E^4} dE, \qquad (1.3)$$

где τ_S — время жизни возбужденного состояния донора, Q_A — интегральное сечение поглощения иона, R — расстояние между донором и акцептором, c — скорость света, n — показатель преломления среды, h — постоянная Планка, а интеграл представляет собой энергетическое перекрытие спектров излучения донора и поглощения акцептора. В более емком виде выражение вероятности можно записать как:

$$W_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6, \tag{1.4}$$

где R_{θ} — критическое расстояние переноса, при котором перенос энергии от донора к акцептору имеет вероятность 50%.

Резонансная теория Ферстера была посвящена резонансу между двумя разрешенными электрическими дипольными переходами и описывала процессы взаимодействия в органических соединениях белковых молекул, однако Декстер показал [43], что эту теорию можно обобщить для случая более высокой мультипольности и обменных взаимодействий, а также, что в неорганических твердых телах можно получить резонансный перенос энергии между разрешенным переходом в доноре и запрещенным переходом в акцепторе. Выражение для вероятности Декстер переписал с учетом коэффициента мультипольности взаимодействия S:

$$W_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left(\frac{R_0}{R}\right)^S, \tag{1.5}$$

где S=6 в случае диполь-дипольного взаимодействия, S=8 в случае диполь-квадрупольного и S=10 в случае квадруполь-квадрупольного. Таким образом, вероятность переноса энергии обратно пропорциональна межмолекулярному расстоянию в степени S и сильно убывает с увеличением этого расстояния.

1.3 Безызлучательный перенос энергии с участием фононов

Роль безызлучательного переноса в системах кристаллических люминофоров была рассмотрена Ферстером, а затем Декстером с сотрудниками. Рассмотрим теперь два иона с возбужденными состояниями различных энергий (рис. 1.3). Вероятность переноса энергии в таком случае должна упасть до нуля, и интеграл перекрытия $\int \frac{f_s(E)f_A(E)dE}{E^4}dE$ станет равным нулю. Но в работе Акса [44] экспериментально было обнаружено, что передача энергии между ионами возможна и без электронного перекрытия, при условии сохранения полной энергии за счет рождения фононов с энергиями $\sim k\theta_d$, или уничтожения фононов с энергиями $\sim kT$, где θ_d – температура Дебая для данной среды. Как видно из рисунка 1.3а избыток энергии $\Delta E = E_{S^*} - E_{A^*}$ при переносе энергии от донора поглощается фононами решетки, а часть энергии, соответствующая переходу $A \to A^*$, способствует переходу иона акцептора в возбужденное состояние.

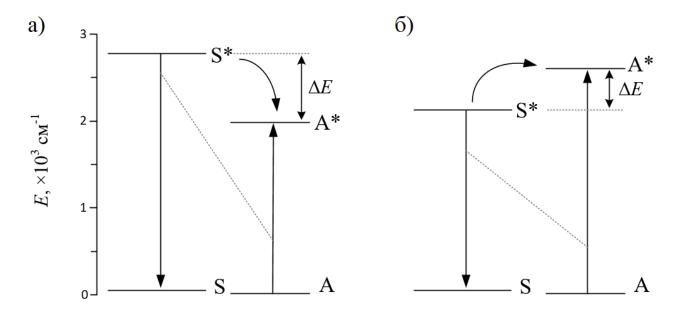


Рисунок 1.3 — Безызлучательный перенос энергии с участием фононов, a — испускание фононов $\Delta E > 0$, δ - поглощению фононов $\Delta E < 0$.

Интеграл перекрытия в этом случае следует заменить на выражение [45]:

$$\frac{3\omega_{p}}{4\pi^{2}h\rho\upsilon^{5}}\left(\langle A^{e}\mid V\mid A^{e}\rangle - \langle S^{e}\mid V\mid S^{e}\rangle + \langle S^{o}\mid V\mid S^{o}\rangle - \langle A^{o}\mid V\mid A^{o}\rangle\right)^{2} \begin{Bmatrix} n_{p}+1\\ n_{p} \end{Bmatrix},\tag{1.6}$$

где S^o и A^o — основные состояние донора и акцептора, S^e и A^e — их возбужденные состояния соответственно, hv_p – энергия одного фонона, ρ и v – плотность среды и скорость звука соответственно, n_p – число заполнения фононного состояния, V – ион-колебательное взаимодействие, верхний член n_p + 1 соответствует испусканию, а нижний n_p – поглощению фононов. Из выражения следует, что безызлучательный перенос энергии с участием фононов зависит от структуры матричных элементов донора и акцептора для данного состояния, а также от различия элементов орбитально-решеточного взаимодействия между основным и возбужденным состоянием иона. Стоит отметить, что при переносе энергии между редкоземельными ионами величина энергии оценивалась в несколько тысяч обратных сантиметров, значительно выше температуры ЧТО используемых структур [46], из чего можно сделать вывод, что в таких явлениях имеет место многофононная релаксация, происходящая с участием нескольких фононов.

Теорией многофононных процессов занимались Миякава и Декстер [47], продолжив развивать теорию нерезонансного переноса энергии между ионами. В их работе были приведены оценки вероятности переноса энергии между Yb^{3+} и Tm^{3+} , Er^{3+} с учетом механизмов нерезонансного переноса. Выражение для вероятности можно переписать в виде:

$$W_{SA} = \frac{4\pi^2}{h} |H_{SA}|^2 S_{SA}, \qquad (1.7)$$

где S_{SA} — функция перекрытия спектра излучения иона S и спектра поглощения иона A, но в этом случае при вычислении S_{SA} ширина фононной полосы должна быть включена в ширину линии. Необходимо рассмотреть каждое частное перекрытие между формой линии иона A при излучении m фононов и формой линии иона S при поглощении n фононов. Это можно выразить в следующем виде:

$$S_{SA} = \sum_{N} e^{-(g_S + g_A)} \left(\frac{(g_S + g_A)N}{N!} \right) \sigma_{SA} \left(0, 0; E \right) \cdot \delta \left(N, \frac{\varepsilon_0}{hv} \right), \tag{1.8}$$

где g_S и g_A — есть соответственно постоянные связи решетки для ионов S и A, $N = \frac{\mathcal{E}_0}{hv}$ — порядок многофононного процесса, \mathcal{E}_0 — разность энергий между уровнями обоих ионов и hv — энергия фононов решетки; $\sigma_{s_A}(0,0;E)$ — это интеграл перекрытия между S и A в отсутствие фононов.

Выражение для S_{SA} при разности ε_0 для малых констант g и чисел заполнения фононных состояний $n_p = \left(e^{\frac{h\nu}{kT}}-1\right)^{-1}$, не превосходящих единицу при рабочих температурах, может быть приближенно выражено:

$$S_{SA} = S_{SA}(0)e^{-\beta\varepsilon_0}, \qquad (1.9)$$

где $S_{SA}(0)$ — есть перекрытие между S и A в отсутствие фононов в случае согласовании энергии ионов. Константа β определяется выражением:

$$\beta = \left(h\nu_{\phi}\right)^{-1} \left\{ \ln\left[\frac{N}{g}\left(n_{p} + 1\right)\right] - 1 - \ln\left(1 + \frac{g_{a}}{g_{s}}\right) \right\}$$
(1.10)

Соответствующие вероятности и коэффициенты переноса энергии в нерезонансном процессе, покрываемым за счет испускания N фононов, можно представить в виде:

$$W_{SA}(\Delta E, T) = W_{SA}(0,0)e^{-\beta \cdot \Delta E} \left\{ \binom{n_p + 1}{n_p^N} \right\}, \tag{1.11}$$

где верхний сомножитель соответствует испусканию фононов, а нижний — поглощению. Таким образом эффективность нерезонансного перехода убывает экспоненциально в зависимости от разности энергий ΔE .

1.4 Перенос энергии между ионами в возбужденном состоянии

До середины 60-ых годов основными процессами передачи энергии между ионами были резонансный перенос энергии и перенос энергии с участием фононов. Особенностью этих процессов являлось то, что в описываемых системах ион - акцептор находился в основном состоянии. В 1966 г. Озель предположил, что

переносы энергии между RE-ионами могут происходить между ионами, находящимися в возбужденных состояниях, и нашел этому экспериментальное подтверждение [1]. Выражение для вероятности переноса теперь имело вид:

$$W_{SA} = \frac{4\pi^2}{h} |\langle S^e A^e | H_{SA} | S^o A^{ee} \rangle|^2 \rho_E, \qquad (1.12)$$

где $|S^oA^{ee}\rangle$ - волновая функция системы, в которой донор находится в основном состоянии, а акцептор — в дважды возбужденном состоянии. Ион-донор в этом случае мог быть либо тем же самым ионом S, переходящим поочередно из состояний S^e в S^o и в S^e , либо различными ионами S, каждый из которых находится в возбужденном состоянии, либо комбинацией обоих взаимодействий в соответствии с пространственным распределением возбужденных ионов S вокруг иона-акцептора A.

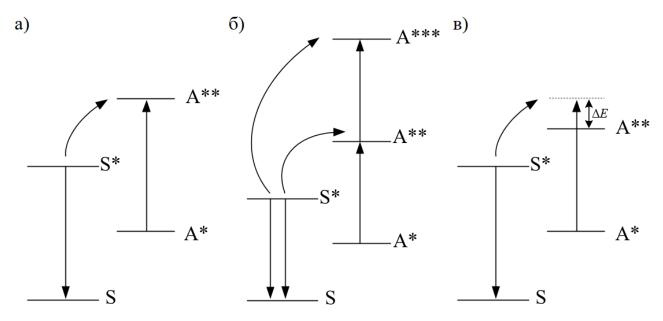


Рисунок 1.4 — Перенос энергии между ионами в возбужденном состоянии, а — резонансный случай, б — двухступенчатый каскад заселения, в — перенос с участием фононов.

Расчет величин вероятностей межионного переноса следовал написанной ранее работе Декстера [43] и также рассматривал как резонансный случай, так и перенос с участием фононов (рис. 1.4а, в). В такой системе ион-акцептор вследствие ступенчатого каскада возбуждения может оказаться в дважды, трижды и более возбужденном состоянии при том, что ион-донор будет находиться в

состоянии с меньшей энергией (рис. 1.4б). Когда возбужденные состояния ионадонора обусловлены поглощением ИК-квантов с низкой энергией, релаксирующий из более высокоэнергетического возбужденного состояния ион - акцептор испускает антистоксов фотон.

Данное открытое явление, в котором преобразование осуществлялось путем многокаскадных последовательных передач энергии между возбужденными ионами, было названо Озелем «APTE effect» (for addition de photon par transfert de'energie). Впоследствии за эффектом закрепилось название «ап-конверсия посредством передачи энергии» (energy transfer upconversion, ETU) или просто апконверсия (UC) [2].

1.5 Нерезонансное поглощение излучения из возбужденных состояний

Наряду с исследованием процессов межионного переноса энергии в 1976 году Озелем в работе [48] был описан механизм нерезонансного многофононного поглощения и получена экспериментальная демонстрация многофононного антистоксового и стоксового возбуждения редкоземельных ионов в разных составах. На рисунке 1.5 показаны два случая нерезонансного поглощения, когда возбуждающее излучения имеет меньшую энергию по сравнению с энергией перехода и наоборот. В обоих случаях согласно известным принципам, описанным Миякавой и Декстером в [47] поглощение может происходить с участием одного или нескольких фононов.

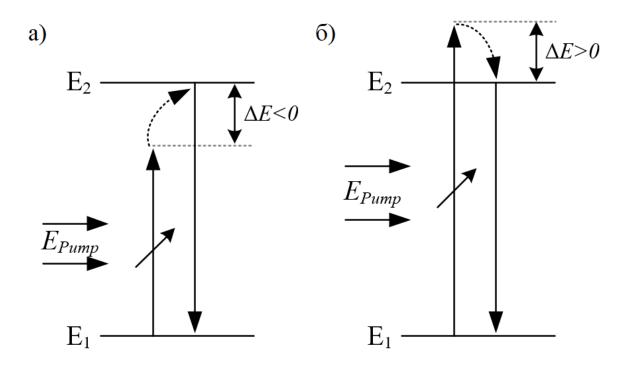


Рисунок 1.5 — Нерезонансное поглощение излучения с участием фононов, a — анти-Стоксово поглощение $\Delta E < 0$, δ - стоксово поглощение поглощение $\Delta E > 0$.

Также было показано экспоненциальное поведение величин вероятности возбуждения в зависимости от разницы между энергией возбуждения и энергией электронного перехода по схожему принципу безызлучательного распада и межионного переноса энергии с участием фононов. В зависимости от соотношения между энергией лазерного излучения E_{pump} и энергией перехода hv_{12} различают два случая. Вероятность стоксового возбуждения W_S , когда $\Delta E > 0$ и антистоксова возбуждения W_{a-S} , когда $\Delta E < 0$ оценивалась выражениями (1.13) и (1.14):

$$W_S^{abs}(\Delta E) = W^{abs}(0)e^{-g}e^{-\alpha_s \Delta E}$$
(1.13)

$$W_{a-S}^{abs}\left(\Delta E\right) = W^{abs}\left(0\right)e^{-g}e^{-\left(\alpha_s + \frac{1}{kT}\right)\Delta E}$$
(1.14)

где $W^{abs}(0)$ — вероятность резонансного поглощения, g — константа электрофононного взаимодействия; $\alpha_s = \left(h v_{phon}\right)^{-1} \left\{ \ln \left[\frac{\overline{N}}{g} \left(\overline{n} + 1 \right) \right] - 1 \right\}$ — коэффициент,

характеризующий матрицу; hv_{phon} - это энергия фонона, $\bar{N} = \frac{\Delta E}{hv_{phon}}$ — число фононов,

необходимое для перекрытия энергетического зазора ΔE , $\overline{n} = \left[\exp \left(\frac{h v_{phon}}{k_B T} - 1 \right) \right]^T -$ число заполнения фононных состояний при заданной температуре T, а g – постоянная связи для ионов решетки.

1.6 Выражения для межионных процессов

Ап-конверсионная люминесценция является результатом действия обмена совокупности процессов межионного энергией процессов последовательного поглощения фотонов излучения возбуждения. Прежде чем перейти к составлению модели системы балансных уравнений, описывающую динамику изменения населенностей возбужденных состояний конкретного редкоземельного иона в составе матрицы, необходимо выделить ключевые взаимодействия между ионами, за счет которых происходит преобразование излучения. Первичным этапом ап-конверсионного преобразования энергии является резонансное поглощение возбуждающего излучения. К примеру, в работах Озеля [49, 50], где исследовалось явление ап-конверсии в паре Yb^{3+} - Er^{3+} , в качестве донора выступают ионы Yb^{3+} , у которых энергия перехода ${}^2F_{7/2}$ - ${}^2F_{5/2}$, совпадает с энергией возбуждающего излучения на длине волны 970 нм.

Выражение для вероятности резонансного поглощения $W_{las}(\Delta E=0)$ записывается через интенсивность I_{las} лазерного излучения [51]:

$$W_{las}(\Delta E = 0) = W_{las}(0) = \frac{I_{las} \cdot \sigma_{12}^{abs}}{hv_{las}},$$
 (1.15)

где $I_{las}=rac{P_{las}}{S_{las}}, P_{las}$ – мощность лазерного излучения, S_{las} - площадь пятна лазерного

пучка на образце, σ_{12}^{abs} — сечение поглощения из основного состояния (считаем, что частота лазерного излучения равна частоте перехода в ионе $v_{las}=v_{12}$).

Процессом, происходящим наряду с излучательными переходами и оказывающим существенное влияние на эффективность ап-конверсии является безызлучательная многофононная релаксация. Теоретическое выражение для

значения вероятности многофононной релаксации получили Миякава и Декстер в [47], она зависит от материала матрицы, энергетического зазора до ближайшего нижерасположенного уровня энергии и может быть записана в виде:

$$W^{NR}(\Delta E) = W^{NR}(0) \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta E), \qquad (1.16)$$

где $W^{NR}(0)$ - предел $W^{NR}(\Delta E)$ при $\Delta E {
ightharpoonup} 0$, а коэффициент α – определяется выражением:

$$\alpha = \left(hv_{phon}\right)^{-1} \left\{ \ln \left[\frac{\overline{N}}{g}(\overline{n}+1)\right] - 1 \right\},\tag{1.17}$$

где hv_{phon} - это энергия фонона, $\bar{N} = \frac{\Delta E}{hv_{phon}}$ — число фононов, необходимое для

перекрытия энергетического зазора ΔE , $\overline{n} = \left[\exp \left(\frac{h v_{phon}}{k_{\scriptscriptstyle B} T} - 1 \right) \right]^{-1}$ — число заполнения

фононных состояний при заданной температуре T, а g — постоянная связи для ионов решетки.

Вероятность спонтанного излучения, определяемая временем жизни иона на уровне, рассчитывается как:

$$A^{sp} = K_{ij} \cdot \frac{1}{\tau_{sp}}, \qquad (1.18)$$

где K_{ij} — коэффициент ветвления для перехода $i \rightarrow j$, а τ_{sp} — излучательное время жизни иона на уровне i.

Ключевым процессом ап-конверсионного преобразования является межионный перенос энергии от иона-донора, находящегося в возбужденном состоянии к иону-акцептору, занимающего основное или промежуточное возбужденное состояние. Ионы при этом могут находиться как в одинаковых, так и в разных состояниях (рис. 1.6). В результате переноса возбуждения один из ионов переходит в состояние с более низкой энергией по сравнению с начальным, а другой в состояние с более высокой энергией. Межионное взаимодействие, которое приводит к уменьшению населенности данного состояния, также называют кросс-

релаксацией состояния. Кросс-релаксационный распад состояний является процессом, снижающим эффективность ап-конверсии.

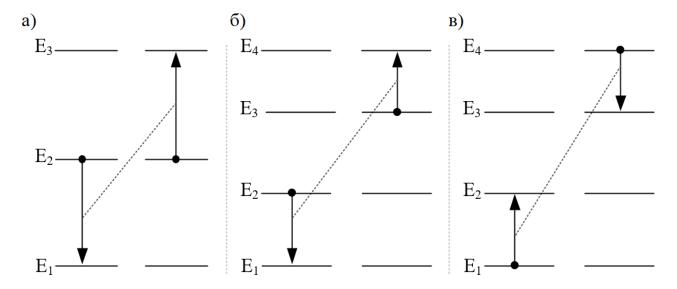


Рисунок 1.6 — Процессы межионного переноса энергии: a — процесс переноса возбуждения, когда ионы находятся на одном уровне, δ , δ — прямой и обратный процесс переноса возбуждения, когда ионы находятся на разных уровнях.

Так как расстояние, на котором осуществляется взаимодействие между ионами много меньше длины волны излучения, соответствующего данному переходу, перенос энергии возбуждения в первую очередь обусловлен кулоновским взаимодействием между ионами. В разрешенных переходах основную роль в переносе играет диполь-дипольное взаимодействие, если же переход запрещенный, а также на малых расстояниях $(R << \lambda)$, играет роль взаимодействие мультиполей. Параметр разложения на мульитполи в случае в случае переноса энергии пропорционален $\sim a/R$, где a — характерный размер ионов, R — расстояние между ними, тогда как в случае взаимодействия с излучением $\sim a/\lambda$, и поскольку R $<< \lambda$, первый параметр значительно больше второго [52]. Энергия диполь-дипольного взаимодействия определяется выражением:

$$M = \frac{1}{R^3} \left\{ (p_a \cdot p_b) - \frac{3}{R^2} (p_a \cdot R) (p_a \cdot R) \right\},$$
 (1.19)

где p_a , p_b — дипольные моменты взаимодействующих систем, R — расстояние между ними. При оценке скорости переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии квадрат матричного элемента энергии взаимодействия может быть определен как:

$$M_{12}^{2} = \frac{2}{3} \frac{|p_{a}|^{2} |p_{b}|^{2}}{R^{6}}, \qquad (1.20)$$

Матричные элементы дипольных моментов $|p_a|$ и $|p_b|$ можно выразить через силы осцилляторов f_a и f_b :

$$p_a^2 = \frac{he^2}{4\pi m\omega} f_a \,, \tag{1.21}$$

которые в случае отсутствия безызлучательных переходов, могут быть выражены через время жизни иона на уровне:

$$\frac{1}{\tau_a} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega^2}{mc^3} f_a = \frac{f_a}{\tau_{KB}}, \tag{1.22}$$

Таким образом безразмерный коэффициент определяющий скорость переноса определяется выражением:

$$W(0) \cdot \tau_a = \frac{8\pi^2 |M_{12}|^2}{h^2} T_2 \tau_a, \tag{1.23}$$

подставив значение для квадрата матричного элемента получаем выражение:

$$W(0) = \frac{3}{4} \left(\frac{\lambda}{2\pi R}\right)^{6} \frac{T_{2}}{\tau_{a}\tau_{b}} = \frac{3}{4} \left(\frac{\lambda}{2\pi R}\right)^{6} \frac{1}{2\pi c\Delta \nu} \frac{1}{\tau_{a}\tau_{b}}, \qquad (1.24)$$

где T_2 — поперечное время релаксации в пределах ширины уровня, соответствующее $\frac{1}{2\pi c\Delta \nu}$, R — расстояние между ионами, а τ_a , τ_b — времена жизни возбужденных состояний донора и акцептора. В случае диполь-квадрупольных переходов зависимость вероятности переноса от расстояния между ионами становится пропорциональна $\sim \frac{1}{R^8}$ и $\sim \frac{1}{R^{10}}$ в случае квадруполь-квадрупольных переходов. При повышении концентрации N_0 активных ионов в первом приближении изменяется лишь число взаимодействующих ионов, но не расстояние между ними, вследствие чего используется усредненное значение коэффициента переноса, определяемое как $P(0) = \frac{W(0)}{N_0}$. В соответствии с полученными результатами в работах [38, 47, 53-55] вероятность межионного переноса энергии возбуждения при диполь-дипольном взаимодействии ионов, находящихся в

состояниях с энергиями E_i и E_j определяется выражением

$$P_{ij} = P(0) \cdot \exp(-\beta \Delta E) \left\{ \frac{(\overline{n} + 1)^{\overline{N}}}{\overline{n}^{\overline{N}}} \right\}, \qquad (1.25)$$

учитывающим рассогласование ΔE между энергией, отдаваемой одним ионом (донором) и энергией, необходимой для перехода второго иона (акцептора) в более высокое состояние. Верхний сомножитель в фигурных скобках соответствует испусканию фононов, нижний — поглощению, β — константа переноса энергии, определяемая как:

$$\beta = \left(hv_{phon}\right)^{-1} \left\{ \ln \left[\frac{\overline{N}}{g} (n+1) \right] - 1 - \ln \left(1 + \frac{g_D}{g_A} \right) \right\}, \tag{1.26}$$

где g_D, g_A — константы электрон-фононного взаимодействия для ионов донора и акцептора [58]. Коэффициент переноса P(0) с учетом выражения (1.24) можно переписать в виде:

$$P(0) = \frac{3}{4} \left(\frac{\sqrt{\lambda_A \lambda_D}}{2\pi R} \right)^6 \frac{A_A A_D}{2\pi c \Delta \nu} \frac{1}{N_0} , \qquad (1.27)$$

где $\lambda_D, \lambda_A, (MKM)A_D, A_A, (c^{-1})$ — длины волн и вероятности спонтанных переходов взаимодействующих ионов, N_0 — концентрация ионов в системе.

Для примера рассмотрим два иона находящихся в одинаковых возбуждённых состояниях (рис. 1.6а). При релаксации иона с уровня E_2 в основное состояние E_1 посредством межионного взаимодействия энергию получает второй ион и переходит в возбужденное состояние E_3 . Населённость уровня E_2 уменьшается на два иона и опустошение описывается слагаемым:

$$-2P_{22} \cdot N_2 \cdot N_2 = -2P_{22} \cdot N_0 \cdot n_2 \cdot N_0 \cdot n_2, \qquad (1.28)$$

где n_2 — безразмерная величина населенности состояния E_2 . В то время как заселение уровня E_3 описывается слагаемым:

$$+P_{22} \cdot N_2 \cdot N_2 = +P_{22} \cdot N_0 \cdot n_2 \cdot N_0 \cdot n_2 \tag{1.29}$$

Рассмотрим теперь два взаимодействующих иона, находящихся на разных уровнях (рис. 1.6б). Межионный перенос энергии в этом случае осуществляется таким же образом, с тем лишь отличием, что теперь энергию при переходе $E_2 \rightarrow E_1$

получает ион, находящийся в состоянии E_3 , который в результате переходит в состояние E_4 . Населенности состояний E_2 и E_3 уменьшаются, что для каждого из состояний описывается слагаемым:

$$-P_{23} \cdot N_2 \cdot N_3 = -P_{23} \cdot N_0 \cdot n_2 \cdot N_0 \cdot n_3, \tag{1.30}$$

в то время как населенность состояния E_4 соответственно увеличивается, а слагаемое (2) записывается со знаком +.

Вероятность кросс-релаксации состояния E_4 (рис. 1.6в) рассчитывается аналогичным способом, как и при переносе возбуждения в случае, изображенном на рис. 1.6б. При распаде населенность уровней уменьшается на величину:

$$-Q_{41} \cdot N_4 \cdot N_1 = -Q_{41} \cdot N_0 \cdot n_4 \cdot N_0 \cdot n_1, \tag{1.31}$$

где коэффициент переноса Q имеет тот же смысл, что коэффициент P при переносе возбуждения. Для состояний E_2 и E_3 , населенность которых увеличивается, это же слагаемое записывается со знаком +.

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 Ho³⁺

Ион Ho^{3+} является наиболее подходящим для использования в визуализаторах 2-х микронного излучения. На рисунках 2.1 и 2.2 представлена спектральная зависимость величины сечения поглощения в стеклах ZBLAN: Ho^{3+} и $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$: Ho^{3+} соответственно. Полоса поглощения ионов Ho^{3+} из основного состояния на переходе ${}^5\text{I}_8$ — ${}^5\text{I}_7$ определяет область длин волн лазерного излучения $\Delta\lambda \approx 1870\text{-}2150$ нм для последующего преобразования в видимый диапазон спектра.

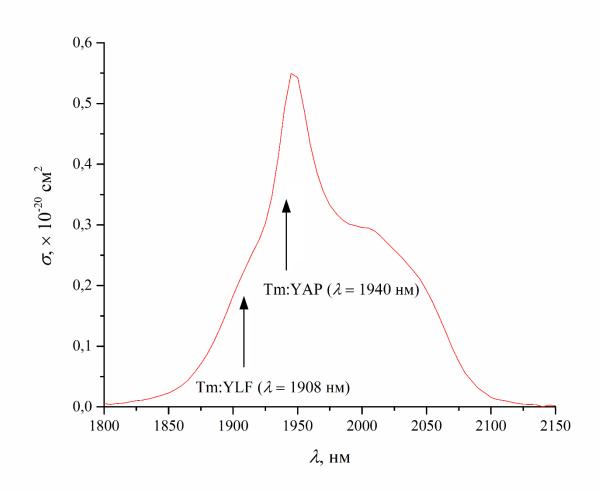


Рисунок 2.1 — Зависимость величины сечения поглощения в стекле ZBLAN: Ho^{3+} в диапазоне длин волн $\lambda=1800-2150$ нм.

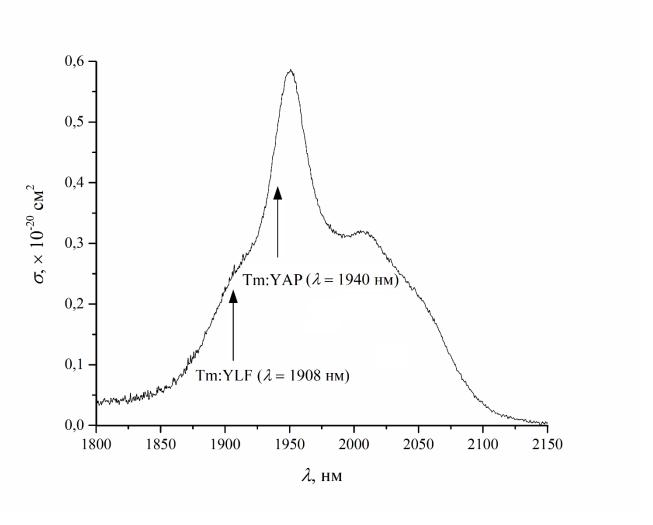


Рисунок 2.2 — Зависимость величины сечения поглощения в стекле PbF₂-TeO₂:Ho³⁺ в диапазоне длин волн λ =1800-2150 нм.

Для проведения экспериментальных измерений использовались стекла ZBLAN, легированные редкоземельными ионами $\mathrm{Ho^{3^+}}$. Образцы синтезировались из соответствующих фторидов квалификации «осч» в стеклоуглеродных тиглях в проточной инертной атмосфере азота, насыщенного парами $\mathrm{CCl_4}$. Кристаллизацию монолитного образца стекла ZBLAN проводили при температуре 400° С и времени выдержки 1 ч. Пластины размером 10×10 мм формовали в сухом боксе в разъёмной алюминиевой форме. Спектры пропускания образцов фтороцирконатных стёкол измерялись на спектрофотометре PerkinElmer Lambda 1050 (рис. 2.3).

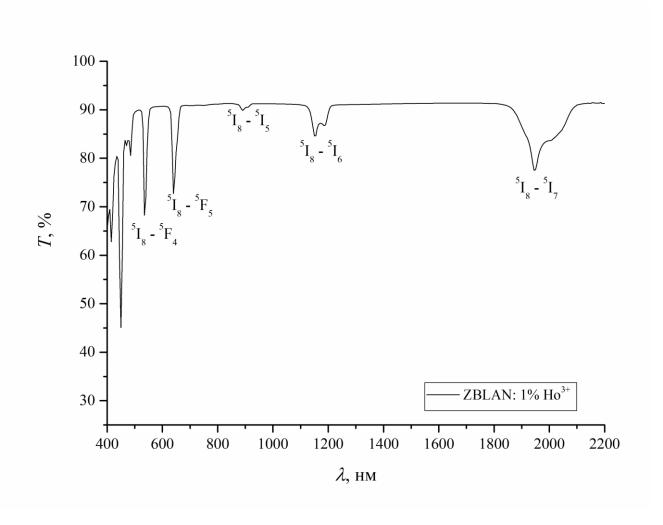


Рисунок 2.3 – Спектр пропускания стекла ZBLAN:Ho³⁺.

На основе спектров пропускания образцов была составлена диаграмма энергетических уровней иона гольмия в матрице ZBLAN (рис. 2.4). Значения волновых чисел, приведенных на диаграмме энергетических уровней, соответствуют максимумам поглощения на переходах ионов Ho^{3+} с нижней подгруппы штарковских подуровней основного состояния 5I_8 на возбужденные энергетические уровни (см. таблицу 2.1) [14].

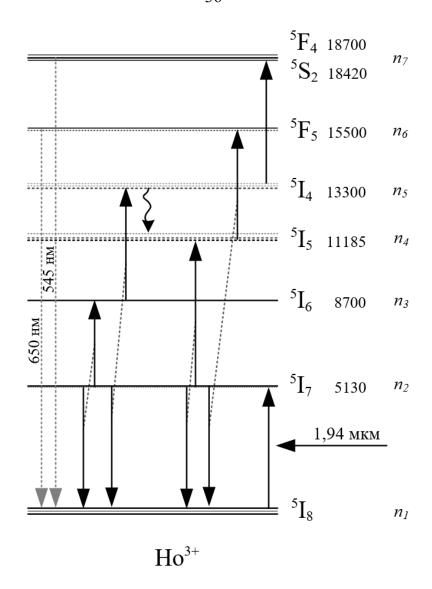


Рисунок 2.4 – Диаграмма энергетических уровней иона Ho³⁺ в матрице ZBLAN.

В таблице 2.1 представлены излучательные времена жизни переходов, значения вероятностей спонтанного излучения A_{ED} — электрического дипольного перехода, A_{MD} — магнитного дипольного перехода и коэффициенты ветвления, соответствующие переходам иона $\mathrm{Ho^{3+}}$ в матрице ZBLAN. Величиной W^{NR} обозначена вероятность безызлучательной релаксации с участием фононов матрицы, которая для стекол ZBLAN находилась согласно выражению:

$$W^{NR}(\Delta E) = C \cdot e^{(-\alpha \cdot \Delta E)}, \qquad (2.1)$$

где коэффициенты $\alpha = 0{,}0021$ см и $C = 1{,}99*10^5$ с $^{-1}$ [59].

Таблица 2.1

Начальное	Конечное	E, cm ⁻¹	λ, ημ	A_{ED} , c^{-1}	A_{MD} , c^{-1}	τ _{rad} , MC	β, %	W^{NR} , c^{-1}
состояние	состояние	ŕ	ŕ	[59-62]	ŕ	•	, ,	ŕ
-5F ₄	⁵ F ₅	3200	3125	2,45	3,90	0,26	0,17	$0,4\cdot 10^3$
	$^{5}\mathrm{I}_{4}$	5400	1852	21,4	-	•	0,56	-
	$^{5}I_{5}$	7515	1330	129,5	-		3,36	-
	${}^{5}I_{6}$	10000	1000	240,9	-		6,25	-
	$^{5}I_{7}$	13570	737	345,6	-		8,97	-
	$^{5}I_{8}$	18700	535	3109	-		80,69	-
$^5\mathrm{S}_2$	⁵ F ₅	2920	3425	0,488	-	0,42	0,021	$0,4\cdot10^{3}$
	$^{5}\mathrm{I}_{4}$	5120	1953	41,78	-		1,77	-
	${}^{5}I_{5}$	7235	1382	40,98	-		1,73	-
	$^{5}\mathrm{I}_{6}$	9720	1029	155,6	-		6,58	-
	$^{5}\mathrm{I}_{7}$	13290	752	880,5	-		37,21	-
	$^5\mathrm{I}_8$	18420	543	1247	-		52,70	-
${}^{5}F_{5}$	$^{5}\mathrm{I}_{4}$	2200	4545	0,038	1,21	0,44	0,055	$1,9 \cdot 10^3$
	${}^{5}I_{5}$	4315	2317	7,15	-		0,316	-
	$^{5}\mathrm{I}_{6}$	6800	1470	91,58	-		4,054	-
	$^{5}\mathrm{I}_{7}$	10370	964	414,55	-		18,35	-
	$^{5}\mathrm{I}_{8}$	15500	645	1744,7	-		77,23	-
$^{5}\mathrm{I}_{4}$	${}^{5}I_{5}$	2115	4728	4,2	-		5	$2,3\cdot10^3$
	${}^{5}I_{6}$	4600	2174	30,4	-		38	-
	$^{5}\mathrm{I}_{7}$	8170	1224	37,5	-		47	-
	$^{5}\mathrm{I}_{8}$	13300	751	7,8	-	12,5	10	-
$^{5}I_{5}$	$^{5}I_{6}$	2485	4024	5,40	4,91	6,39	6,61	$1,1\cdot 10^3$
	$^{5}\mathrm{I}_{7}$	6055	1652	83,42	-		53,34	-
	$^{5}\mathrm{I}_{8}$	11185	894	62,64	-		40,06	-
$^{5}\mathrm{I}_{6}$	$^{5}\mathrm{I}_{7}$	3570	2801	16,67	11,02	5,52	15,30	$0,1\cdot 10^3$
	$^{5}\mathrm{I}_{8}$	8700	1149	153,40	-		84,70	-
⁵ I ₇	$^{5}\mathrm{I}_{8}$	5130	1949	59,06	17,23	13,10	100	4,1

В качестве источника возбуждения ап-конверсионной люминесценции использовался Tm^{3+} : 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 Tm^{3+} : YAP лазер работал в импульсно-периодическом режиме генерации. Длительность импульсов генерации ($\Delta t_{gen} \approx 200$ нс) была на два порядка величины меньше характерных времён изменения интенсивности люминесценции. Величина частоты $f_{\text{след}}$ следования импульсов возбуждения не превышала 300 Гц, чтобы период $T_{\text{след}} = 1/f_{\text{след}}$ был больше τ_{sam} времени затухания люминесценции. Осциллограммы генерации Tm^{3+} : YAP лазера в свободном режиме и в режиме модуляции добротности приведены на рисунке 2.5.

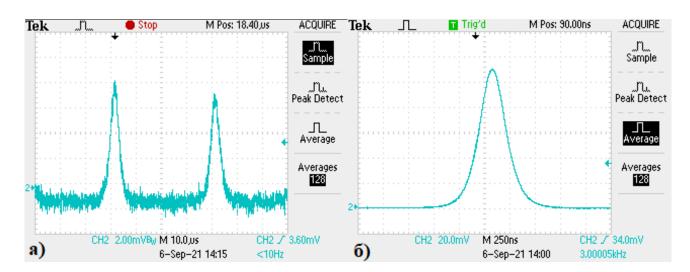


Рисунок 2.5 – Осциллограммы генерации в свободном режиме (a) и в режиме модуляции добротности (б).

На рисунке 2.6 изображена схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции исследуемых образцов.

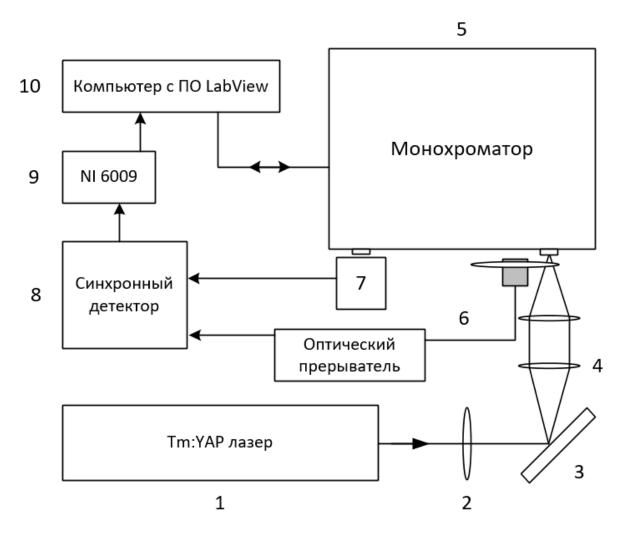


Рисунок 2.6 – Схема экспериментальной установки.

Излучение лазера (1) фокусировалось линзой (2) на поверхность исследуемого образца (3) в пятно диаметром ~ 3000 мкм. Спектры ап-конверсии регистрировались монохроматором SolarM833 (5), имеющим спектральное разрешение ~ 0,2 нм. Сигнал с фотодиода Thorlabs DET36A (область спектральной чувствительности 350-1100 нм, временное разрешение 14 нс) детектировался синхронным детектором Stanford Research Systems SR810 (8). Управление монохроматором, сбор и обработка данных осуществлялось компьютерной системой на основе платы National Instruments NI 6009 (9). Программа управления, обработки и графического отображения данных была создана в программирования LabVIEW. Спектры ап-конверсионной люминесценции синтезированных образцов получались с учетом спектрального распределения чувствительности фотоприемника и спектрометра.

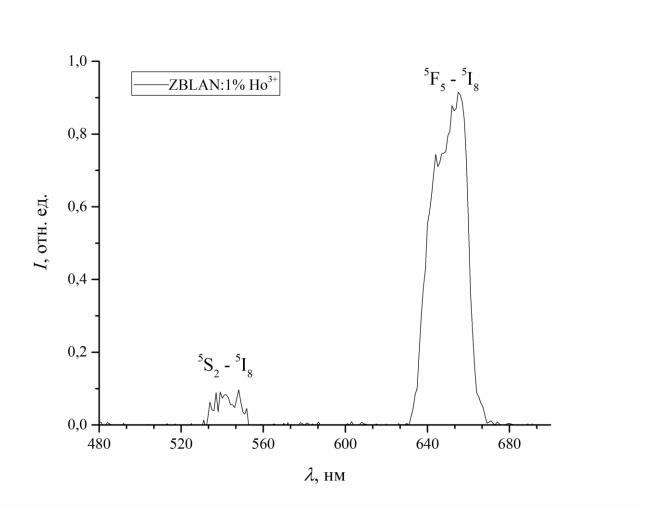


Рисунок 2.7 – Ап-конверсионная люминесценция ZBLAN:1% Ho^{3+} . Длина волны возбуждения $\lambda=1940$ нм.

В спектре ап-конверсионной люминесценции образцов состава ZBLAN:1%Ho³⁺ наблюдались две полосы в областях длин волн $\lambda_I = 545$ нм и $\lambda_2 = 650$ нм (рис. 2.7). Наибольшую интенсивность имела линия на длине волны $\lambda_3 = 650$ нм, соответствующая переходу ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ иона гольмия.

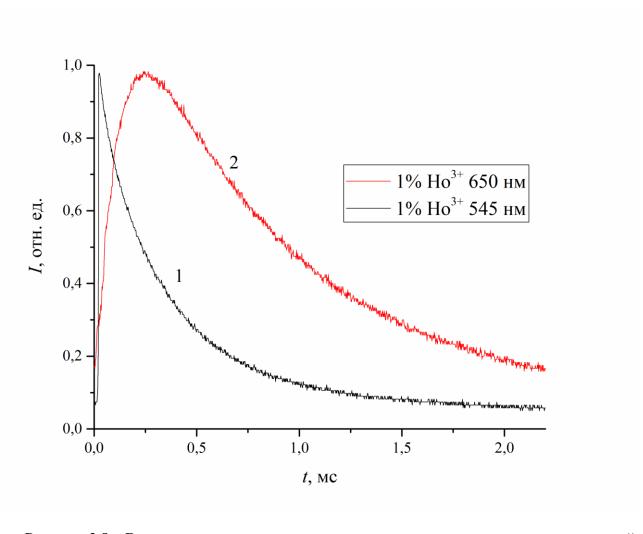


Рисунок 2.8 – Временные зависимости изменения интенсивности ап-конверсионной люминесценции ZBLAN:1% Ho^{3+} на переходах (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) – 1; (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) – 2.

Согласно изложенному в первой главе люминесценция с повышением частоты может возникать в результате последовательного поглощения фотонов возбуждающего излучения и обмена энергией между ионами. Временные зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции (рис. 2.8) помогают объяснить процессы заселения уровней 5S_2 , 5F_4 и 5F_5 , а также позволяют определить преобладание одного из этих механизмов заселения. В случае затухания зеленой люминесценции (переход ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) - (1) наблюдается резкий фронт нарастания люминесценции, после чего начинается затухание, причем время затухания $\tau_m = 0.38$ мс сравнимо с временем жизни $\tau_{6.y.} = 0.42$ мс иона РЗЭ на верхнем уровне излучательного перехода. Межионное суммирование энергии возбуждения при переходах (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^5I_4 \rightarrow {}^5S_2$) ($E({}^5I_4) + E({}^5I_7) \approx 18430$ см⁻¹) сопровождается кросс-релаксационным распадом на переходах (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_4$) - (${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_8$) - (5I

 $^{5}{\rm I}_{7}$) и ($^{5}{\rm S}_{2}$ — $^{5}{\rm I}_{7}$) - ($^{5}{\rm I}_{8}$ — $^{5}{\rm I}_{4}$), поэтому заселение уровня $^{5}{\rm S}_{2}$ происходит главным образом при поглощении кванта hv_{pump} лазерного излучения из состояния ${}^{5}\text{I}_{4}$. Этим объясняется наблюдаемый на осциллограмме резкий фронт нарастания интенсивности ап-конверсионной люминесценции зелёной полосы образца ZBLAN:Ho³⁺. Наличие участка разгорания на временной зависимости интенсивности красной полосы люминесценции в образце состава ZBLAN:1%Ho³⁺ (рис. 2.8(2)) обусловлено преобладанием межионного механизма заселения уровня 5 F₅. Время затухания красной полосы люминесценции τ_{m} = 1,25 мс превышает время жизни $au_{e.y.} = 0,44$ мс верхнего уровня излучательного перехода ${}^5F_5 \!\! \to {}^5I_8$ вследствие большой величины времени жизни нижних уровней (${}^{5}I_{7}$, ${}^{5}I_{6}$, ${}^{5}I_{5}$, ${}^{5}I_{4}$), участвующих в заселении состояния ${}^{5}F_{5}$.

2.2 Моделирование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с однокомпонентным легированием ионами Ho³⁺

При составлении модели описывающей процесс возникновения апконверсионной люминесценции в ионах Ho^{3+} на переходах (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) и (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) ограничились семью энергетическими состояниями (рис. 2.4). В отсутствие возбуждения при комнатной температуре преобладающая доля ионов (99,6%), согласно больцмановскому распределению, находится в основном состоянии 5I_8 , тогда как возбужденные состояния слабо заселены.

Процесс переходов ионов в возбуждённые состояния происходит при поглощении лазерного излучения, а также за счёт передачи энергии от одного иона другому. Начальным процессом в системе является резонансное поглощение лазерного ИК-излучения из основного состояния (рис. 2.9а). Излучение Tm^{3+} : YAP лазера на длине волны 1940 нм совпадает с полосой поглощения ионов Ho^{3+} из основного состояния на переходе ${}^5I_8 {\longrightarrow} {}^5I_7$, сечение которого составляет величину $\sigma(\lambda=1940~{\rm hm})=0,4\cdot 10^{-20}~{\rm cm}^2$. При средней мощности $P=1~{\rm Bt~Tm}^{3+}$: YAP лазера, работающего в непрерывном режиме, вероятность резонансного поглощения $W^{abs}\left(0\right)=\frac{I_{las}\cdot\sigma_{12}^{abs}}{hv_{las}}$, выраженная через интенсивность I_{las} лазерного излучения в

условиях нашего эксперимента принимала величину порядка 1,25 с $^{-1}$. Переход ${}^5\mathrm{I}_4 {\to} {}^5\mathrm{S}_2$ (энергия перехода $E = h v_{pump} = 5130$ см $^{-1}$) также находится в резонансе с частотой лазерного излучения. Остальные переходы между возбуждёнными состояниями находятся вне резонанса, происходят с участием фононов матрицы и имеют меньшую вероятность, экспоненциально зависящую от ΔE – разницы между энергией возбуждения и энергией электронного перехода, определяемую выражениями:

$$W_S^{abs}\left(\Delta E\right) = W^{abs}\left(0\right)e^{-s_0}e^{-\alpha_s\Delta E}, \qquad (2.2)$$

в случае стоксового поглощения и

$$W_{a-S}^{abs}\left(\Delta E\right) = W^{abs}\left(0\right)e^{-s_0}e^{-\left(\alpha_s + \frac{1}{kT}\right)\Delta E},$$
(2.3)

в случае антистоксового поглощения [48], где $\alpha_S = \left(hv_{phon}\right)^{-1}\left\{\ln\left[\overline{N}/S_0\left(\overline{n}+1\right)\right]-1\right\}$ — коэффициент, характеризующий матрицу, hv_{phon} — энергия высокочастотного фонона, $g = S_0\left(2\overline{n}+1\right)$ — константа электрон-фононного взаимодействия, $\overline{N} = \frac{\Delta E}{hv_{phon}}$ — число фононов, необходимое для перекрытия энергетического зазора $\Delta E, \ \overline{n} = \left[\exp\left(\frac{hv_{phon}}{k_BT}-1\right)\right]^{-1}$ — число заполнения фононных состояний при заданной температуре T.

Возникновение ап-конверсии в видимой области спектра объясняется каскадным (ступенчатым) процессом заселения возбуждённых состояний. Можно выделить два промежуточных канала, играющих ключевую роль в последующем заселении состояния 5F_5 , на переходах (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_6$) и (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_5$), где передача энергии происходит посредством межионного взаимодействия (рис. 2.96).

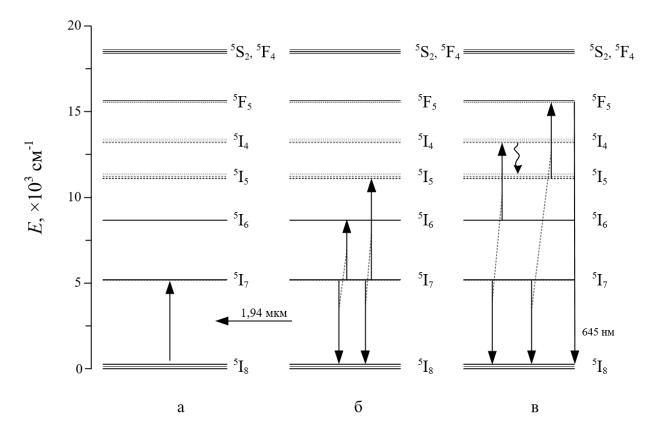


Рисунок 2.9 – Механизмы заселения энергетических уровней в ионе Ho³⁺ в матрице ZBLAN.

Рассмотрим переход (${}^5\mathrm{I}_7 \rightarrow {}^5\mathrm{I}_8$) - (${}^5\mathrm{I}_7 \rightarrow {}^5\mathrm{I}_6$). В процессе переноса энергии взаимодействуют два иона находящиеся в одинаковых возбуждённых состояниях. При уменьшении населенности уровня ${}^5\mathrm{I}_7$ за счет безызлучательного переноса энергии, происходит заселение уровня ${}^5\mathrm{I}_6$. Энергия на переходе (${}^5\mathrm{I}_7 \rightarrow {}^5\mathrm{I}_8$) составляет $\sim 5130~\mathrm{cm}^{-1}$ и ее хватает с избытком для возбуждения на переходе (${}^5\mathrm{I}_7 \rightarrow {}^5\mathrm{I}_6$) с энергией 3570 см $^{-1}$, в этом случае избыток энергии $\Delta E_3 = 1560~\mathrm{cm}^{-1}$ участвует в рождении фононов матрицы, а вероятность заселения определяется выражением:

$$W_{22}^{cym} = P_{22}(0) \cdot N_0 \cdot K_{22}^{cym}(\Delta E)$$
 (2.4)

Выражение коэффициента $K_{22}^{\text{сум}}(\Delta E)$ зависит от ΔE , перекрываемого за счёт испускания или поглощения \bar{N} фононов и оценивается выражением, которое уже приводилось в обзоре теории межионного переноса энергии:

$$K_{22}^{cym}(\Delta E) = \exp(-\beta \Delta E) \left\{ \frac{(\overline{n} + 1)^{\overline{N}}}{\overline{n}^{\overline{N}}} \right\}$$
 (2.5)

где β - константа переноса энергии, определяемая как:

$$\beta = \left(hv_{phon}\right)^{-1} \left\{ \ln \left[\frac{\overline{N}}{g} \left(n + 1 \right) \right] - 1 - \ln \left(1 + \frac{g_a}{g_s} \right) \right\}$$
 (2.6)

составила величину $\beta \approx 4\cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}$, где $h\nu_{phon}\approx 575\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\overline{N}\approx 3$, $\overline{n}\approx 0,07$, $S_0\approx 0,07$, $(\overline{n}+1)^{\overline{N}}\approx 1,22$, $(\overline{n})^{\overline{N}}\approx 3\cdot 10^{-4}$, $N_0\approx 2\cdot 10^{20}\,\mathrm{cm}^{-3}$. Коэффициент заселения уровня E_3 за счёт суммирования энергий двух ионов, находящихся в состоянии E_2 имеет величину $P_{22}(\Delta E)=P_{22}(0)\cdot K_{22}^{\mathrm{cym}}(\Delta E)\approx 2\cdot 10^{-19}\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{c}^{-1}$, что соответствует величине вероятности $W_{22}(\Delta E)\approx 130\,\mathrm{c}^{-1}$.

Переходы (${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$) - (${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{6}$) и (${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$) - (${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{5}$) являются нерезонансными и происходят с испусканием фононов $\Delta E_{3} > 0$ в первом случае и с поглощением фононов $\Delta E_{4} < 0$ во втором, т.к. энергия перехода ${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{5}$ составляет величину ~ 6050 см⁻¹, что на 920 см⁻¹ превышает получаемую энергию на переходе (${}^{5}I_{7} \rightarrow {}^{5}I_{8}$). В связи с этим, вероятность перехода в случае с испусканием фонона на два порядка величины превышает вероятность перехода с поглощением:

$$\frac{W_3^{CYM}}{W_4^{CYM}} \approx \frac{e^{-\beta \Delta E_3}}{e^{-\beta \Delta E_4}} \cdot \left(\frac{(\overline{n}+1)}{\overline{n}}\right)^{\overline{N}} \approx \frac{1,95 \cdot 10^{-3} \cdot 1,22}{0,025 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} \approx 3,2 \cdot 10^2$$
 (2.7)

но это не уменьшает роли обоих процессов в ап-конверсионном преобразовании.

Рассмотрим теперь два иона взаимодействующих при переходах (${}^5\mathrm{I}_7 {\to} {}^5\mathrm{I}_8$) - (${}^5\mathrm{I}_6 {\to} {}^5\mathrm{I}_4$). Перенос энергии также происходит с участием фононов матрицы, энергетический зазор между переходами составляет +530 см $^{-1}$. В процессе суммирования населенность уровня ${}^5\mathrm{I}_7$ уменьшается на величину $-P_{23} \cdot N_2 \cdot N_3$, а населенность уровня ${}^5\mathrm{I}_4$ увеличивается на $+P_{23} \cdot N_2 \cdot N_3$.

Следующим процессом идет внутрицентровая безызлучательная релаксация ионов из состояния ${}^5\mathrm{I}_4$ в состояние ${}^5\mathrm{I}_5$. Для энергии перехода $\Delta E_{54}=2120\,\,\mathrm{cm}^{-1}$ вероятность составила величину $W_{54}^{6/u}\left(\Delta E\right)\approx 2400\,\mathrm{c}^{-1}$. Населённость уровня ${}^5\mathrm{I}_5$ увеличивается в соответствии со слагаемым $+W_{54}^{6/u}\cdot N_5$, а населенность уровня ${}^5\mathrm{I}_4$ уменьшается на величину $-W_{54}^{6/u}\cdot N_5$, соответственно. Таким образом, имея канал заселения уровня ${}^5\mathrm{I}_5$, теперь можно рассмотреть межионный перенос возбуждения на переходах (${}^5\mathrm{I}_7{\to}{}^5\mathrm{I}_8$) - (${}^5\mathrm{I}_5{\to}{}^5\mathrm{F}_5$), в результате которого происходит заселение

состояния 5F_5 , приводящее к люминесценции в видимой области спектра на длине волны 645 нм (переход ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) (рис. 2.9в).

Второй канал заселения состояния 5F_5 , реализуемый за счет переноса энергии на переходах (${}^5I_7 {\longrightarrow} {}^5I_8$) - (${}^5I_7 {\longrightarrow} {}^5I_5$) с заселением состояния 5I_5 , после поглощения возбуждающего ИК-излучения из основного состояния, также вносит вклад в преобразование излучения.

Кроме межионного обмена энергией существует вероятность нерезонансного поглощения излучения накачки на переходе (${}^5\mathrm{I}_5{\to}{}^5\mathrm{F}_5$). В случае с заселением состояния ${}^5\mathrm{F}_5$ поглощение является стоксовым, т.к. величина энергии перехода (${}^5\mathrm{I}_5{\to}{}^5\mathrm{F}_5$) равная ≈ 4300 см $^{-1}$ меньше энергии возбуждения 5130 см $^{-1}$. Вероятность Стоксового поглощения составила величину $W_S^{abs}\left(\Delta E\right)\approx 0,03$ с $^{-1}$.

Величина энергии перехода $E(^5\mathrm{I}_4 \to ^5\mathrm{S}_2) = 5130$ см $^{-1}$ совпадает с энергией возбуждения (резонансный случай). Вероятность резонансного поглощения на данном переходе составляет $W_{las}^{abs}(0) = 1,25\,\mathrm{c}^{-1}$.

На основе вышеописанных механизмов заселения составим систему балансных уравнений, описывающую динамику изменения населенности для каждого состояния. Система дифференциальных уравнений будет учитывать процессы, отвечающие как за увеличение, так и за уменьшение населенности уровней. Делением всей системы уравнений на концентрацию ионов N_0 перейдем к относительным значениям населенности уровней. Из начальных условий сумма относительных населенностей по всем уровням должна быть равна единице.

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

2)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{I}_{7}$$
:

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

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

$$\begin{split} \frac{dn_3}{dt} &= -W_{35}^S \cdot n_3 + W_{22}^{\text{\tiny CYM}} \cdot n_2 \cdot n_2 - W_{23}^{\text{\tiny CYM}} \cdot n_2 \cdot n_3 + W_{4 \to 3}^{\text{\tiny 6/u}} \cdot n_4 - \left(A_{3\Sigma} + W_{3 \to 2}^{\text{\tiny 6/u}}\right) \cdot n_3 \\ &+ A_{4 \to 3} \cdot n_4 + A_{5 \to 3} \cdot n_5 + A_{6 \to 3} \cdot n_6 + A_{7 \to 3} \cdot n_7 \end{split}$$

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

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

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

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

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

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

7)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{S}_{2}$$
:

$$\frac{dn_7}{dt} = +W_{57}^{las} \cdot n_5 + W_{52}^{cym} \cdot n_2 \cdot n_5 - W_{(75)(12)}^{\kappa/p} \cdot n_1 \cdot n_7 - W_{(72)(15)}^{\kappa/p} \cdot n_7 \cdot n_1 - \left(A_{7\Sigma} + W_{76}^{6/u}\right)n_7$$

где A_{ij} — это вероятность спонтанного излучения на переходе $i \rightarrow j$, $W^{6/u}$ — вероятность безызлучательной релаксации, W^{cym} и $W^{\kappa/p}$ — вероятности суммирования и кросс-релаксации соответственно.

При непрерывной накачке стационарное решение системы балансных уравнений дает распределение населенностей состояний иона ${\rm Ho^{3+}}$. С помощью балансной модели можно оценить влияние процессов межионного обмена на заселение уровней ${}^5{\rm F}_5$ и ${}^5{\rm S}_2$. В качестве сравнения можно исследовать модель, где за заселение уровней отвечают только процессы резонансного и нерезонансного поглощения (пренебрегаем межионным обменом):

Модель без процессов межионного обмена:

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

2)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{I}_{7}$$
:

$$\begin{split} \frac{dn_2}{dt} &= W_{12}^{las} \cdot n_1 - W_{23}^S \cdot n_2 - W_{24}^{a-S} \cdot n_2 + W_{3 \to 2}^{6/u} \cdot n_3 - \left(A_{2 \to 1} + W_{2 \to 1}^{6/u}\right) n_2 + A_{3 \to 2} \cdot n_3 + A_{4 \to 2} \cdot n_4 \\ &+ A_{5 \to 2} \cdot n_5 + A_{6 \to 2} \cdot n_6 + A_{7 \to 2} \cdot n_7 \end{split}$$

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

$$\frac{dn_3}{dt} = +W_{23}^S \cdot n_2 - W_{35}^S \cdot n_3 + W_{4\to 3}^{6/u} \cdot n_4 - \left(A_{3\Sigma} + W_{3\to 2}^{6/u}\right) \cdot n_3 + A_{4\to 3} \cdot n_4 + A_{5\to 3} \cdot n_5 + A_{6\to 3} \cdot n_6 + A_{7\to 3} \cdot n_7$$

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

$$\frac{dn_4}{dt} = +W_{23}^{a-S} \cdot n_2 + W_{5\to 4}^{\delta/u} \cdot n_5 - W_{46}^S \cdot n_4 - \left(A_{4\Sigma} + W_{4\to 3}^{\delta/u}\right) \cdot n_4 + A_{5\to 4} \cdot n_5 + A_{6\to 4} \cdot n_6 + A_{7\to 4} \cdot n_7$$

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

$$\frac{dn_5}{dt} = W_{35}^S \cdot n_3 - W_{57}^{las} \cdot n_5 - \left(A_{5\Sigma} + W_{5\rightarrow 4}^{6/u}\right) \cdot n_5 + W_{6\rightarrow 5}^{6/u} \cdot n_6 + A_{6\rightarrow 5} \cdot n_6 + A_{7\rightarrow 5} \cdot n_7$$

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

$$\frac{dn_6}{dt} = W_{46}^S \cdot n_4 - \left(A_{6\Sigma} + W_{6\to 5}^{6/u}\right) n_6 + W_{7\to 6}^{6/u} \cdot n_6 + A_{7\to 6} \cdot n_7$$

7)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{S}_{2}$$
:

$$\frac{dn_7}{dt} = +W_{57}^{las} \cdot n_5 - \left(A_{7\Sigma} + W_{76}^{6/u}\right) n_7$$

В таблице 2.2 представлены стационарные решения представленных моделей (при $I_{pump} = 30 \, \mathrm{Br/cm^2}$), позволяющие сделать сравнительные оценки величин населенностей уровней иона $\mathrm{Ho^{3+}}$ с учетом процессов межионного обмена и без:

Таблица 2.2

	Модель, учитывающая процессы	Модель, описываемая только процессами			
	переноса энергии между ионами.	резонансного и нерезонансного поглощения.			
	Относительная населенность, отн. ед.	Относительная населенность, отн. ед.			
$^{5}S_{2}$	2,73×10 ⁻¹¹	1,1×10 ⁻¹⁷			
⁵ F ₅	4,59×10 ⁻¹⁰	6,3×10 ⁻¹⁶			
$^{5}I_{4}$	2,04×10 ⁻⁷	8,2×10 ⁻¹⁴			
⁵ I ₅	4,78×10 ⁻⁷	3,9×10 ⁻¹⁰			
⁵ I ₆	1,1×10 ⁻⁵	4,8×10 ⁻⁹			
$^{5}\mathrm{I}_{7}$	0,0147	0,0148			

Из данных представленных в таблице 2.2 видно, что населенность уровней 5F_5 и 5S_2 для модели, учитывающей процессы переноса энергии между ионами на

шесть порядков превосходит населенности в системе с нерезонансным поглощением, что таким образом подтверждает существенную роль переноса энергии между ионами для описания явлений ап-конверсии в ZBLAN:Но³⁺.

Также с помощью балансной системы уравнений была получена кинетика населенности уровней Ho³⁺ при возбуждении импульсом накачки (рис. 2.10 - 2.12).

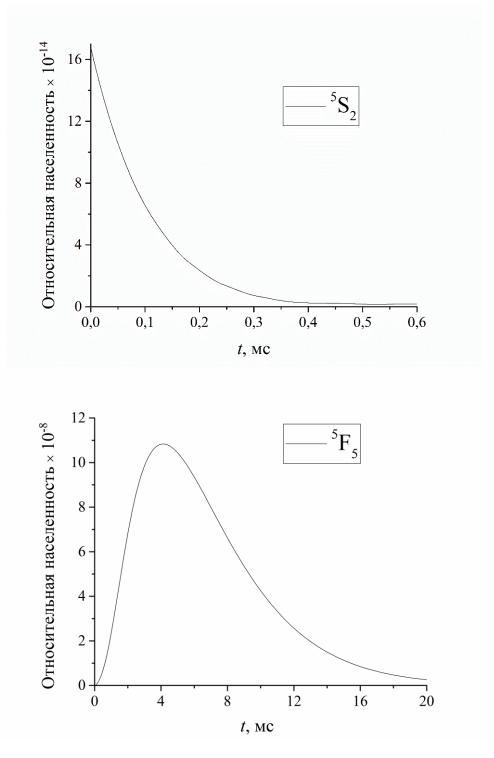
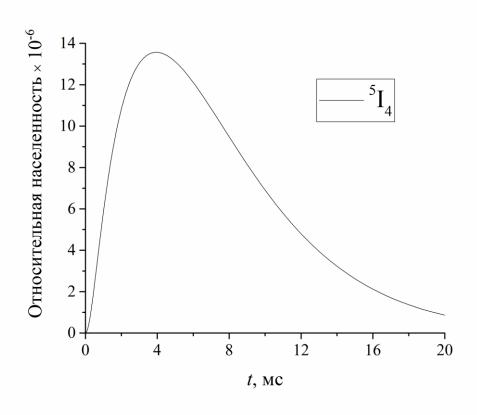


Рисунок 2.9 — Временная зависимость относительной населенности состояний 5 S2 и 5 F5 для ZBLAN: 1%Ho $^{3+}$.



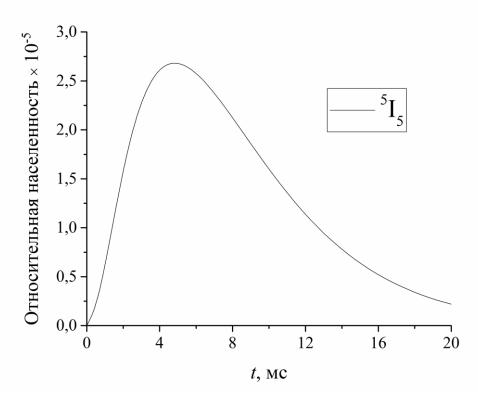


Рисунок 2.11 — Временная зависимость относительной населенности состояний 5 I4 и 5 I5 для ZBLAN: 1%Ho $^{3+}$.

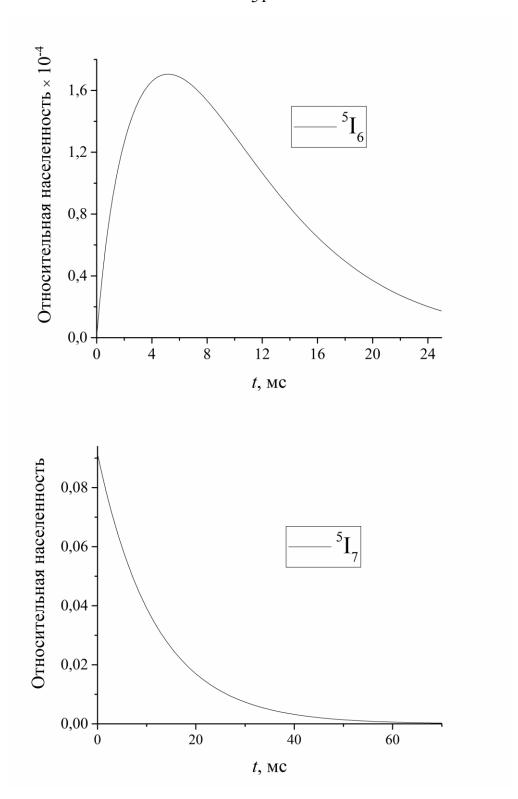


Рисунок 2.12 — Временная зависимость относительной населенности состояний 5 I $_6$ и 5 I $_7$ для ZBLAN: 1%Ho $^{3+}$.

На приведенных временных зависимостях следует обратить внимание наличие участка разгорания на уровнях 5F_5 , 5I_4 , 5I_5 , 5I_6 , который определяет преобладание межионного механизма заселения уровней, и его отсутствие на уровнях 5S_2 , 5I_8 , где заселение осуществляется посредством резонансного

поглощения возбуждающего излучения. В соответствии с приведенными ранее осциллограммами временной зависимости интенсивности красной и зеленой полос, результаты моделирования подтверждают зависимости, полученные в эксперименте. Оценка интенсивности или мощности люминесценции может быть получена с помощью выражения для мощности люминесценции на данном переходе:

$$P_{ij} = h v_{ij} \cdot N_i \cdot V \cdot A_{ij} \tag{2.8}$$

где V – объём, который светится.

В спектре ап-конверсионной люминесценции интенсивность красной полосы преобладала над зеленой. Вследствие этого, ап-конверсионная люминесценция воспринимается полосой красного цвета с максимумом на длине волны 645 нм. С помощью результатов моделирования была построена зависимость относительной населенности состояний 5S_2 и 5F_5 от интенсивности возбуждающего излучения (рис. 2.13).

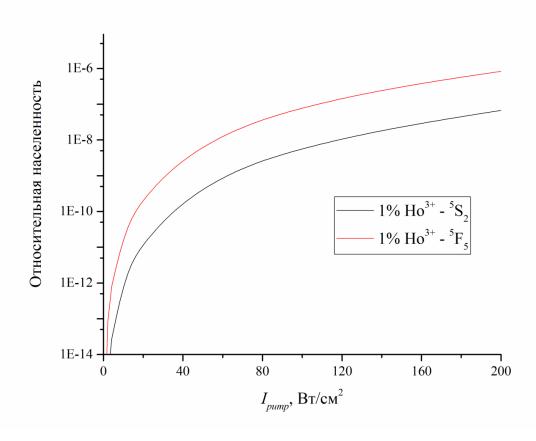


Рисунок 2.13 — Зависимость относительной населенности состояний 5 S2 и 5 F5 для ZBLAN: 1%Ho³⁺ от интенсивности возбуждающего излучения.

Полученные результаты позволяют оценить отношение между интенсивностями зеленой и красной полос, выраженное через отношение населенностей, вероятности спонтанного излучения и энергию кванта соответствующих переходов $\frac{I_{senen}}{I_{kpach}} = \frac{h \nu_{71} \cdot N_7 A_{71}}{h \nu_{61} \cdot N_6 A_{61}} \approx 0,1$, которое составило величину порядка 1/10, что согласуется с экспериментальными результатами.

2.3 Выводы

В настоящей теоретического главе описаны результаты И экспериментального исследования преобразования лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1940$ нм в образцах стекла ZBLAN с однокомпонентным легированием ионами Ho³⁺. Основная работа была посвящена составлению балансной теоретической модели, описывающей кинетику населенностей уровней иона Но³⁺ в составе матрицы ZBLAN. Для этой цели были был получены спектры поглощения для образцов стекол ZBLAN с однокомпонентным легированием, составлена получен энергетических уровней, спектр ап-конверсионной диаграмма люминесценции. Был проведен анализ процессов межионного переноса, отвечающих за ап-конверсионную люминесценцию в видимой области спектра, и экспериментально получены временные зависимости интенсивности зеленой $\lambda_I =$ 545 нм и красной $\lambda_2 = 650$ нм полос ап-конверсионной люминесценции образцов.

На основании проведенных расчетов было выявлено, что при возбуждении на длине волны $\lambda=1940$ нм процессы межионного переноса играют ключевую роль в заселении состояния 5F_5 , отвечающего за люминесценцию в видимой области спектра. Результаты моделирования в случае балансной модели, учитывающей процессы переноса энергии между ионами, показали, что населенности уровней 5F_5 и 5S_2 на несколько порядков превосходит населенности в балансной системе, где в заселении уровней учитывались только процессы резонансного и нерезонансного поглощения.

Полученные результаты моделирования кинетики населенностей состояний иона ${\rm Ho^{3^+}}$ как и в эксперименте показали наличие участка разгорания на уровне 5F_5 , что определяет преобладание межионного механизма заселения уровня, и его отсутствие на уровнях 5S_2 , 5I_8 , где заселение осуществляется посредством резонансного поглощения возбуждающего излучения. С помощью зависимости населенности состояний 5F_5 и 5S_2 от интенсивности накачки было получено отношение между интенсивностями зеленой и красной полос, что подтвердило зависимости, полученные в эксперименте.

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

3.1 Экспериментальное исследование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho³⁺ и Yb³⁺

В ряде опубликованных работ дополнительное введение ионов иттербия к матрице приводило к изменению соотношения между интенсивностями красной и зеленой полос люминесценции и положительно сказывалось на эффективности апконверсии. В связи с этим потребовалось подробное объяснение каким образом добавление ионов Yb³⁺ влияет на процессы, отвечающие за ап-конверсию.

Для проведения экспериментальных измерений использовались стекла ZBLAN, легированные редкоземельными ионами $\mathrm{Ho^{3+}}$ и $\mathrm{Yb^{3+}}$ в соотношении 0,5% $\mathrm{Ho^{3+}}:1,5\%\mathrm{Yb^{3+}}$ и 1% $\mathrm{Ho^{3+}}:3\%\mathrm{Yb^{3+}}$. На рисунке 3.1 изображены спектры пропускания стекол ZBLAN: $1\%\mathrm{Ho^{3+}}$ и ZBLAN: $1\%\mathrm{Ho^{3+}}+3\%\mathrm{Yb^{3+}}$.

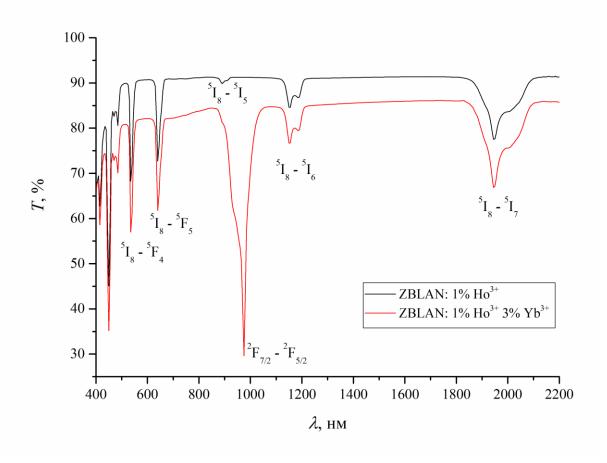


Рисунок 3.1 — Спектр пропускания стекла ZBLAN: 1% Ho³⁺ и ZBLAN: 1% Ho³⁺+3% Yb³⁺. Спектр ZBLAN: 1% Ho³⁺+3% Yb³⁺смещён вниз по оси ординат.

При дальнейшей оценке влияния ионов Yb^{3+} на ап-конверсию в $ZBLAN:Ho^{3+}$ обратить внимание на спектральную полосу следует поглощения, соответствующую переходу ${}^5I_8 \rightarrow ({}^5S_2, {}^5F_4)$ (рис. 3.2). Близкое расположение состояний ${}^5\mathrm{S}_2$ и ${}^5\mathrm{F}_4$ по отношению друг другу позволяет в первом приближении объединить эти состояния в одно, однако при вычислении вероятностей заселения и кросс-релаксации данного состояния точная оценка величины ΔE между уровнями играет важную роль. Переходу ${}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ соответствует энергия E =18700 см⁻¹, состояние ${}^{5}S_{2}$ располагается ниже, и переходу ${}^{5}S_{2}$ → ${}^{5}I_{8}$ соответствует E= 18420 см $^{-1}$. Величина энергетического зазора ΔE = 280 см $^{-1}$, т.е. порядка kT для T= 400 K.

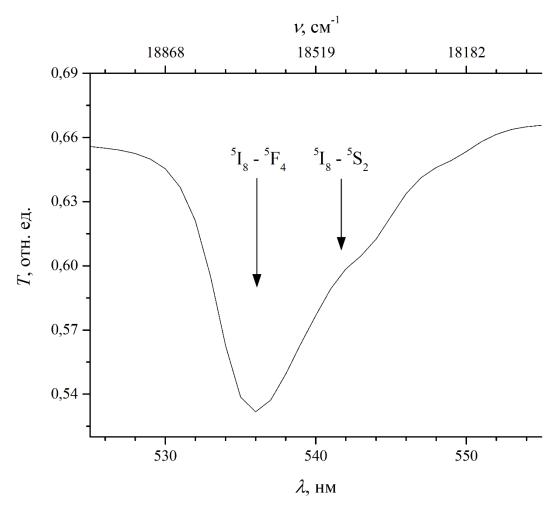


Рисунок 3.2 – Спектр пропускания перехода ${}^5{\rm I}_8 \to ({}^5{\rm S}_2, {}^5{\rm F}_4)$ в ZBLAN:Но ${}^{3+}$.

В экспериментальных условиях, описанных во второй главе были получены спектры ап-конверсии образцов ZBLAN:1% $Ho^{3+}+3\%Yb^{3+}$ и

ZBLAN:0,5%Ho³⁺+1,5%Yb³⁺ вместе с ZBLAN:1%Ho³⁺, представленные на рисунке 3.3.

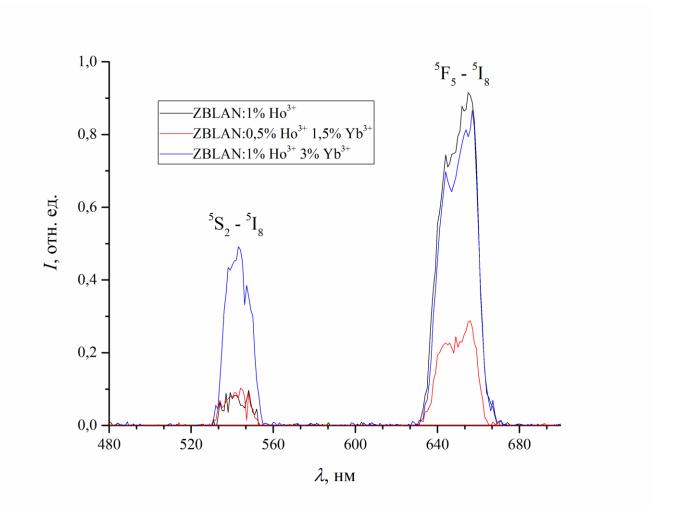


Рисунок 3.3 – Ап-конверсионная люминесценция образцов ZBLAN:1%Ho³⁺, ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ и ZBLAN:0,5%Ho³⁺+1,5%Yb³⁺. Длина волны возбуждения λ = 1940 нм.

Из полученных спектров видно, что отношение между зеленой 545 нм (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) и красной 650нм (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) полосой увеличивается с ростом концентрации ионов Yb^{3+} в составе стекла. Интенсивность красной полосы в образцах ZBLAN:1%Ho³⁺ и ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ не изменяется с добавлением ионов Yb^{3+} , 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 апконверсии за счет роста зеленой полосы люминесценции.

На рисунке 3.4 приведены временные зависимости изменения интенсивности ап-конверсионной люминесценции на переходах ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ для стекла ZBLAN:1%Ho³+ и на переходе ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ для стекла ZBLAN:1%Ho³++3%Yb³+.

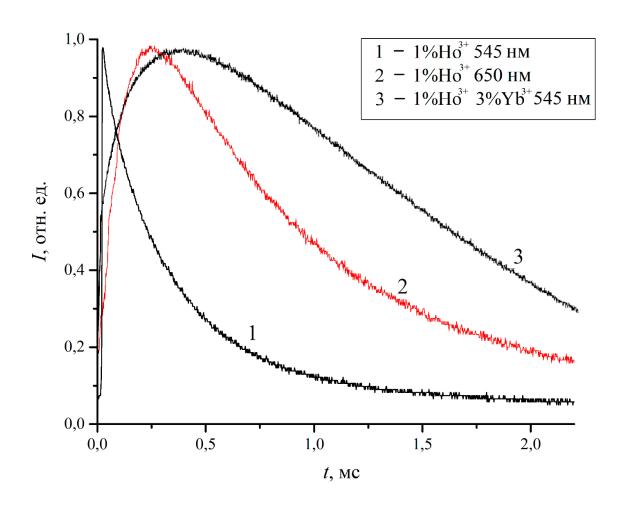


Рисунок 3.4 — Временные зависимости изменения интенсивности ап-конверсионной люминесценции на переходах (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) и (${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$) в ZBLAN:1%Ho³⁺ – 1, 2; (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) в ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ – 3.

На временной зависимости перехода (${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$) в ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$ наблюдается участок разгорания люминесценции, что в сравнении с образцом ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ говорит об изменении механизма заселения уровня 5S_2 , т.е. с добавлением ионов Yb $^{3+}$ в заселении состояния 5S_2 теперь участвует межионный перенос энергии.

Для дополнительного сравнения также были получены спектры люминесценции образцов керамики $\text{LiYF}_4:1\%\text{Ho}^{3+}$ и $\text{LiYF}_4:1\%\text{Ho}^{3+}+0,5\%\text{Yb}^{3+}$ (рис. 3.5) с однокомпонентным и двухкомпонентным легированием ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} соответственно.

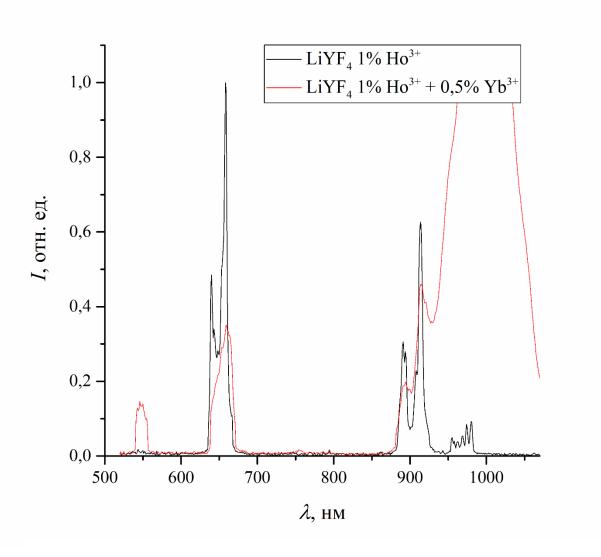


Рисунок 3.5 – Ап-конверсионная люминесценция образцов LiYF4: Ho^{3+} и LiYF4: $1\%Ho^{3+}+0.5\%Yb^{3+}$.

Следует обратить внимание на практическое отсутствие в спектре образов LiYF₄, легированных только ионами гольмия, зеленой полосы на длине волны 545 нм и ее наличие в спектре LiYF₄:1%Ho³⁺+0,5%Yb³⁺. Интенсивность красной полосы на длине волны 650 нм при этом снижается. В спектре керамики состава LiYF₄:1%Ho³⁺+0,5%Yb³⁺ наблюдается появление сильной полосы люминесценции в области 975-1000 нм, соответствующей переходу ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ионов иттербия. Полоса люминесценции на длине волны 900 нм соответствует переходу ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$.

3.2 Моделирование ап-конверсии в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами ${ m Ho^{3+}}$ и ${ m Yb^{3+}}$

В предыдущей главе было подробно описано каким образом с помощью процессов межионного переноса энергии происходит заселение возбужденных состояний иона $\mathrm{Ho^{3+}}$. Добавление ионов иттербия вносит изменения в механизмы заселения состояний, отвечающих за ап-конверсионную люминесценцию. При двухкомпонентном легировании ионы гольмия, находящиеся в возбужденных состояниях, начинают взаимодействовать с ионами иттербия, осуществляя передачу энергии между собой. Рассмотрим процессы, происходящие с участием ионов $\mathrm{Yb^{3+}}$ более подробно.

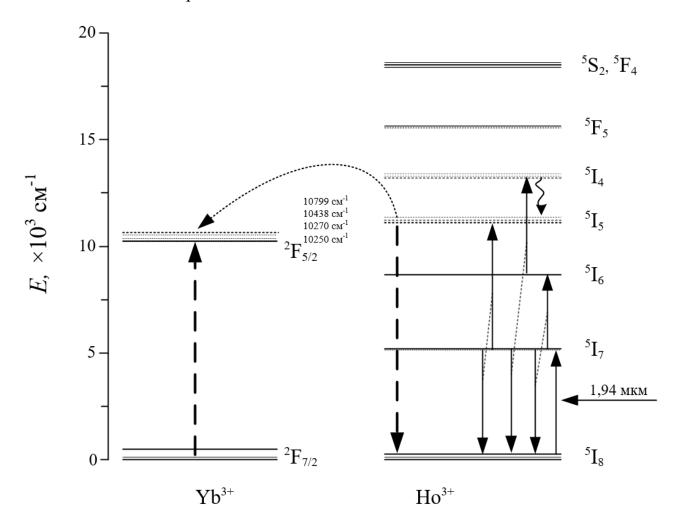


Рисунок 3.6 — Механизм заселения возбуждённого состояния иона иттербия $^2F_{5/2}$ в матрице ZBLAN: Ho^{3+} - Yb^{3+} .

Резонансное поглощение лазерного ИК-излучения из основного состояния (${}^5\mathrm{I}_8{\to}{}^5\mathrm{I}_7$) и последующие процессы межионного 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 ${}^{5}I_{6}$, ${}^{5}I_{5}$ и ${}^{5}I_{4}$ иона Но ${}^{3+}$ (рис. 3.6). Заселение возбуждённого состояния иона иттербия ${}^{2}F_{5/2}$ в первую очередь осуществляется с уровня ${}^{5}I_{5}$. Этому процессу соответствуют переходы (${}^{5}I_{5} \rightarrow {}^{5}I_{8}$) - (${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$), ионы Ho^{3+} здесь отдают энергию ионам Yb^{3+} . Учитывая, что энергия состояния 5I_5 равна $11180~{\rm cm}^{-1}$, а максимальная энергия верхнего штарковского подуровня состояния ²F_{5/2} имеет величину равную $E_{max} = 10790 \text{ см}^{-1}$, избыток энергии составляет $\Delta E = 390 \text{ см}^{-1}$. Вероятность такого перехода составляет величину $W^{cym}_{(41)(12)} = 3200 \text{ c}^{-1}$. 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 $({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2})$ - $({}^5I_7 \rightarrow {}^2F_7)$ ${}^{5}\text{I}_{6} \rightarrow {}^{5}\text{F}_{4}$), которые отвечают за заселение состояний ${}^{5}\text{I}_{6}$, ${}^{5}\text{F}_{5}$ и ${}^{5}\text{F}_{4}$. Энергия перехода ${}^{5}\text{I}_{8} \rightarrow {}^{5}\text{I}_{6}$ составляет величину $E = 8700 \text{ см}^{-1}$, что при энергии нижнего штарковского подуровня возбуждённого состояния иона иттербия $E_{min} = 10250 \text{ см}^{-1}$ дает избыток энергии $\Delta E = 10250-8700 = 1550$ см⁻¹, таким образом вероятность заселения состояния ${}^5\mathrm{I}_6$ составляет величину $W^{\mathrm{сум}}_{(21)(13)}=44~\mathrm{c}^{-1}$. 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 $({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2})$ - $({}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4)$.

В спектрах ап-конверсии образцов с двухкомпонентным легированием парой ${\rm Ho^{3+}}$ и ${\rm Yb^{3+}}$ наблюдалось увеличение интенсивности зеленой полосы по сравнению с образцами без иттербия. Дело в том, что увеличение эффективности ап-конверсии при дополнительном легировании образцов ионами донора главным образом связано с увеличением отношения коэффициента суммирования к коэффициенту кросс-релаксации верхнего состояния акцептора в донор-акцепторной паре. (по сравнению с парой акцептор-акцептор). А это возможно в случае, когда при кооперировании имеется некоторый избыток энергии ($\Delta E > k_B T$), а при кросс-релаксации — недостаток энергии [38]. Рассмотрим процессы, определяющие населенность состояния (${}^5{\rm F_4}$, ${}^5{\rm S_2}$), которое отвечает за полосу ап-конверсионной люминесценции области 545 нм. При суммировании энергии состояний ${\rm Yb^{3+}(\,^2F_{5/2})}$ + ${\rm Ho^{3+}(\,^5I_6)} \rightarrow E \approx 18970$ см⁻¹ возникает избыток передаваемой энергии $\Delta E \approx 270$ см⁻¹, при котором в первую очередь заселяется уровень 5F_4 имеющий значение энергии

равное $E_{max}\approx 18700\,\,\mathrm{cm^{-1}}$. Этому процессу соответствуют переходы (${}^2F_{5/2}{\to}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_6{\to}^5F_4$). Затем происходит безызлучательная релаксация на нижний штарковский подуровень состояния 5S_2 , имеющий $E\approx 18420\,\,\mathrm{cm^{-1}}$, в соответствии с этим, кроссрелаксация ионов на нижележащие уровни происходит из состояния 5S_2 . При кроссрелаксационном распаде уровня 5S_2 в состояние 5I_6 с участием ионов Yb^{3+} (переходы (${}^5S_2{\to}^5I_6$) - (${}^2F_{7/2}{\to}^2F_{5/2}$)) отдаваемая энергия энергии $\Delta E\approx 18420-8700=9720\,\,\mathrm{cm^{-1}}$, тогда как минимальная энергия возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ иона иттербия $E_{min}(Yb)\approx 10250\,\,\mathrm{cm^{-1}}$. Таким образом, возникает недостаток энергии $\Delta E\approx 10250-9720=530\,\,\mathrm{cm^{-1}}$, а вероятность кросс-релаксационного распада состояния 5S_2 оказывается на четыре порядка ниже по сравнению с заселением:

$$\frac{W_{(21)(37)}^{cym}}{W_{(73)(21)}^{\kappa/p}} \approx \frac{e^{-\beta \cdot 270}}{e^{-\beta \cdot 530}} \cdot \left(\frac{(\overline{n}+1)}{\overline{n}}\right)^{\overline{N}} \approx \frac{0.34 \cdot 1.22}{0.11 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} \approx 1.26 \cdot 10^{4}$$
(3.1)

Вероятность заселения состояния 5F_4 составила величину $W^{cym}_{(21)(37)} = 89220 \text{ c}^{-1}$. Стоит отметить, что столь высокое значение вероятности будет дополнительно приводить к уменьшению населенности состояния 5I_6 . Таким образом, введение ионов иттербия приводит к росту интенсивности зелёной ап-конверсионной люминесценции.

Процесс заселения уровня 5F_5 ионов гольмия с участием ионов иттербия $({}^2F_{5/2}{\to}{}^2F_{7/2})$ - $({}^5I_7{\to}{}^5F_5)$ также сопровождается кросс-релаксационным распадом состояния $({}^5F_5{\to}{}^5I_7)$ - $({}^2F_{7/2}{\to}{}^2F_{5/2})$. Суммарная энергии состояний $Yb^{3+}({}^2F_{5/2})$ + $Ho^{3+}({}^5I_7)$ составляет $E\approx 15380$ см $^{-1}$, что при энергии состояния 5F_5 имеющий значение равное $E\approx 15500$ см $^{-1}$ дает недостаток энергии $\Delta E\approx 120$ см $^{-1}$, что говорит о том, что состояние 5F_5 в большей степени подвержено кросс-релаксационному распаду.

Перечисленные переходы заселения и кросс-релаксации уровней (5F_4 , 5S_2), 5F_5 и 5I_6 иона гольмия происходящие при участии ионов иттербия продемонстрированы на рисунке 3.7.

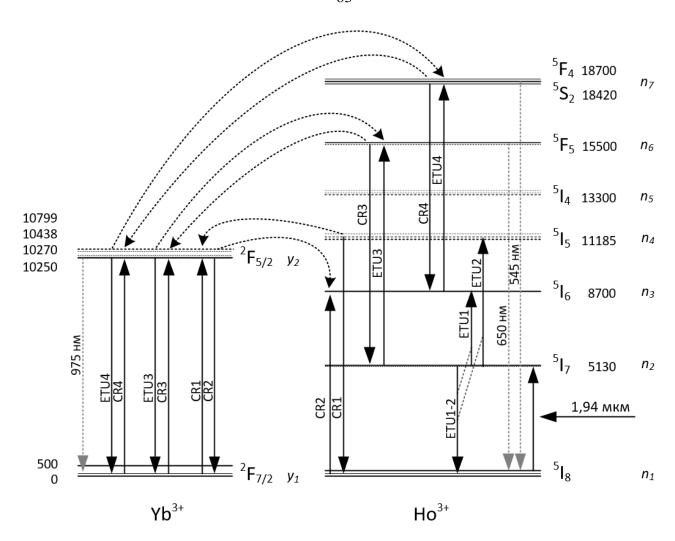


Рисунок 3.7 – Диаграмма энергетических уровней в ионе Ho^{3+} и Yb^{3+} в матрице ZBLAN.

Дополним приведенную во второй главе систему балансных уравнений процессами, происходящими с участием ионов Yb^{3+} и отразим вышеописанные каналы заселения и распада в виде дополнительных слагаемых:

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)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{I}_{7}$$
:

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

2)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{I}_{6}$$
:

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

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

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

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

Добавки отсутствуют.

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

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

6)
$$\text{Ho}^{3+} - {}^{5}\text{S}_{2}$$
:

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

7)
$$Yb^{3+} - {}^{2}F_{5/2}$$
:

$$\begin{split} \frac{dy_2}{dt} &= -A_{21}^{Yb} \cdot y_2 + W_{(62)(12)}^{\kappa/p} \cdot y_1 \cdot n_6 + W_{(41)(12)}^{\kappa/p} \cdot y_1 \cdot n_4 + W_{(73)(12)}^{\kappa/p} \cdot y_1 \cdot n_7 - W_{(21)(13)}^{cym} \cdot y_2 \cdot n_1 \\ &- W_{(21)(26)}^{cym} \cdot y_2 \cdot n_2 - W_{(21)(37)}^{cym} \cdot y_2 \cdot n_3 \end{split}$$

Таким образом, рассчитав вероятности обменных и релаксационных процессов, решение системы балансных уравнений позволяет качественно и количественно оценить кинетику населенностей уровней ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} в данной матрице.

На рисунке 3.9 приведена зависимость относительной населенности состояний 5S_2 и 5F_5 от интенсивности возбуждающего излучения в ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$. Результаты моделирования позволяют наблюдать изменение соотношения между интенсивностью красной и зеленой полос люминесценции в случае однокомпонентной модели ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ (рис. 3.8) и модели с иттербием ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$. На полученной зависимости для модели с Yb $^{3+}$ наблюдается увеличение населенности состояния 5S_2 , населенность состояния 5F_5 незначительно уменьшилась, оставаясь примерно на том же уровне, что и в модели без иттербия. Это приводит к увеличению отношения между

интенсивностью зеленой и красной линиями $\frac{I_{_{3елен}}}{I_{_{красн}}} = \frac{hv_{71} \cdot N_7 A_{71}}{hv_{61} \cdot N_6 A_{61}} \approx 0,58 \,, \quad \text{что}$ подтверждает экспериментальные результаты.

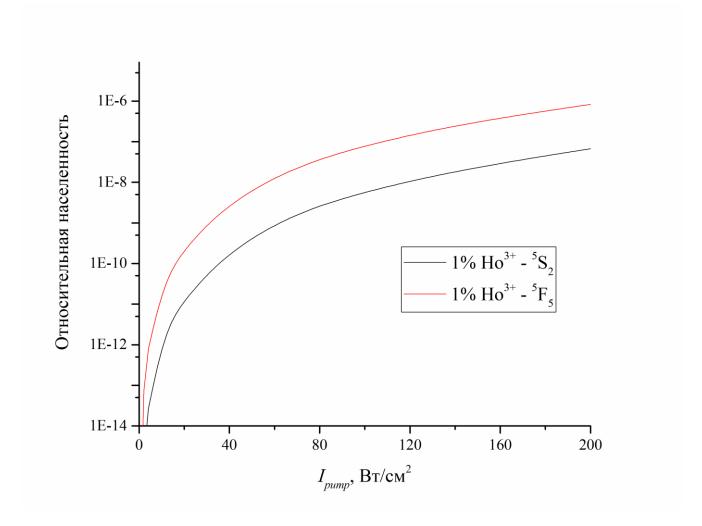


Рисунок 3.8 — Зависимость относительной населенности состояний 5S_2 и 5F_5 для ZBLAN: $1\% Ho^{3+}$ от интенсивности возбуждающего излучения.

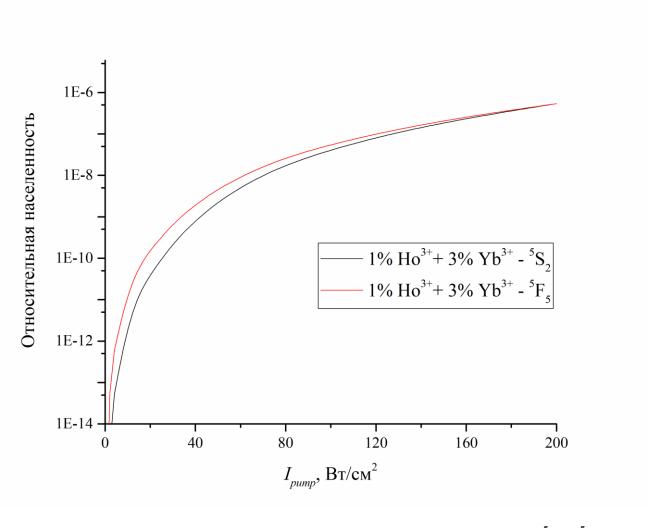


Рисунок 3.9 — Зависимость относительной населенности состояний 5S_2 и 5F_5 для ZBLAN:1% $Ho^{3+}+3\%Yb^{3+}$ от интенсивности возбуждающего излучения.

В отличие от работ по исследованию ап-конверсии в паре ${\rm Ho^{3^+}}$ - ${\rm Yb^{3^+}}$, 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 ${\rm Ho^{3^+}}$ и ${\rm Yb^{3^+}}$ поочередно изменяются. Как было сказано ранее, заселение верхнего уровня ${}^2{\rm F}_{5/2}$ ионов ${\rm Yb^{3^+}}$ осуществляется вследствие переноса энергии от ионов гольмия с уровня ${}^5{\rm I}_5$ на верхние штарковские подуровни возбуждённого состояния ионов иттербия. В балансных уравнениях переходам (${}^5{\rm I}_5{\to}^5{\rm I}_8$)- (${}^2{\rm F}_{7/2}{\to}^2{\rm F}_{5/2}$) соответствует слагаемое ${}^+W^{\rm CR}_{(41)(12)}\cdot y_1\cdot n_4$, и решение системы позволяет продемонстрировать изменение населенности состояния ${}^5{\rm I}_5$ для модели с добавлением ионов иттербия. Зависимость относительной населенности состояний ${}^5{\rm I}_5$ от интенсивности

возбуждающего излучения для ZBLAN:1%Ho³⁺ и ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺, изображенная на рисунке 3.10, демонстрирует снижение населенности состояния для модели с иттербием, к примеру: для интенсивности $I_{pump}=20~{\rm Bt/cm^2}$ относительная населённость состояния уменьшается на величину $\Delta n=2,6\cdot10^{-7}-1,7\cdot10^{-7}=0,9\cdot10^{-7}$, что существенно по отношению к населенностям вышестоящих состояний ${}^5{\rm S}_2$ и ${}^5{\rm F}_5$.

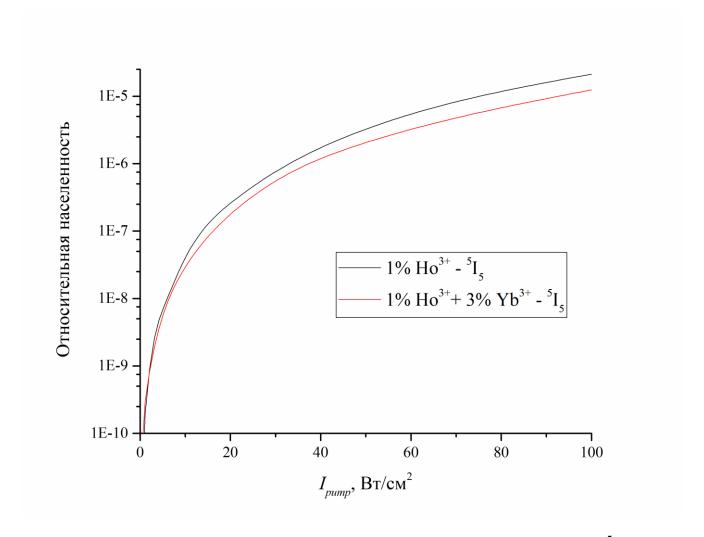


Рисунок 3.10 — Зависимость относительной населенности состояния 5I_5 от интенсивности возбуждающего излучения для ZBLAN:1%Ho³+ и ZBLAN:1%Ho³++3%Yb³+.

Также на рисунке 3.11 была построена зависимость относительной населенности состояния ${}^5\mathrm{I}_6$ от интенсивности возбуждающего излучения для ZBLAN:1%Ho³+ и ZBLAN:1%Ho³++3%Yb³+. Состояние ${}^5\mathrm{I}_6$ при внесении в модель процессов происходящих с участием ионов Yb³+ с одной стороны заселяется при переходах (${}^2\mathrm{F}_{5/2}{\to}^2\mathrm{F}_{7/2}$) - (${}^5\mathrm{I}_8{\to}^5\mathrm{I}_6$), описываемых в модели слагаемым + $W^{cym}_{(21)(13)} \cdot y_2 \cdot n_1$ с вероятностью $W^{cym}_{(21)(13)} = 44 \, \mathrm{c}^{-1}$, а с другой стороны опустошается

при переходах (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4$), описываемых слагаемым $-W^{cym}_{(21)(37)} \cdot y_2 \cdot n_3$ с вероятностью $W^{cym}_{(21)(37)} = 89220$ с⁻¹. Это приводит к тому, что относительная населённость состояния для той же интенсивности I = 20 Вт/см² уменьшается на величину $\Delta n = 7,2 \cdot 10^{-6} - 6,9 \cdot 10^{-6} = 0,3 \cdot 10^{-6}$.

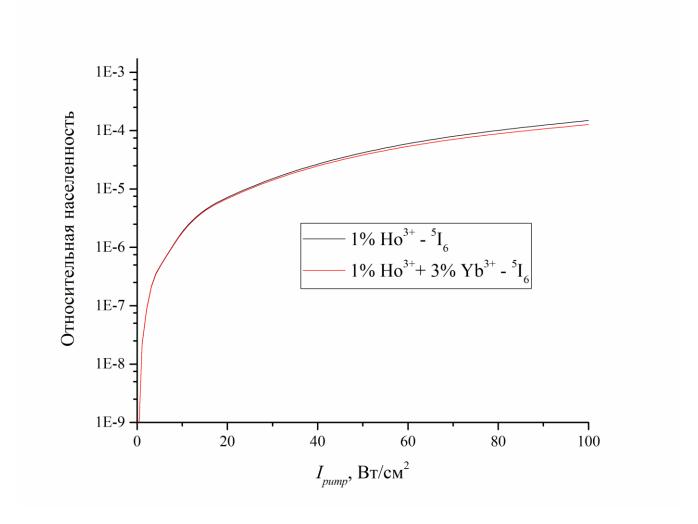


Рисунок 3.11 — Зависимость относительной населенности состояний 5 I6 от интенсивности возбуждающего излучения для ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ и ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$.

Временная зависимость населенности состояний 5F_5 и 5S_2 для ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$ при импульсном возбуждении изображена на рисунке 3.12. На временной зависимости относительной населенности состояния 5S_2 в ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$ также, как и в эксперименте наблюдается участок разгорания, что подтверждает появившийся в заселении состояния 5S_2 межионный перенос энергии.

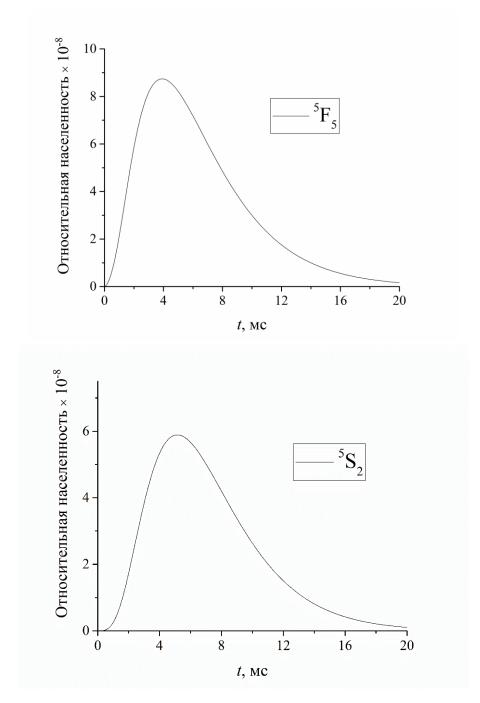


Рисунок 3.12 — Временная зависимость относительной населенности состояний 5F_5 (a) и (5F_4 , 5S_2) для ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$ (б).

Построив временную зависимость относительной населенности состояний 5F_5 и 5S_2 для ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$ на одном графике (рис. 3.13), можно убедиться в том, что время разгорания в случае состояния 5S_2 превышает время разгорания для состояния 5F_5 .

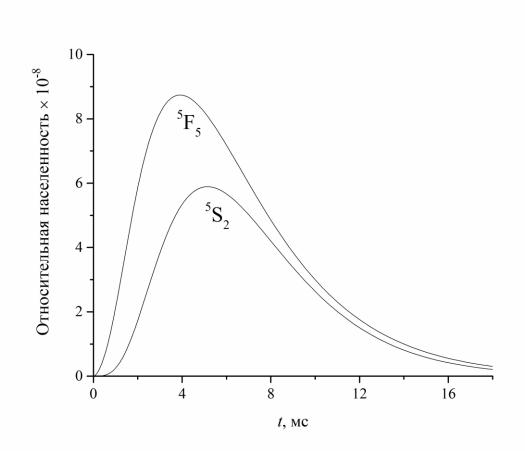


Рисунок 3.13 — Временная зависимость относительной населенности состояний 5F_5 и (5F_4 , 5S_2) для ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$.

Система балансных уравнений также позволяет анализировать концентрационную зависимость ап-конверсии. В таблице 3.1 приведена полученная с помощью модели зависимость относительной населенности уровней 5S_2 , 5F_5 , 5I_4 , 5I_5 , 5I_6 от концентрации ионов Yb^{3+} .

Таблица 3.1

	1%Ho ³⁺	1%Ho ³⁺ +	1%Ho ³⁺ +	1%Ho ³⁺ +	1%Ho ³⁺ +	1%Ho ³⁺
		$0.5\% Yb^{3+}$	$1\%Yb^{3+}$	$2\%Yb^{3+}$	$3\%Yb^{3+}$	+5%Yb ³⁺
$^{5}S_{2}$	2,73×10 ⁻¹¹	2,78×10 ⁻¹¹	3,16×10 ⁻¹¹	5,6×10 ⁻¹¹	1,03×10 ⁻¹⁰	2,31×10 ⁻¹⁰
⁵ F ₅	4,59×10 ⁻¹⁰	4,52×10 ⁻¹⁰	4,35×10 ⁻¹⁰	3,87×10 ⁻¹⁰	3,43×10 ⁻¹⁰	3,1×10 ⁻¹⁰
$^{5}I_{4}$	2,04×10 ⁻⁷	2,04×10 ⁻⁷	2,02×10 ⁻⁷	1,98×10 ⁻⁷	1,93×10 ⁻⁷	1,86×10 ⁻⁷
$^{5}I_{5}$	4,78×10 ⁻⁷	4,71×10 ⁻⁷	4,51×10 ⁻⁷	3,85×10 ⁻⁷	3,11×10 ⁻⁷	1,92×10 ⁻⁷
$^{5}I_{6}$	1,1×10 ⁻⁵	1,1×10 ⁻⁵	1,09×10 ⁻⁵	1,07×10 ⁻⁵	1,05×10 ⁻⁵	1,01×10 ⁻⁵

Таким образом составленная балансная модель может быть использована для проведения дополнительных исследований концентрационных зависимостей ап-

конверсионной люминесценции в матрицах других составов с различным соотношением примесей.

3.3 Выводы

В третьей главе описаны результаты теоретического и экспериментального исследования преобразования лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1940$ нм в образцах стекла ZBLAN с двухкомпонентным легированием ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} . Основное содержание главы посвящено исследованию влияния дополнительного легирования стекла ZBLAN ионами Yb³⁺ на преобразование ИК-излучения в видимую область спектра. Для этой цели были был получены спектры апобразцов конверсионной люминесценции для стекол ZBLAN:1%Ho³⁺, ZBLAN:1%Ho $^{3+}$ +3%Yb $^{3+}$ и Рщ0,5%Ho $^{3+}$ +1,5%Yb $^{3+}$ и временные зависимости апконверсионной люминесценции для стекла с двухкомпонентным легированием. В качестве дополнительного сравнения влияния ионов Yb^{3+} на явление ап-конверсии в паре с ионами Но³⁺ были получены спектры ап-конверсионной люминесценции для образцов керамики $LiYF_4$: Ho^{3+} и $LiYF_4$: $1\%Ho^{3+}$ + $0,5\%Yb^{3+}$.

Выявлены основные механизмы заселения возбужденного состояния ²F_{5/2} иона Yb^{3+} – основным каналом заселения является перенос энергии от ионов Ho^3 с уровня 5I_5 на возбуждённое состояния иона иттербия (${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$) - (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$). Был процессов проведен анализ межионного переноса, возникающих дополнительном легировании иттербием, и выполнены расчеты, определяющие их степень влияния на ап-конверсионную люминесценцию. Показано, что при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм функции донора и акцептора между ионами Ho³⁺ и Yb³⁺ поочередно изменяются, а основным процессом заселения состояния ${}^5F_4, {}^5S_2$ ионов Ho^{3+} при дополнительном легировании становится суммирование энергий ионов Yb^{3+} (уровень ${}^2F_{5/2}$) и ионов Ho^{3+} (уровень $^{5}I_{6}$) на переходах ($^{2}F_{5/2} \rightarrow ^{2}F_{7/2}$) - ($^{5}I_{6} \rightarrow ^{5}F_{4}$). Кросс-релаксационный распад состояния ${}^{5}\mathrm{S}_{2}$ с участием ионов иттербия: (${}^{5}\mathrm{S}_{2} \to {}^{5}\mathrm{I}_{6}$) - (${}^{2}\mathrm{F}_{7/2} \to {}^{2}\mathrm{F}_{5/2}$) по величине вероятности на четыре порядка меньше величины вероятности суммирования, что приводит к росту зелёной ап-конверсионной интенсивности люминесценции,

подтвержденного в экспериментах. Была получена концентрационная зависимость населенности состояний иона ${\rm Ho^{3+}}$ в матрице ZBLAN при дополнительном легировании ${\rm Yb^{3+}}$.

С помощью составленной балансной модели было получено распределение населенностей энергетических состояний для пары ионов ${\rm Ho^{3+}}$ - ${\rm Yb^{3+}}$, отвечающих за ап-конверсионную люминесценцию в зависимости от плотности мощности возбуждающего излучения. Уменьшение населенности состояния ${}^5{\rm I}_5$ согласно результатам моделирования, подтвердили описанные механизмы заселения состояния ${}^2{\rm F}_{5/2}$ иона ${\rm Yb^{3+}}$. Из результатов эксперимента и проведенных с помощью моделирования расчетов можно сделать вывод, что дополнительное легирование ионами ${\rm Yb^{3+}}$ приводит к перераспределению населённостей энергетических уровней ${\rm Ho^{3+}}$, которое сопровождается ростом интенсивности зелёной апконверсионной люминесценции и увеличением эффективности ап-конверсии в целом. Результаты расчетов кинетики населенностей состояний иона ${\rm Ho^{3+}}$ для модели с двухкомпонентным легированием показали возникновение участка разгорания в кинетике состояния ${}^5{\rm S}_2$, что также подтверждается экспериментом и говорит о появлении процессов межионного переноса энергии, участвующих в заселении данного состояния.

ГЛАВА 4. Исследование влияния состава матрицы на апконверсию ионов Ho^{3+} в образцах LiYF₄, BiF₃, BiF₃ – ZrF₄

4.1 Влияние безызлучательной внутрицентровой релаксации на эффективность преобразования

Роль процессов межионного переноса в ап-конверсионном преобразовании была подробно рассмотрена в предыдущих главах. Помимо процессов межионного переноса, существенное влияние на эффективность ап-конверсии оказывает безызлучательная внутрицентровая релаксация.

Полученные Миякавой и Декстером теоретическое выражения для значения вероятности многофононной релаксации почти идентичны по форме с выражениями для межионного переноса и определяются слагаемыми, зависящими от состава матрицы [47]:

$$W^{NR}(\Delta E) = W^{NR}(0) \cdot \exp(-\alpha \cdot \Delta E)$$
(4.1)

где $W^{NR}(0)$ — предел $W^{NR}(\Delta E)$ при $\Delta E {
ightharping} 0$, а коэффициент α — определяется выражением:

$$\alpha = \left(h\nu_{phon}\right)^{-1} \left\{ \ln\left[\frac{\overline{N}}{g}\left(n+1\right)\right] - 1 \right\}$$
(4.2)

где hv_{phon} — это максимальная энергия фононов, $\bar{N} = \frac{\Delta E}{hv_{phon}}$ — число фононов,

необходимое для перекрытия энергетического зазора ΔE , $\overline{n} = \left[\exp \left(\frac{h v_{phon}}{k_B T} - 1 \right) \right]^{-1}$

число заполнения фононных состояний при заданной температуре T, а g – постоянная связи для ионов решетки.

Выражения для вычисления вероятности межионного переноса имеют схожий вид:

$$P_{ij} = P(0) \cdot \exp(-\beta \Delta E) \left\{ \frac{(\overline{n} + 1)^{\overline{N}}}{\overline{n}^{\overline{N}}} \right\}$$
(4.3)

где коэффициент переноса β – определяется выражением:

$$\beta = \left(h\nu_{phon}\right)^{-1} \left\{ \ln\left[\frac{\overline{N}}{g}\left(n+1\right)\right] - 1 - \ln\left(2\right) \right\}$$
(4.4)

Из выражений (4.1) - (4.4) следует, что вероятности представленных процессов зависят от энергии фононов матрицы hv_{phon} . Безызлучательная внутрицентровая релаксация ионов снижает населенность состояния, в то время как процессы межионного переноса учувствуют как в заселении, так и в опустошении энергетических уровней. Таким образом, с увеличением энергии фононов растет вероятность конкурирующих между собой процессов, которые определяют населенность состояний, в связи с чем возникает актуальная задача о выборе матриц, которые являются наиболее эффективными для использования их в качестве преобразователей ИК-излучения в видимый диапазон, а также необходимость исследования влияния величины энергии фононов на апконверсионное преобразование.

Информация о величине энергии фононов матрицы может быть получена из спектра комбинационного рассеяния. На рисунке 4.1 приведен полученный при возбуждении второй гармоникой ($\lambda = 532$ нм) Nd³⁺:YAG лазера спектр комбинационного рассеяния керамики TeO₂ - PbF₂. Энергия высокочастотных фононов керамики TeO₂ - PbF₂ составляет $hv_{phon} = 668$ см⁻¹, в то время как для матрицы ZBLAN, исследованию которой были посвящены предыдущие главы, энергия фононов составляет величину $hv_{phon} = 575$ см⁻¹ [63].

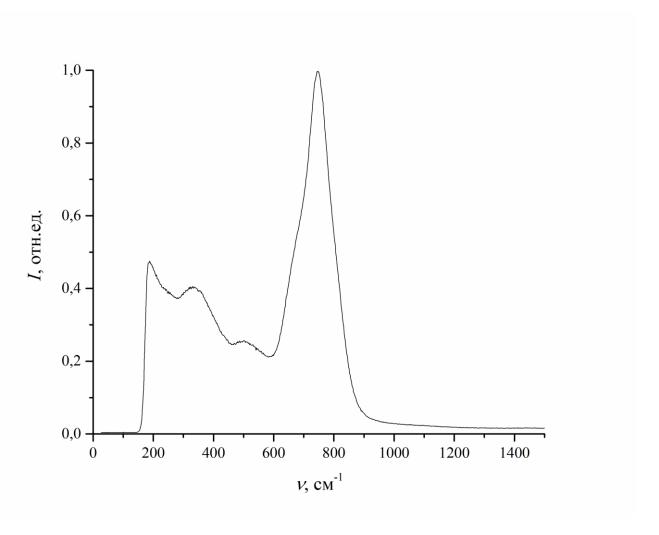


Рисунок 4.1 - Спектр комбинационного рассеяния керамики TeO₂ - PbF₂.

На основании температурных измерений вероятности безызлучательных переходов ${\rm Ln^{3+}}$ - ионов в кристаллах и анализа связи величины вероятности W_{NR} и энергетического зазора ΔE авторами [53-57] было получено выражение, определяющее вероятность безызлучательной внутрицентровой релаксации:

$$W_{NR} = B \cdot e^{-\beta \Delta E} \cdot \left[1 - e^{-\frac{hv_{ph}}{kT}}\right]^{-\frac{\Delta E}{hv_{ph}}}, \tag{4.5}$$

где значения констант B и β определяются экспериментально и зависят от выбора матрицы.

С помощью анализа литературных источников для известных составов матриц была составлена таблица 4.1, в которой приведены значения вероятности безызлучательной релаксации при фиксированном энергетическом зазоре $\Delta E = 2300~{\rm cm}^{-1}$, с указанием величины энергии фононов матрицы и эмпирических

коэффициентов B и β . Значения вероятности для матриц оксидов TeO₂, GeO₂, SiO₂, P_2O_5 и B_2O_3 были взяты из [64].

Таблица 4.1

Матрица	hv_{ph} , cm ⁻¹	B, c^{-I}	β, см	$W_{NR}(\Delta E = 2300 \text{ cm}^{-1}), \text{ c}^{-1}$
LaBr ₃	~ 175[55]	1,2·10 ¹⁰	1,9·10 ⁻²	1,5·10 ⁻⁶
LaCl ₃	~ 240[65]	3,008·10 ¹⁰	1,37·10 ⁻²	0,019
	~ 260[66]	1,5·10 ⁸	$1,3\cdot 10^{-2}$	0,026
LiYF ₄	~ 400[68]	3,5·10 ⁷	3,8·10 ⁻³	12925
	~ 560[67]	6,4·10 ⁷	$3,6\cdot10^{-3}$	20995
SrF ₂	~ 360[55]	3,1.108	4,5·10 ⁻³	31458
	~ 350[65]	3,935·10 ⁸	$4,6\cdot10^{-3}$	35066
LaF ₃	~ 350[55, 53]	6,6.108	5,6·10 ⁻³	5896
	~ 305[65]	3,966·10 ⁹	$6,45\cdot10^{-3}$	9106
Y ₂ O ₃	430-550[55]	$2,7 \cdot 10^8$	3,8·10 ⁻³	56956(для 550) — 83814
	~ 600[65]	1,204·108	$3,53 \cdot 10^{-3}$	(для 430)
				43612
YAlO ₃	550-600[69]	5·10 ¹⁰	4,6·10 ⁻³	1,54·10 ⁶ (для 600) -
	~ 600[65]	$6,425\cdot10^9$	$4,69 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^6$ (для 550)
				161495
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	~ 700[70]	$9,7 \cdot 10^7$	3,1·10 ⁻³	85902
	~ 700[65]	$2,235\cdot10^{8}$	$3,5\cdot 10^{-3}$	78879
TeO ₂	~ 800	-	-	106
GeO ₂	~ 900	-	-	5·10 ⁶
SiO ₂	~ 1000	-	-	2·10 ⁷
P ₂ O ₅	~ 1100	-	-	108
B ₂ O ₃	~ 1350	-	-	4.108

Используя данные из таблицы 4.1, с помощью балансной модели была построена зависимость относительной населенности состояний 5F_5 и 5S_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/см 2 (рис. 4.2).

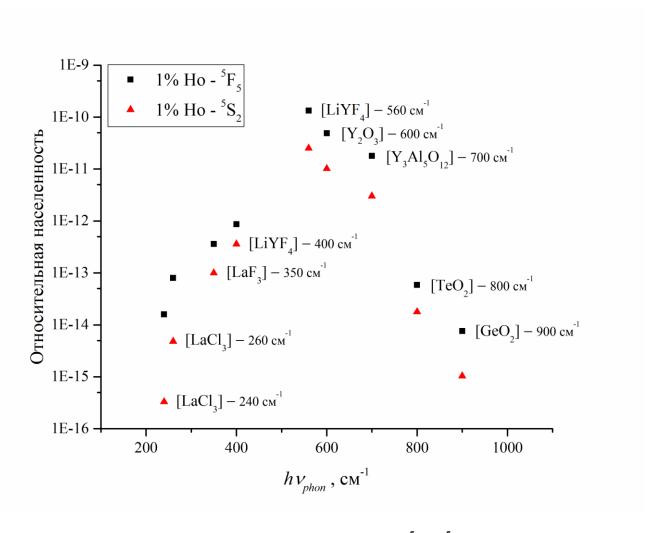


Рисунок 4.2 — Зависимость населенности состояний 5F_5 и 5S_2 от энергии фононов для различных матриц с $1\% Ho^{3+}$.

Анализ результатов моделирования позволяет сделать вывод, что наиболее эффективное ап-конверсионное преобразование происходит в матрицах с энергией фононов около $hv_{phon} = 400$ - 700 cm^{-1} . Населённость состояний 5F_5 и 5S_2 в матрицах с высокой энергией фононов ($hv_{phon} > 800 \text{ cm}^{-1}$), таких как TeO_2 , GeO_2 , SiO_2 , P_2O_5 , существенно снижается с увеличением hv_{phon} из-за высокой вероятности безызлучательной релаксации. Снижение населенности состояний 5F_5 и 5S_2 в матрицах с низкой энергией фононов связано с уменьшением вероятности процессов межионного переноса, участвующих в заселении уровней.

Согласно [38] квантовый выход ап-конверсионной люминесценции может быть вычислен с помощью выражения:

$$\eta = \frac{A_{ij} \cdot N_i}{W_{las} \cdot (N_0 - \sum_i N_i)} \tag{4.6}$$

где A_{ij} — это вероятность спонтанного излучения на переходе і \rightarrow ј, N_i — концентрация ионов на уровне, который отвечает за ап-конверсионную люминесценцию, выражение $(N_0 - \sum_i N_i)$ — концентрация ионов в основном состоянии с учетом его опустошения ИК-излучением, а W_{las} — вероятность резонансного поглощения возбуждающего излучения. Значения концентраций ионов на уровнях могут быть найдены с помощью системы балансных уравнений. Используя результаты моделирования с помощью выражения (4.6) была построена зависимость эффективности ап-конверсионного преобразования от величины энергии фононов (рис. 4.3).

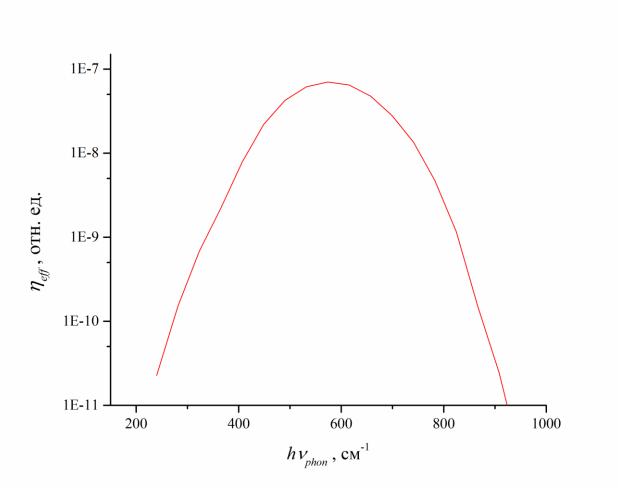


Рисунок 4.3 – Зависимость эффективности ап-конверсионного преобразования от величины энергии фононов.

4.2 Исследование влияния состава матриц на ап-конверсию ионов Ho³⁺ в образцах LiYF₄, BiF₃, BiF₃ - ZrF₄

В связи с выводами, сделанными в предыдущем пункте возникла необходимость экспериментальных исследований преобразования ИК-излучения в видимый спектр для составов разных матриц. Наши экспериментальные возможности позволили синтезировать матрицы следующих составов: BiF₃, ZrF₄-BiF₃, LiYF₄.

Висмут-содержащие системы ZrF_4 - BiF_3 - MF_2 (M = Ba, Sr, Ca) и ZrF_4 - BiF_3 -MF(M = Li, Na) в последние годы интенсивно исследуются благодаря их уникальным термодинамическим, кристаллизационным, оптическим и другим свойствам [71-75]. Устойчивость к излучению высокой мощности, хорошие прочностные свойства, спектральная прозрачность и легкость введения активных добавок, позволяет использовать такие системы, как перспективные материалы для разработки преобразователей ИК лазерного излучения в видимый спектр. Так как эффективности антистоксовой люминесценции во фтороцирконатных стеклах растет при образовании кристаллической фазы [76-78], а также с целью оптимизации состава матрицы ИК-преобразователя был предложен состав керамики ZrF₄-BiF₃, допированной фторидами гольмия. Фторид циркония позволял легировать активными элементами высокоплавкие фториды и упрочнить формирование образовавшуюся керамику. Мы полагали, что содержащей ионы РЗЭ, в расплаве стекла будет достаточно эффективным.

Керамические образцы в виде таблеток состава $[(ZrF_4)_{0,4}-(BiF_3)_{0,6}]_{100-x}$ – $(HoF_3)_x$ (x = 1,5 или 5 wt%) и $Li(Y_{0,95}Ho_{0,05})F_4$, синтезировали из соответствующих фторидов циркония и гольмия. Синтез керамики проводился в закрытом стеклянном углеродном тигле на воздухе в течение 15 минут при температуре 700° С. Из-за медленного охлаждения расплав превратился в твердую белую таблетку, легко извлекаемую из тигля.

Спектр комбинационного рассеяния нелегированной керамики $ZrF_4 - BiF_3$. (рис. 4.4) возбуждался излучением второй гармоникой ($\lambda = 532$ нм) Nd^{3+} :YAG лазера с диодной накачкой, работающего в непрерывном режиме (средняя

мощность $P=300\,$ мВт). Валентные колебания ZrF₄ могут соответствовать интенсивной полосе при $600\,$ см⁻¹ [75, 79].

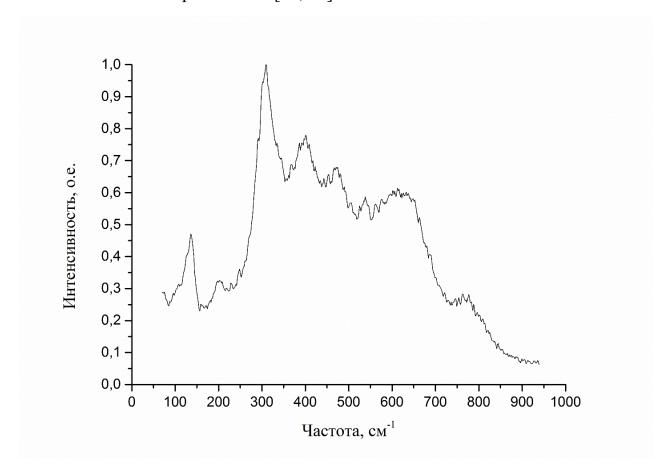


Рисунок 4.4 – Спектр комбинационного рассеяния керамики 40%ZrF₄ – 60%BiF₃.

Фазовые диаграммы образцов получались с помощью рентгенографии. Рентгенограммы снимались при комнатной температуре рентгеновским дифрактометром Shimadzu XRD 6000 с шагом сканирования 0,02 и диапазоном двойных углов 10-60.

На рисунке 4.5 представлены рентгенограммы образцов $[(ZrF_4)_{0,1} - (BiF_3)_{0,9}]_{0,99} - (HoF_3)_{0,01}$, $[(ZrF_4)_{0,4} - (BiF_3)_{0,6}]_{0,95} - (HoF_3)_{0,05}$ и $(BiF_3)_{0,95} - (HoF_3)_{0,05}$. Дифракционные пики, расположенные около 30,5, 43,6 и 51,6 градуса, могут быть отнесены к кубической фазе BiF_3 [80-82].

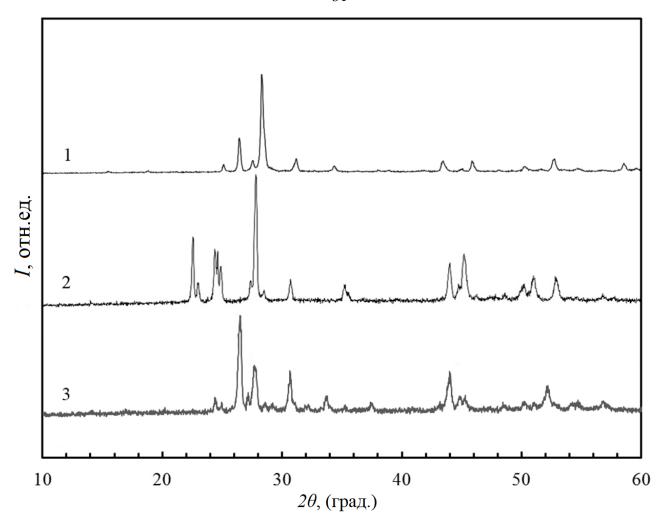


Рисунок 4.5 – Рентгенограммы керамических составов: (1) $[(ZrF_4)_{0,1}-(BiF_3)_{0,9}]_{0,99}$ – $(HoF_3)_{0,01}$, (2) $[(ZrF_4)_{0,4}-(BiF_3)_{0,6}]_{0,95}-(HoF_3)_{0,05}$ и (3) $(BiF_3)_{0,95}-(HoF_3)_{0,05}$.

Штарковская структура энергетических уровней ионов Ho^{3+} , хорошо известная для кристаллов $LiYF_4$ [83], использовалась для построения диаграммы энергетических уровней ионов Ho^{3+} в керамике $LiYF_4$.[84]. Спектр люминесценции керамики состава $LiYF_4$: Ho^{3+} в качестве сравнения использовался для получения информации о значениях волновых чисел электронных уровней ионов Ho^{3+} в синтезированных образцах керамики ZrF_4 — BiF_3 , поскольку стекло в таком составе получить не удаётся.

В спектрах люминесценции образцов ZrF_4-BiF_3 : Ho^{3+} и $LiYF_4$: Ho^{3+} при возбуждении излучением третьей гармоники Nd^{3+} :YAG лазера $\lambda\approx 354$ нм видно хорошее совпадение длинноволнового края красных полос ($\lambda\approx 657,5$ нм) перехода ${}^5F_5\to {}^5I_8$ (рис. 4.6).

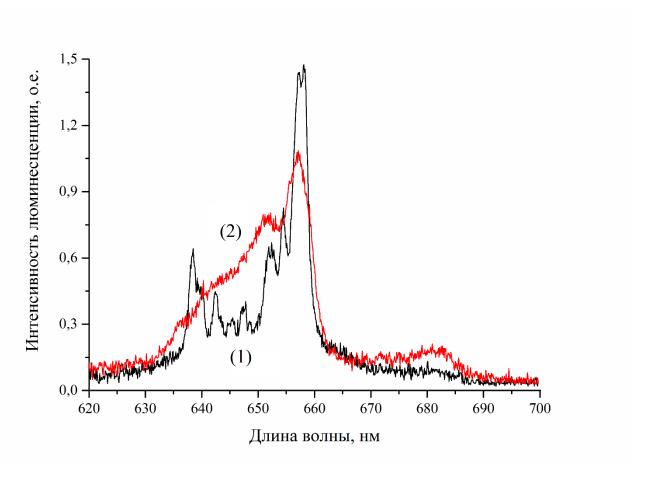


Рисунок 4.6 – Спектр люминесценции образцов Li(Y_{0,95}Ho_{0,05})F₄ (1) и[(ZrF₄)_{0,4}– (BiF₃)_{0,6}]_{0,95} – (HoF₃)_{0,05} (2) на переходе 5 F₅ \rightarrow 5 I₈. Возбуждение на длине волны $\lambda \approx 354$ нм.

Полоса люминесценции в спектральной области 750 нм, приведенная на рисунке 4.7, соответствовала двум переходам: несколько линий с малой интенсивностью принадлежат переходу ${}^5\mathrm{I}_4 \to {}^5\mathrm{I}_8$, наиболее интенсивная линия с длиной волны $\lambda \approx 750,2$ нм соответствует переходам с нижнего штарковского подуровня состояния ${}^5\mathrm{S}_2$ на самые нижние подуровни состояния ${}^5\mathrm{I}_7$.

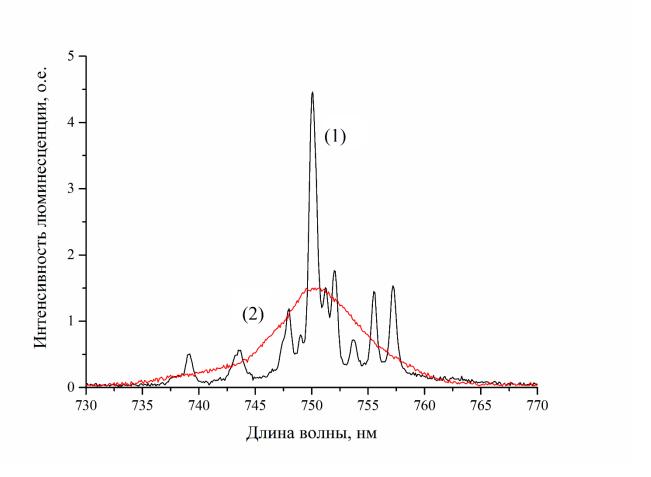


Рисунок 4.7 – Спектр люминесценции образцов LiYF₄-5%Ho³⁺ (1), 40ZrF₄ – 60BiF₃ - 5Ho³⁺ (2) на переходах ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ и ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_8$. Возбуждение на длине волны $\lambda \approx 354$ нм.

Таким образом, сравнение форм полос люминесценции образцов синтезированных керамик позволило сделать вывод об одинаковом положении нижних штарковских подуровней ионов $\mathrm{Ho^{3+}}$ в матрицах $\mathrm{ZrF_4-BiF_3:Ho^{3+}}$ и $\mathrm{LiYF_4:Ho^{3+}}$.

Для выяснения временных характеристик переходов ${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_8$ и ${}^5\mathrm{F}_5 \to {}^5\mathrm{I}_8$ были проведены измерения затухания люминесценции зелёной и красной полос при возбуждении излучением на длине волны третьей гармоники Nd^{3+} : YAG лазера: $v_{pump} = 28200~\mathrm{cm}^{-1}$, длительность импульсов генерации лазера $\Delta t \approx (10 \div 15)~\mathrm{Hc}$, энергия в импульсе $\Delta E \approx 5~\mathrm{мДж}$. Заселение верхних уровней люминесцирующих переходов ионов Ho^{3+} скорее всего осуществлялось через расположенные выше возбуждённые состояния (${}^5\mathrm{F}, {}^3\mathrm{F}, {}^5\mathrm{G}$)2 с последующей внутрицентровой релаксацией.

Кривая затухания зелёной люминесценции на длине волны $\lambda \approx 537$ нм в ZrF_4 – BiF_3 : Ho^{3+} имела ярко выраженный начальный участок с постоянной $\tau \approx 6 \cdot 10^{-6}$ с в образцах керамики с 5% весовым содержанием ионов Ho^{3+} и $\tau \approx 14 \cdot 10^{-6}$ с в образцах с 1.5% содержанием ионов Ho^{3+} (рис. 4.8).

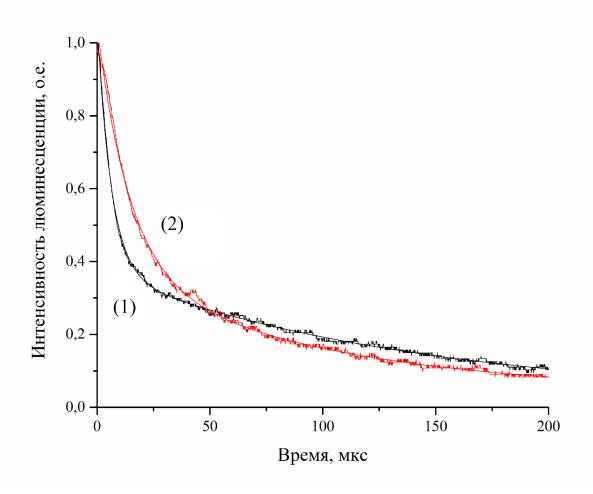


Рисунок 4.8 – Затухание люминесценции на длине волны $\lambda \approx 537$ нм в образцах [(ZrF₄)_{0,4}– (BiF₃)_{0,6}]_{0,95} – (HoF₃)_{0,05} (1) и[(ZrF₄)_{0,4}– (BiF₃)_{0,6}]_{0,985} – (HoF₃)_{0,015}(2).

Начальный участок временной зависимости затухания красной $\lambda \approx 649$ нм люминесценции в ZrF_4-BiF_3 : Ho^{3+} более пологий по сравнению с зеленым (рис. 4.9). Время затухания $\tau \approx 13\cdot 10^{-6}$ с в образцах с 5% содержанием ионов Ho^{3+} и $\tau \approx 23\cdot 10^{-6}$ с в образцах с 1,5% содержанием.

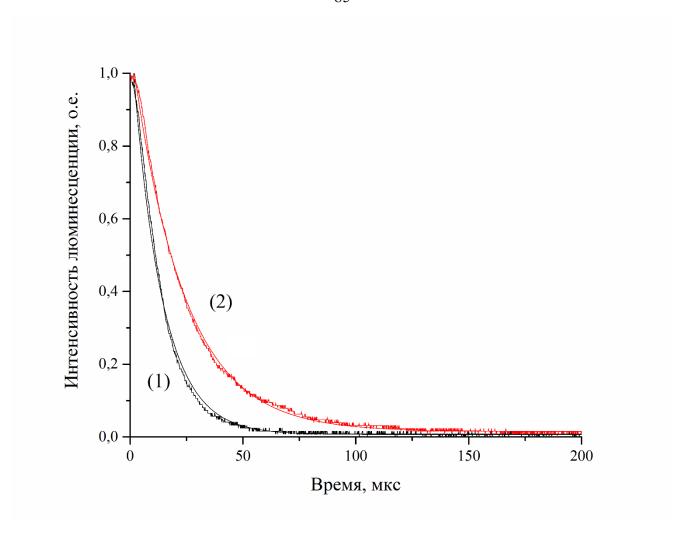


Рисунок 4.9 — Затухание люминесценции на длине волны $\lambda \approx 649$ нм в образцах [(ZrF4)0,4— (BiF3)0,6]0,95 — (HoF3)0,05 (1) и[(ZrF4)0,4— (BiF3)0,6]0,985 — (HoF3)0,015(2).

На рисунке 4.10 представлены спектры ап-конверсионной люминесценции образцов $Li(Y_{0,95}Ho_{0,05})F_4$ (1) и $[(ZrF_4)_{0,4}-(BiF_3)_{0,6}]_{0,95}-(HoF_3)_{0,05}$ (2) при непрерывном возбуждении излучением Tm^{3+} : YAP лазера на длине волны $\lambda=1940$ нм.

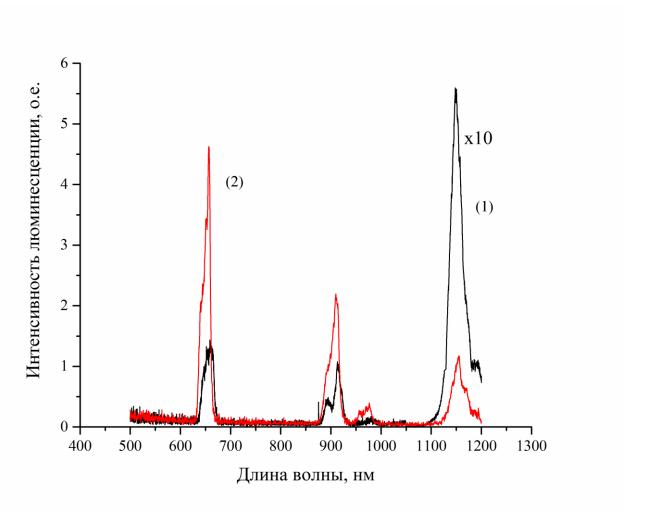


Рисунок 4.10 – Спектры ап-конверсионной люминесценции образцов Li(Y_{0,95}Ho_{0,05})F₄ (1) и[(ZrF₄)_{0,4}– (BiF₃)_{0,6}]_{0,95} – (HoF₃)_{0,05} (2). Возбуждение на длине волны λ =

В керамике $[(ZrF_4)_{0,4}-(BiF_3)_{0,6}]_{0,95}-(HoF_3)_{0,05}$ наиболее интенсивная линия излучения ($\lambda\approx650\,$ нм) на переходе $^5F_5\to^5I_8$ в три раза интенсивнее, чем соответствующая линия в образце $Li(Y_{0,95}Ho_{0,05})F_4$. Величина энергии фононов для матрицы $LiYF_4$: Ho^{3+} составляет $hv_{phon}=540\,$ см $^{-1}$, в то время как для матрицы $ZrF_4-BiF_3\,hv_{phon}=650\,$ см $^{-1}$. Из спектров ап-конверсионной люминесценции можно сделать вывод, что матрица состава $ZrF_4-BiF_3\,$ более эффективно преобразует излучение длиной волны $\lambda=1940\,$ нм в видимую спектральную область. В спектре ап-конверсионной люминесценции также наблюдались полосы, соответствующие переходам $^5I_5\to^5I_8\,$ ($\lambda\approx900\,$ нм) и $^5I_6\to^5I_8\,$ ($\lambda\approx1150\,$ нм). Зеленая полоса излучения на переходе $^5S_2\to^5I_8$, связанная с ап-конверсионным преобразованием, отсутствовала.

Величина порога визуализации при возбуждении образцов ZrF₄ - BiF₃ на длине волны $\lambda = 1940$ нм находилась в пределах I = 1.4 BT/см², что составило в два раза меньшую величину чем в образцах керамики LiYF₄. Лучевая прочность керамики ZrF_4 - BiF_3 составила величину ~ $10~Дж/cм^2$. В образцах из стекла состава ZBLAN:1% $Ho^{3+}+3$ % Yb^{3+} пороговая величина интенсивности составила величину I= 300 Вт/см². На рисунке 4.11 представлена экспериментальная зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции OT интенсивности Tm³⁺:YAP возбуждающего излучения образцов лазера ДЛЯ керамики LiYF₄:1%Ho³⁺+0,5%Yb³⁺ и стекол ZBLAN:1%Ho³⁺, ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺.

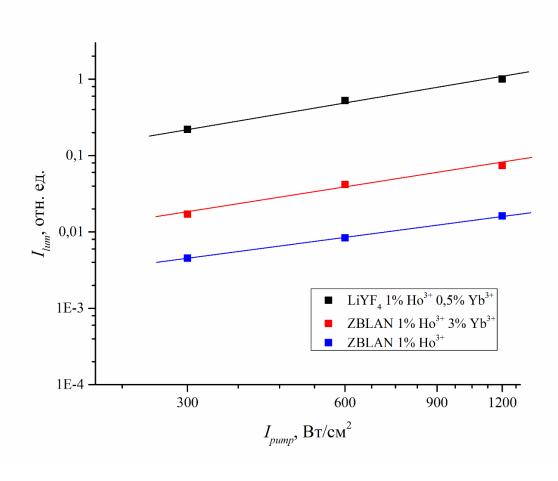


Рисунок 4.11 — Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от интенсивности накачки для образцов керамики LiYF4:1% $Ho^{3+}+0.5$ % Yb^{3+} и стекол ZBLAN:1% Ho^{3+} , ZBLAN:1% $Ho^{3+}+3$ % Yb^{3+} .

Большая чувствительность керамических образцов по сравнению со стеклянными объясняется образованием в них кристаллической нано-фазы в результате термического отжига, что часто ведет к существенному усилению

люминесценции [14, 76-78]. Так во фтороцирконатных стеклах ZBLAN может образовываться кристаллическая фаза β - BaZrF₆ [85] или BaCl₂ в стеклах ZBLAN-BaCl₂. В образцах ZBLAN-BaCl₂:Er³⁺ при образовании нанокристаллической фазы BaCl₂ было обнаружено усиление люминесценции на ионах Er³⁺ [86]. В стекле состава 50SiO_2 – 50PbF_2 – $0,05\text{Ho}_2\text{O}_3$ – $0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ в результате нагрева при температуре большей на 50°C t_g , образуется нанокристаллическая фаза β -PbF₂, легированная ионами Ho³⁺ и Yb³⁺, в результате чего интенсивность всех ап-конверсионных полос Ho³⁺ по сравнению с исходным стеклом возрастала в десятки раз [26].

4.3 Измерение коэффициента кросс-релаксации состояний 5S_2 и 5F_5 в матрицах исследуемых составов

Проведем анализ приведенных в экспериментальной части временных характеристик исследуемых составов. Быстрое затухание зелёной люминесценции (рис. 4.8) на начальном участке можно связать с кросс-релаксационным распадом уровня ${}^5\mathrm{S}_2$ [87, 88]. Из возможных каналов кросс-релаксационного распада состояния ${}^5\mathrm{S}_2$ можно выделить два, когда начальное состояние второго взаимодействующего иона является основным (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_4$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_7$) и (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_7$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_4$). В обоих случаях величина энергии отдаваемой ионом, находящимся в состоянии ${}^5\mathrm{S}_2$ несколько больше величины энергии, принимаемой другим ионом. Процесс передачи энергии почти резонансный ($\Delta E \to 0$) и имеет большую вероятность.

Уменьшение населенности состояния ${}^5\mathrm{S}_2$ иона Ho^{3+} в следствии кроссрелаксации определяется произведением коэффициента кросс-релаксации $K_{cr}(\Delta E)$ на населенности состояний ${}^5\mathrm{S}_2(N_7)$ и ${}^5\mathrm{I}_8(N_I)$ ионов Ho^{3+} , участвующих во взаимодействии:

$$\frac{dN_{7}}{dt} = -K_{cr} \left(\Delta E \right) \cdot N_{7} \cdot N_{i} \tag{4.7}$$

Таким образом, максимальное значение кросс-релаксационного распада наблюдается в резонансном случае ($\Delta E \rightarrow 0$) и в случае, когда второй взаимодействующий ион находится в основном состоянии, которое имеет самую

высокую населенность. Оба условия хорошо выполняются для процессов (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_4$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_7$) и (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_7$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_4$) при комнатной температуре T=300 К. Если $\Delta E \neq 0$, то коэффициент кросс-релаксации уменьшается в соответствии с выражениями (4.3) и (4.4). К примеру кросс-релаксационный распад состояния ${}^5\mathrm{S}_2$ на переходах (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_6$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_6$) происходит с $\Delta E \approx 10^3$ см⁻¹, что уменьшает коэффициент кросс-релаксации примерно на два порядка, по сравнению с резонансным случаем. Также, если мы рассмотрим два кросс-релаксационных процесса, один из которых $P_1(\Delta E > 0)$ происходит с избытком энергии, а другой $P_2(\Delta E < 0)$ с недостатком энергии, то вероятность второго процесса при одинаковом значении $|\Delta E|$ будет меньше:

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{\overline{n}+1}{\overline{n}}\right)^{\overline{N}} \tag{4.8}$$

Согласно [38, 52] коэффициент переноса (он же коэффициент кросс-релаксации) может быть вычислен с помощью выражения:

$$P(0) = K_{cr} = \lambda_A^3 \cdot \lambda_D^3 \cdot A_A \cdot A_D \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}, \tag{4.9}$$

где λ_A , λ_D , — длины волн переходов акцептора и донора, выраженные в мкм, а A_A и A_D — вероятности их спонтанного излучения соответственно. Для переходов (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_4$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_7$), например в матрице ZBLAN:Но ${}^{3+}$, $\lambda_A = 1,94$ мкм, $\lambda_D = 1,95$ мкм, а вероятности спонтанных переходов имеют величины $A_A = 76$ с ${}^{-1}$, $A_D = 41$ с ${}^{-1}$, таким образом коэффициент кросс-релаксации для данного взаимодействия составляет величину $K_{cr} = 1,6\cdot 10^{-16}$ см 3 с ${}^{-1}$. Для переходов (${}^5\mathrm{S}_2 \to {}^5\mathrm{I}_7$) - (${}^5\mathrm{I}_8 \to {}^5\mathrm{I}_4$) — $\lambda_A = 0,751$ мкм, $\lambda_D = 0,752$ мкм, вероятности спонтанных переходов имеют величины $A_A = 8$ с ${}^{-1}$, $A_D = 880$ с ${}^{-1}$, а коэффициент кросс-релаксации составляет величину $K_{cr} = 0.012\cdot 10^{-16}$ см 3 с ${}^{-1}$.

Суммарный коэффициент кросс-релаксации для конкретного состояния можно экспериментально вычислять с помощью временных характеристик затухания полос люминесценции. Скорость τ_1^{-1} затухания люминесценции на начальном участке определяется суммарным вкладом излучательной релаксации τ_{rad}^{-1} , внутрицентровым безызлучательным распадом τ_{nonrad}^{-1} и кросс-релаксационных

переходов τ_{σ}^{-1} [51]. На пологом участке временной зависимости затухания

величину скорости затухания τ_{2}^{-1} роль межионного люминесценции взаимодействия увеличения снижается, вследствие расстояния межлу взаимодействующими ионами. Поэтому вероятность кросс-релаксации τ_{σ}^{-1} можно найти согласно выражению $au_{cr}^{-1} = au_1^{-1} - au_2^{-1}$. Откуда коэффициент кросс-релаксации равен $K_{cr} \approx \frac{\tau_{cr}^{-1}}{N_{\odot}}$, где N_0 - концентрация ионов гольмия. Из временной зависимости затухания зелёной люминесценции (рис. 4.8) образца состава ZrF_4 - BiF_3 : Ho^{3+} был найден коэффициент кросс-релаксации, имеющий величину $K_{cr} \approx 1 \cdot 10^{-16} {\rm cm}^3 {\rm c}^{-1}$. Более сложная форма кривой затухания люминесценции может вызывать затруднения в аппроксимации конкретной функции, что будет снижать точность измерение коэффициента.

Коэффициент кросс-релаксации для выбранной матрицы также может быть определен с помощью временных характеристик затухания люминесценции при разных концентрациях активных ионов РЗЭ. Скорость затухания люминесценции, как уже было описано выше может быть представлена в виде суммы вероятностей участвующих в распаде процессов:

$$\tau_1^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{nonrad}^{-1} + \tau_{cr}^{-1}, \tag{5.1}$$

В силу того, что слагаемые τ_{rad}^{-1} и τ_{nonrad}^{-1} определяются выбором матрицы и не зависят от концентрации ионов, коэффициент кросс-релаксации может быть найдем путем решения системы для двух образцов матрицы с различными концентрациями активных ионов:

$$\begin{cases} \tau_{1\%}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{nonrad}^{-1} + K_{cr} \cdot N_{1\%} \\ \tau_{5\%}^{-1} = \tau_{rad}^{-1} + \tau_{nonrad}^{-1} + K_{cr} \cdot N_{5\%} \end{cases}$$
(5.2)

откуда

$$K_{cr} = \frac{\tau_{1\%}^{-1} - \tau_{5\%}^{-1}}{(N_{1\%} - N_{5\%})}$$
 (5.3)

В таблице 4.2 приведены временные характеристики затухания люминесценции образцов BiF_3 , $LiYF_4$ и ZrF_4 - BiF_3 , полученные из аппроксимации экспериментальных кривых.

Таблица 4.2

№ образца	Аппроксимирующая функция	Время
		затухания, мкс
ВіГ1%_537 нм	y=0,12+0,85*exp(-x/72,2)	t = 72,2
ВіГ1%_649 нм	y=0.06+0.93*exp(-x/42.7)	t = 42,7
ВіГ5%_537 нм	y=0.03+0.76*exp(-x/21.9)	t = 21,9
ВіГ5%_649 нм	y=0.01+1.04*exp(-x/17.5)	<i>t</i> = 17,5
ZrF ₄ -BiF ₃ 5%_537 нм	y=0.69*exp(-x/6.1)+0.35*exp(-x/138)	$t_1 = 6,1$
		$t_2 = 138$
ZrF ₄ -ВiF ₃ 5%_649 нм	y=1,12*exp(-x/12,9)	t = 12,9
ZrF4-ВiF ₃ 1,5%_537 нм	$y=0.66*\exp(-x/14.2)+0.34*\exp(-x/95.2)$	$t_1 = 14,2$
		$t_2 = 95,2$
ZrF ₄ -ВiF ₃ 1,5%_649 нм	$y=1,07*\exp(-x/22,8)$	t = 22,8
LiYF1%_537 нм	y=0.04+0.97*exp(-x/30)	t = 30
LiYF1%_649 нм	$y=0.04+0.9*\exp(-x/29.8)$	t = 29,8
LiYF5%_537 нм	y=0.02+0.99*exp(-x/19.5)	t = 19,5
LiYF5%_649 нм	y=0.02+0.96*exp(-x/12.5)	t = 12,5

Коэффициент кросс-релаксации состояния 5S_2 иона Ho^{3+} для матрицы $LiYF_4$ таким образом составил $K_{cr}\approx 2,2\cdot 10^{-17} {\rm cm}^3 {\rm c}^{-1}$. Для матрицы $BiF_3-K_{cr}\approx 4\cdot 10^{-17} {\rm cm}^3 {\rm c}^{-1}$. Коэффициент кросс-релаксации состояния 5F_5 иона Ho^{3+} для матрицы $LiYF_4$ составил $K_{cr}\approx 5,8\cdot 10^{-17} {\rm cm}^3 {\rm c}^{-1}$. Для матрицы $BiF_3-K_{cr}\approx 4,2\cdot 10^{-17} {\rm cm}^3 {\rm c}^{-1}$. Кросс-релаксационный распад состояния 5F_5 происходит в результате взаимодействия ионов, находящихся в возбуждённых состояниях, населённость которых на несколько порядков величины меньше основного — соответствующие переходы: $({}^5F_5 \to {}^5F_3) - ({}^5I_7 \to {}^5I_8); ({}^5F_5 \to {}^5I_7) - ({}^5F_5 \to {}^5G_4); ({}^5F_5 \to {}^5I_6) - ({}^5F_5 \to {}^5G_6)$. Вследствие этого кросс-релаксационный распад оказывает меньшее влияние на населённость уровня 5F_5 , чем на населённость уровня 5S_2 . Вычисленные коэффициенты находятся в пределах одного порядка с коэффициентом переноса вычисленным с

помощью выражения (4.9). 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.

Таким образом, проведённые исследования показали, что использование фтороцирконатной керамики ZrF_4 - BiF_3 позволяет получить большую эффективность преобразования излучения Tm^{3+} : YAP лазера в красную полосу люминесценции, чем в матрице $LiYF_4$ и стеклах ZBLAN. Экспериментально было выяснено, что постоянные времени затухания люминесценции на переходах, соответствующих длинам волн $\lambda \approx 537$ и 649 нм уменьшаются с увеличением концентрации ионов гольмия в матрице. Эмпирически найдены коэффициенты кросс-релаксации для матриц составов BiF_3 , $LiYF_4$ и ZrF_4 - BiF_3 .

4.4 Выводы

В настоящей главе описаны результаты исследования влияния состава матрицы на явление ап-конверсии. На основании результатов моделирования было выявлено, что наиболее эффективное ап-конверсионное преобразование в ионах ${\rm Ho^{3+}}$ происходит в матрицах с энергией фононов около $hv_{phon}=400$ - $700~{\rm cm^{-1}}$. Населённость состояний ${}^5{\rm F}_5$ и ${}^5{\rm S}_2$ в матрицах с энергией фононов > $800~{\rm cm^{-1}}$ снижается из-за высокой вероятности процессов безызлучательной релаксации. Снижение населенности состояний ${}^5{\rm F}_5$ и ${}^5{\rm S}_2$ в матрицах с низкой энергией фононов связано с уменьшением вероятности процессов межионного переноса, участвующих в заселении уровней.

Основная работа в данной главе была посвящена исследованию ап-конверсии в синтезированных образцах керамики LiYF₄, BiF₃ и ZrF₄-BiF₃. Были получены спектры люминесценции образцов ZrF₄ - BiF₃:Ho³⁺ и LiYF₄:Ho³⁺ при возбуждении излучением третьей гармоники Nd³⁺:YAG лазера на длине волны $\lambda \approx 354$ нм и спектры ап-конверсии при возбуждении излучением Tm³⁺:YAP лазера на длине волны $\lambda = 1940$ нм, проведены измерения затухания люминесценции зелёной и

красной полос в матрицах составов LiYF₄, BiF₃ и ZrF₄-BiF₃ при разной величине концентрации ионов Ho³⁺. Из полученных экспериментальных зависимостей найдены коэффициенты кросс-релаксации для матриц синтезированных составов BiF₃, LiYF₄ и ZrF₄ - BiF₃. Коэффициент кросс-релаксации состояния 5 S₂ составил величину $K_{cr} \approx 2,2 \cdot 10^{-17} \text{cm}^3 \text{ c}^{-1}$ для матрицы LiYF₄ и $K_{cr} \approx 4 \cdot 10^{-17} \text{cm}^3 \text{ c}^{-1}$ для матрицы BiF₃. 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.

Проведённые исследования показали, что использование фтороцирконатной керамики ZrF_4 - BiF_3 позволяет получить большую эффективность преобразования излучения Tm^{3+} :YAP лазера в красную полосу люминесценции, чем в матрице $LiYF_4$ и стеклах ZBLAN. Величина порога визуализации при возбуждении образцов ZrF_4 - BiF_3 на длине волны $\lambda = 1940$ нм находилась в пределах I = 1,4 Bt/cm^2 , что составило в два раза меньшую величину чем в образцах керамики $LiYF_4$ и на два с половиной порядка меньшую величину по сравнению с образцами стекла состава $ZBLAN:1\%Ho^{3+}+3\%Yb^{3+}$. Лучевая прочность керамики ZrF_4 - BiF_3 составила величину ~ 10 Дж/см 2 .

ГЛАВА 5. Измерение пространственных характеристик лазерного излучения Tm³⁺:YAP – лазера на длине волны 1940 нм в стекле ZBLAN:Ho³⁺ с применением ПЗС-камеры

5.1 Введение

В экспериментах, связанных с лазерным излучением часто возникает задача определения пространственных характеристик лазерного пучка. Распределение интенсивности в поперечном сечении, перетяжка и расходимость пучка являются важными параметрами лазерной системы и имеют ряд требований и ограничений к способам их регистрации.

В лазерных системах зачастую необходимо формировать лазерный пучок с помощью линз и других оптических элементов [89-92]. В идеальном случае поперечный профиль распределения интенсивности лазерного излучения может быть аппроксимирован гауссовым пучком TEM_{00} моды. Параметр M^2 , также называемый параметром распространения пучка, в соответствии со стандартом ГОСТ Р ИСО 11146-1-2008, определяет насколько близко значение параметра пучка к дифракционному пределу гауссового пучка и используется при проведении сопоставительного анализа различных лазеров [93-96]. Его значение находится путем деления параметра ВРР (параметр качества пучка) на дифракционный предел $4\lambda/\pi$. Параметр ВРР определяется как произведение диаметра пучка в перетяжке на полный угол расходимости излучения.

В последние годы широко исследовались различные методы тестирования качества лазерного пучка [97-101]. Для регистрации профиля пучка или измерения M^2 в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазонах наиболее распространены камеры с матрицей ПЗС [102]. Матрицы ПЗС используются благодаря высокому пространственному разрешению, простоте эксплуатации и низкой стоимости.

Сегодня находят широкое применение источники лазерного излучения, работающие в диапазоне длин волн 1,9-2,1 мкм, совпадающем с колебательновращательными спектрами поглощения молекулярных газов, (например,

твердотельные лазеры на ионах Tm^{3+} и Ho^{3+}), которые можно использовать в системах контроля загрязнения окружающей среды, лидарах, диагностической медицины и хирургии [6-9]. Диапазон спектральной чувствительности матрицы ПЗС не позволяет проводить измерения в спектральной области с длинами волн $\lambda > 1$ мкм. Поэтому для регистрации пространственных характеристик радиальносимметричных лазерных пучков среднего ИК диапазона спектра используется метод движущейся границы среза или движущейся щели, или метод меняющейся апертуры с использованием калориметрического измерителя мощности [ГОСТ Р ИСО 11146-1-2008]. Для анализа двухмерного профиля лазерных пучков применяются пироэлектрические камеры, такие как Ophir Pirocam III [103,104]. Первый метод не подходит для измерения профиля многомодовых пучков. К недостаткам пироэлектрической камеры можно отнести большой размер пикселей, примерно на порядок величины превышающий размер пикселей матрицы ПЗС, меньшую чувствительность порядка 2,2 мВт/см², а также значительно большую стоимость.

В этой главе предлагается метод измерения распределения интенсивности в поперечном сечении пучка излучения Tm^{3+} : YAP лазера с длиной волны $\lambda=1940$ нм посредством преобразования ИК излучения в видимый диапазон спектра в стекле ZBLAN: Но³⁺ и регистрацией преобразованного излучения с помощью камеры Pulnix TM-7CN. Перспектива использования более доступных ПЗС камер, для регистрации параметров лазерных пучков среднего ИК излучения делает данный метод коммерчески более выгодным решением.

5.2 Измерение пространственных характеристик лазерного излучения

Для проведения эксперимента использовалась камера Pulnix TM-7CN, регистрирующая излучение в спектральном диапазоне 0,4 - 1 мкм, с разрешением сенсора 768×494 пикселов 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. Особенностью камеры является наличие механического переключателя, позволяющего отключать автоматическую регулировку усиления аналогового сигнала. Таким образом, камера неконтролируемо не вмешивается в процесс регистрации излучения и не «вытягивает» слабоосвещенный фон, размывая пучок. Это повышает точность интерпретации размеров пучка. Выходной сигнал камеры – аналоговый в соответствии со стандартом RS-170. Поэтому для оцифровки изображения использовалась PCI плата – Frame Grabber NIPCI-1409, имеющая 10-битный АЦП и позволяющая программно управлять усилением камеры. 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. Также возможно сохранение фоновой засветки в отсутствии лазерного излучения для последующего её вычитания из обрабатываемого изображения.

Для измерения пространственных характеристик лазерного излучения длиной волны 1940 нм с помощью ПЗС-камеры, было предложено использовать образец стекла ZBLAN: $\mathrm{Ho^{3+}}$ в качестве элемента, преобразующего излучение в области $\Delta\lambda \approx 1870\text{-}2150$ нм в спектральную область чувствительности камеры. Экспериментальная схема измерительной установки изображена на рисунке 5.1.

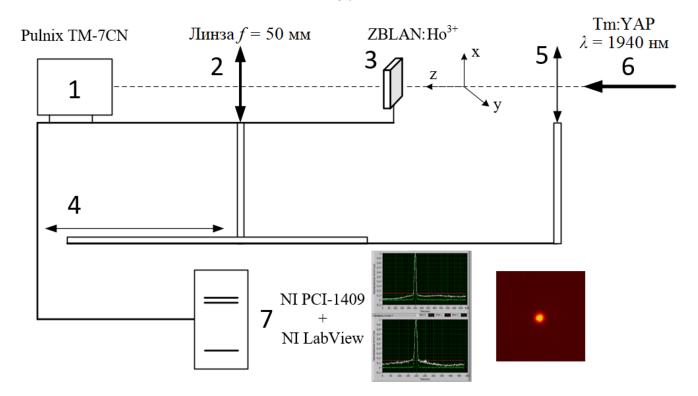


Рисунок 5.1 — Схема измерительной установки, $1 - \Pi 3C$ камера, 2 - собирающая линза f = 50 мм, 3 - образец ZBLAN:Ho³⁺, 4 - перемещающийся штатив, 5 - собирающая линза f = 180 мм, 6 - излучение Tm³⁺:YAP лазера ($\lambda = 1940$ нм), 7 - программный пакет.

В качестве источника излучения использовался Tm^{3+} :YAP лазер (6) с диодной накачкой, работающий на длине волны $\lambda=1940$ нм в стационарном режиме генерации с выходной мощностью до 4 Вт. С помощью собирающей линзы (5) с фокусным расстоянием 180 мм пучок излучения фокусировался в плоскопараллельную пластинку квадратной формы (размером 15×15 мм) с полированными рабочими поверхностями толщиной 2 мм, изготовленную из фторцирконатного стекла ZBLAN (3), содержащего один массовый процент ионов Ho^{3+} . Стекло ZBLAN характеризуется высокой оптической однородностью. Пластинка располагалась перпендикулярно направлению лазерного пучка. Среднее значение интенсивности света, падающего на матрицу ПЗС, составило 5 мВт/см². Вследствие явления ап-конверсии лазерное излучение с длинной волны $\lambda=1940$ нм в пластинке ZBLAN: Ho^{3+} преобразовывалось в излучение видимого диапазона спектра, соответствующего области спектральной чувствительности матрицы ПЗС (рис. 5.2).

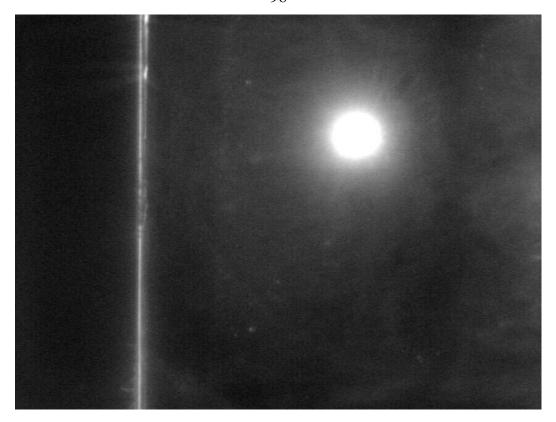


Рисунок 5.2. – Изображение пучка Tm³⁺:YAP лазера в стекле ZBLAN:Ho³⁺ полученное с помощью ПЗС камеры Pulnix TM-7CN.

Образец ZBLAN:Но³⁺ и камера крепились на перемещающемся вдоль продольной координаты z штативе. С помощью собирающей линзы (2) с фокусным расстоянием 50 мм выполнялся перенос изображения пучка в образце на матрицу ПЗС (1). Изображение переносится объективом на матрицу ПЗС либо в масштабе 1:1, либо с увеличением (что может обеспечить измерение распределения интенсивности в поперечном сечении лазерного пучка с большим разрешением). После того, как излучение попадало на матрицу камеры, на экране компьютера (7) формировалось изображение, представленное на рисунке 5.3, которое представляет собой распределение интенсивности в двух перпендикулярных друг другу сечениях x и y, проходящих через точку с максимальной интенсивностью света (зеленая кривая) и распределение интенсивности, усредненное по всей площади сенсора (белая кривая). Вычисление поперечных размеров пучка выполнялось в этих сечениях по уровню $1/e^2$ от максимального значения интенсивности. Перемещением штатива с камерой и линзой вдоль оси z проводилось измерение

распределения $I_2(x, y)$, соответствующее поперечному распределению интенсивности лазерного пучка в различных сечениях.

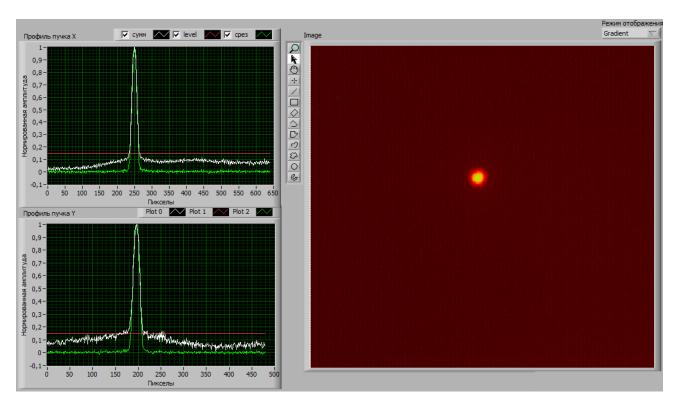


Рисунок 5.3 – Изображение профиля пучка Tm³⁺:YAP лазера в стекле ZBLAN:Ho³⁺ в программном пакете, созданном в среде LabVIEW.

В качестве опорных, проверочных значений параметров лазерного излучения была измерена перетяжка лазерного пучка методом сканирующего ножа (или метод движущихся границ). Сканирующий нож использовался, чтобы обрезать пучок перед фиксированным приемником, который измеряет прошедшую мощность. Ширина пучка измерялась по двум положениям границы среза, которые определялись 84 и 16% прохождением мощности. На рисунке 5.4 представлены измеренные значения поперечного сечения лазерного пучка в зависимости от продольной координаты.

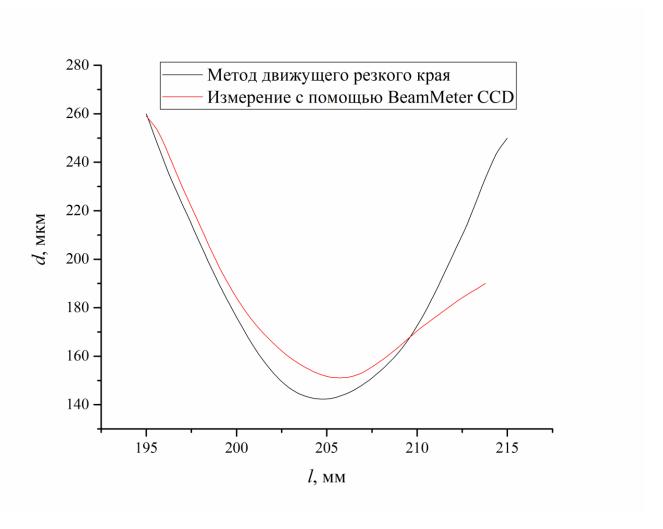


Рисунок 5.4 – Зависимость диаметра пучка Tm³⁺: YAP лазера от продольной координаты, 1 – ПЗС камера, 2 – метод ножа.

По горизонтальной оси отложено расстояние l в мм от образца ZBLAN:Но³⁺ до фокусирующей линзы, по вертикальной — диаметр пучка d в мкм. Линия (1) соответствует измерениям, полученным с помощью камеры ПЗС с визуализацией лазерного излучения в ZBLAN:Но³⁺, (2) — измерениям ножевым методом. Из сравнения результатов измерений, проведенных двумя методами, видно, что они совпадают с хорошей степенью точности.

Коэффициент M^2 вычисляется согласно выражению:

$$M^2 = \frac{\rho_{mn} \cdot \theta_{mn}}{\rho_{00} \cdot \theta_{00}}, \tag{5.1}$$

где ρ_{mn} и θ_{mn} - радиус перетяжки лазерного пучка и его угловая расходимость, а ρ_{00} и θ_{00} - радиус перетяжки и угловая расходимость гауссова пучка TEM_{00} моды соответственно. Перетяжка пучка в обоих случаях составила примерно 145 мкм на

расстоянии 205 мм от фокусирующей линзы. Коэффициент M^2 составил 1,2. Дополнительное легирование стекла ZBLAN ионами Yb^{3+} , а также нанесение на внутреннюю поверхность стекла отражающего селективного покрытия для $\lambda = 1940$ нм обеспечит больший выход сигнала люминесценции.

В качестве альтернативного способа измерения пространственных параметров пучка также может быть предложена измерительная схема, позволяющая в качестве преобразующего фильтра использовать непрозрачную керамику LiYF_4 : Ho^{3+} (рис. 5.5).

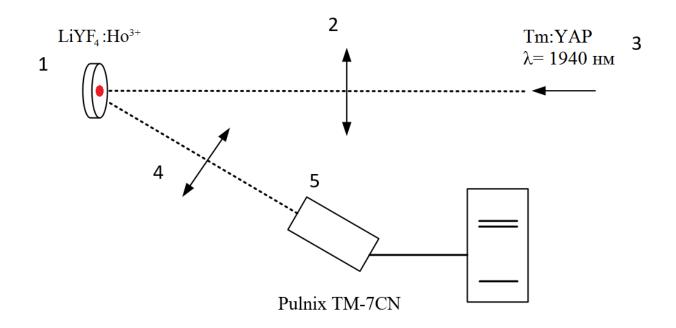


Рисунок 5.5 — Схема угловой измерительной установки, 1 — образец керамики LiYF4:Ho³⁺, 2 — собирающая линза с фокусным расстоянием 180 мм, 3 - излучение Tm³⁺:YAP - лазера (λ = 1940 нм), 4 - собирающая линза с фокусным расстоянием 50 мм, 5 — камера , 6 — программный пакет.

Излучение Tm^{3+} : YAP лазера (3) в этом случае фокусируется собирающей линзой (2) в таблетку керамики $LiYF_4$: $1\%Ho^{3+}$ (1). Таблетка располагается перпендикулярно направлению лазерного пучка и под небольшим углом θ к продольной оси камеры. С помощью собирающей линзы с фокусным расстоянием 50 мм изображение пучка в керамике $LiYF_4$: $1\%Ho^{3+}$ переносится на матрицу ПЗС с соответствующим делением значений поперечной координаты на $cos(\theta)$. Перенос изображения также может осуществляться как в масштабе 1:1, так и с увеличением.

На рисунке 5.6 и 5.7 представлены изображения профиля интенсивности пучка Tm^{3+} : YAP лазера диаметром d=1,6 мм, полученные с помощью визуализации в керамике LiYF₄:1%Ho³⁺ в масштабе 1:1 и 1:3 соответственно.

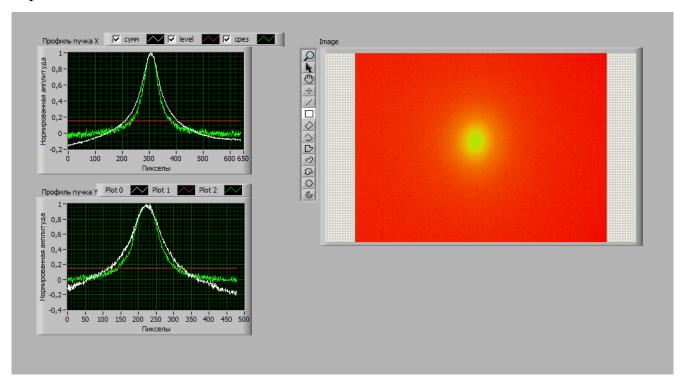


Рисунок 5.6 – Изображение профиля пучка Tm³⁺:YAP лазера в керамике LiYF₄:Ho³⁺ в масштабе 1:1.

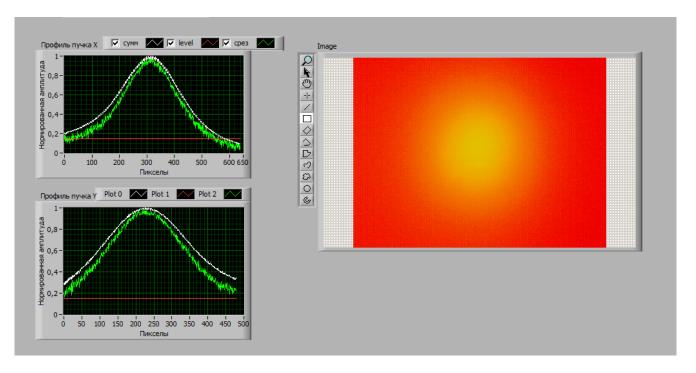


Рисунок 5.7 – Изображение профиля пучка Tm³⁺:YAP лазера в керамике LiYF₄:Ho³⁺ в масштабе 1:3.

На рисунке 5.8 представлено изображение профиля интенсивности двух пучков Tm^{3+} : YAP лазера одинаковой мощности в керамике $LiYF_4$: $1\%Ho^{3+}$ находящихся на расстоянии 0,7 мм друг от друга.

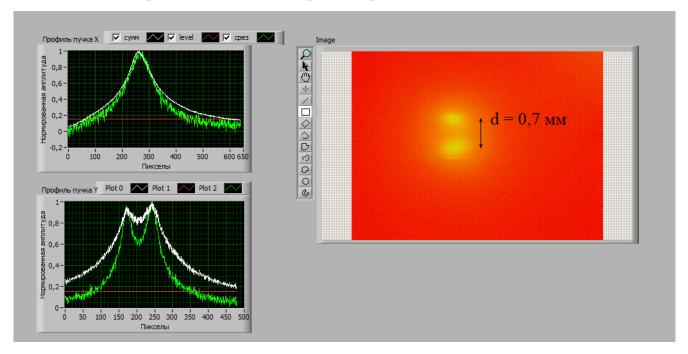


Рисунок 5.8 – Изображение профиля интенсивности двух пучков Tm³⁺: YAP лазера в керамике LiYF₄: Ho³⁺.

В отличие от кристаллофосфоров, визуализаторы, работающие на явлении ап-конверсии не обладают эффектом размытия вторичного излучения и позволяют качественно оценить форму пучка.

Теоретическая оценка мощности люминесценции для матрицы ZBLAN при 1 BT/cM^2 возбуждении c интенсивностью составила величину $P_{ij} = hv_{ij} \cdot N_i \cdot V \cdot A_{ij} = 6,7 \cdot 10^{-13} \, \mathrm{BT}$. Чувствительность человеческого глаза в условиях умеренного дневного освещения составляет 10-6 Кд/м2, что соответствует интенсивности $I \approx 1,5 \cdot 10^{-13} \; \mathrm{Br/cm^2}$ или мощности $P \approx 1,5 \cdot 10^{-15} \; \mathrm{Br}$ при диаметре пятна d = 1 мм. Чувствительность фотоприемников, люминесцентного использующих в качестве чувствительного элемента кремниевые матрицы начинается как правило от ~ 1 нВт. Наименьшая величина пороговой интенсивности в образцах с двухкомпонентным легированием керамики ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ составила I = 2 Вт/см², что в два раза меньше чем в образцах с однокомпонентным легированием ZBLAN:1%Ho³⁺. В образцах из стекла состава ZBLAN:1%Ho³⁺+3%Yb³⁺ пороговая величина интенсивности составила $I=300~\mathrm{Bt/cm^2}.$

5.3 Выводы

В настоящей главе был реализован метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в стекле ZBLAN: $\mathrm{Ho^{3+}}$ с последующей регистрацией преобразованного излучения камерой ПЗС. Метод позволяет проводить измерения профиля интенсивности лазерного пучка и рассчитывать его оптические параметры. С помощью ПЗС-камеры и созданного программного пакета было получено распределение интенсивности ап-конверсионной люминесценции в образце стекла ZBLAN: $\mathrm{Ho^{3+}}$ при возбуждении излучением $\mathrm{Tm:YAP}$ лазера на длине волны $\lambda = 1940$ нм.

Продемонстрированно, что измеренные данным методом параметры пучка совпадают с параметрами, полученными при измерении характеристик лазерного излучения ножевым методом. Предложена альтернативная схема измерительной установки для использования в качестве преобразующего фильтра непрозрачную керамику LiYF₄:Но³⁺. Получены распределения профиля интенсивности лазерного пучка в масштабе 1:1 и 1:3, а также профиль интенсивности двух пучков одновременно.

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.

Основные результаты

Диссертационная работа посвящена исследованию явления ап-конверсии в ионах Но³⁺ 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 межионного переноса, отвечающих за апконверсионную люминесценцию в видимой области спектра. Результаты моделирования балансной модели показали, что при возбуждении на длине волны $\lambda=1940$ нм процессы межионного переноса играют ключевую роль в заселении состояния 5F_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 5F_5 , что определяет преобладание межионного механизма заселения уровня, и его отсутствие на уровнях 5S_2 , 5I_8 , где заселение осуществляется посредством резонансного поглощения возбуждающего излучения.
- 2. Исследовано влияние дополнительного легирования стекла ZBLAN ионами Yb³⁺ на преобразование ИК-излучения в видимую область спектра. Из экспериментальных результатов и проведенных с помощью моделирования расчетов показано, что дополнительное легирование ионами Yb³⁺ приводит к перераспределению населённостей энергетических уровней Ho³⁺, которое сопровождается ростом интенсивности зелёной ап-конверсионной люминесценции и увеличением эффективности ап-конверсии в целом. Выявлены основные механизмы заселения возбужденного состояния ${}^2F_{5/2}$ иона Yb³⁺ основным каналом заселения является перенос энергии от ионов Ho³⁺ с уровня 5I_5 на возбуждённое состояния иона иттербия (${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$) (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$). Показано, что при возбуждении излучением на длине волны $\lambda = 1940$ нм функции донора и акцептора между ионами Ho³⁺ и Yb³⁺ поочередно изменяются, а основным процессом заселения состояния ${}^5F_4, {}^5S_2$ ионов Ho³⁺ при дополнительном легировании становится

суммирование энергий ионов Yb^{3+} (уровень ${}^2F_{5/2}$) и ионов Ho^{3+} (уровень 5I_6) на переходах (${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$) - (${}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4$).

- 3. Исследовано влияние состава матрицы на явление ап-конверсии. На основании результатов исследования был синтезирован высокоэффективный визуализатор на основе матрицы ZrF₄-BiF₃. Проведённые исследования показали, что использование фтороцирконатной керамики ZrF₄ - BiF₃ позволяет получить большую эффективность преобразования излучения Tm³⁺:YAP лазера в видимую спектральную область. Величина порога визуализации при возбуждении образцов ZrF_4 - BiF_3 на длине волны $\lambda = 1940$ нм находилась в пределах I = 1.4 Bt/cm^2 , лучевая прочность составила величину ~ 10 Дж/см². Из полученных экспериментальных зависимостей найдены коэффициенты кросс-релаксации ДЛЯ матриц синтезированных составов BiF₃, LiYF₄ и ZrF₄ - BiF₃.
- 4. Был разработан и реализован метод измерения пространственных характеристик 2-х микронного лазерного излучения посредством преобразования в видимый диапазон в стекле ZBLAN:Но³⁺ и керамике LiYF₄:Но³⁺ с последующей регистрацией преобразованного излучения камерой ПЗС. Метод позволяет проводить измерения профиля интенсивности лазерного пучка и рассчитывать его оптические параметры. Продемонстрированно, 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.

Список публикаций по теме диссертации

- А1. 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.
- А2. Сумачев, К.Э. Расчет оптических параметров лазерной системы Tm³⁺:YLF Cr²⁺:ZnSe для получения разностной частоты в нелинейном кристалле ZnGeP₂ в спектральной области 6-7 мкм / **К.Э. Сумачев**, А.П. Савикин // XXI научная конференция по радиофизике. Нижний Новгород. 2017. C.51.
- А3. 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 luminescense properties of holmium co-doped ZrF₄—BiF₃ ceramics / A.P. Savikin, **K.E. Sumachev**, S.V. Kurashkin, O.V. Krasheninnikova, A.V. Budruev, I.A. Grishin // Laser Physics Letters. 2020. Vol. 4, No. 17. P. 045701.
- А5. Сумачев, К.Э. Измерение пространственных характеристик YAP:Tm³⁺-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. C.64.
- Аб. 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:Tm³⁺-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 Yb³⁺ co-doping on visible luminescence in ZBLAN:Ho³⁺ 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'energie entre de Yb³⁺ a Tm³⁺ 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.
- Lyapin, A.A. Visualiser of two-micron laser radiation based on Ho:CaF₂ 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 Ca_{1-x} Ho_x F_{2+x} and $Sr_{0.98-x}$ $Er_{0.02}$ Ho_x $F_{2.02+x}$ 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 BiF_3 : Ho^{3+} ; Ho^{3+}/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 PbF₂-based ceramics doped with Ho³⁺ ions / A.P. Savikin [et al.] // Tech. Phys. Lett. 2016. Vol. 42. P. 1083.
- Savikin, A.P. BiF₃: Ho³⁺ 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: Ho³⁺ и ZBLAN: Ho³⁺ + Yb³⁺ / 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 Tm³⁺: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. Martyshkin, 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 внутрирезонаторного 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. Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия газов CH_4 и NH_4 с использованием импульсно-периодичесчкого $ZnSe:Cr^{2+}$ лазера / $H.\Gamma$.

- 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 vitroceramics: 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⁺ codoped 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 Y_2O_3 : Ho^{3+}/Yb^{3+} 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 Ho³⁺-doped transparent glass ceramics containing BaYbF₅ nanocrystals / S. Jiang [et al.] // Journal of Luminescence. 2014. Vol. 152. P. 195-198.
- 34. Yu, Y. Enhanced green upconversion luminescence in Ho³⁺ and Yb³⁺ codoped Y₂O₃ ceramics with Gd³⁺ ions / Y. Yu, D. Qi, H. Zhao // Journal of Luminescence. 2013. Vol. 143. P. 388-392.
- 35. Blue upconversion luminescence for Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped borosilicate glasses / Y. Yang [et al.] // J. Lumin. 2018. Vol. 195. P. 247-251.
- Vahedigharehchopogh, N. Color tunability and white light generation through upconversion energy transfer in Yb³⁺ sensitized Ho³⁺/Tm³⁺ doped tellurite glasses / N. Vahedigharehchopogh, O. Kıbrıslı, A.E. Ersundu, M. C. Ersundu // J. Non Cryst. Solids. 2019. Vol. 525. P. 119679.
- 37. Enhanced 2 μ m 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 TeO₂–BaF₂:Ho³⁺, Ho³⁺/Yb³⁺ ceramics and glass excited by 1.9-μm radiation of a Tm:LiYF₄ laser / A. P. Savikin [et al.] // Technical Physics Letters. 2017. Vol. 43. P. 652-654.
- 40. Study of Anti-Stokes Luminescence of ZBLAN:Ho³⁺ Ceramics Excited at 1908 nm / A. P. Savikin [et al.] // Opt. Spectrosc. 2018. Vol. 125. P. 468-472.
- 41. Blombergen, N. Solid state infrared quantum counters / N. Blombergen // Phys.Rev.Lett. 1959. Vol. 2. P. 84-85.
- 42. Förster, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz / T. Förster // Ann. Phys. (Germany). 1948. Vol. 2. P. 55-75.

- 43. Dexter, D.L. A theory of sensitized luminescence in solids / D.L. Dexter // J. Chem. Phys. 1953. Vol. 21. P. 836.
- 44. Axe, J.D. Flourescence and energy transfer in Y_2O_3 :Eu³⁺ / J.D. Axe, P.F. Weller. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40. P. 3066-3069.
- 45. Orbach, R. Phonon sidebands and energy transfer / R. Orbach. // Optical Properties of Ions in Crystals. New York: Interscience, 1967. 445 p.
- 46. Uitert, L.G. Energy transfer between rare-earth ions / L.G. Uitert, L.F. Johnson // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. P. 3514-3522.
- 47. Miyakawa, T. Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids / T. Miyakawa, D. Dexter // Physical Review B. 1970. Vol. 1. P. 2961.
- 48. Auzel, F. Multiphonon-assisted anti-stokes and stokes fluorescence of triply ionized rare-earth ions / F. Auzel. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 2809.
- 49. Auzel, F. Compteur quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre / F. Auzel // C. R. Acad. Sci. (Paris). 1966. Vol. 262. P. 1016–1019.
- 50. Auzel, F. Fluorescence anti-Stokes de l'Er³⁺ et du Tm³⁺ par transfert d'energie / F. Auzel, O. Deutschbein // Z. Naturforschang. 1969. Vol. 24a. P. 1562–1568.
- 51. Зверев, Г.М. Лазеры на кристаллах и их применение / Г.М. Зверев, Ю.Д. Голяев // М.: Рикел, Радио и связь, 1994.-144 с.
- 52. Агранович, В. М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин // Москва «Наука», 1978 26 с.
- 53. Weber, M.J. Probabilities for radiative and nonradiative decay of Er^{3+} in $LaF_3/M.J$. Weber // Phys. Rev. 1967. Vol. 157. P. 262–272.
- 54. Weber, M.J. Radiative and multiphonon relaxation of rare-earth ions in Y₂O₃ / M.J. Weber // Phys. Rev. 1968. Vol. 171. P. 283–291.
- 55. Riseberg, L.A. Multiphonon orbit-lattice relaxation of excited states of rare-erth ions in crystals / L.A. Risberg, H.W. Moos // Phys. Rev. 1968. Vol. 174. P. 429–438.

- 56. Riseberg, L.A. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation in LaBr3, LaCl3, and LaF3 / L.A. Riseberg, H.W. Moos // Phys. Rev. Lett. 1967. Vol. 19. P. 1423.
- 57. Weber, M.J. Selective excitation and decay of Er³⁺ fluorescence in LaF₃ / M. J. Weber // Phys. Rev. 1967. Vol. 156. P. 231–272
- Yamada, N. Phonon-Assisted Energy Transfer between Trivalent Rare Earth Ions
 / N. Yamada, S. Shionoya, T. Kushida // J. Phys. Soc. Jpn. 1972. Vol. 32, No. 6.
 P. 1577-1586.
- Wetenkamp, L. Optical properties of rare earth-doped ZBLAN glasses / L.
 Wetenkamp, G.F. West, H. Tobben // J. Non. Crystall. Solids. 1992. Vol. 140.
 P. 35-40.
- 60. Tanimura, K. Optical transitions of Ho³⁺ ions in fluorozirconate glass / K. Tanimura [et al.] // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 30. P. 2429-2437.
- 61. Piatkowski, D. Excited state absorption spectroscopy of ZBLAN:Ho³⁺ glass experiment and simulation / D. Piatkowski [et al.] // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 155201.
- 62. Chen, M. Study on fluorescence characteristics of the Ho³⁺:ZBLAN fiber under ~ 640 nm excitation / M. Chen [et al.] // Optical materials. 2019. Vol. 97. P. 109351.
- 63. Grishin, I.A. Up-conversion luminescence in Er³⁺- and Yb³⁺-doped fluorozirconate glasses / I.A. Grishin, V.A. Guryev, A.P. Savikin, N.B. Zvonkov // Optical Fiber Technology. 1995. Vol. 1. P. 331-334.
- 64. Layne, C.B. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses / C.B. Layne, W.H. Lowdermilk, M.J. Weber // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. P. 10.
- 65. Reisfeld, R. Lasers and excited states of rare earths / R. Reisfeld, C.K. Jorgensen //
 Berlin etc.: Springer, 1977 40 p.
- 66. Riseberg, L.A. Multiphonon relaxation of near-infrared excited states of LaCl₃:Dy³⁺ / L.A. Riseberg, W.B. Gandrud, H. W. Moos // Phys. Rev. 1967. Vol. 159. P. 262.
- 67. Ткачук, А.М. Спектроскопия кристаллов / А.М. Ткачук // Отв. ред. А.А. Каплянский. Л.: Наука, 1985 42 с.

- 68. Jenssen, H. Phonon-assisted laser transitions and energy transfer in rare-earth laser crystals / H. Jenssen // Technical report N. 16 Cambridge: MIT Cryst. Phys. Lab., 1971 132 p.
- 69. Weber, M.J. Multiphonon relaxation of rare-earth ions in yttrium orthoaluminate / M.J. Weber // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. P. 54.
- 70. Riseberg, L.A. Progress in optics / L.A. Riseberg, M.J. Weber // Ed. E. Wolf. Amsterdam: North-Holland. 1976. Vol. 14. P. 91.
- 71. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi⁺ and cluster Bi₅³⁺ luminescence in AlCl₃/ZnCl₂/BiCl₃ chloride glass / A.N. Romanov [et al.] // Opt express. 2012. Vol. 20. P. 7212.
- 72. Near-IR luminescence from subvalent bismuth species in fluoride glass / A.N. Romanov [et al.] // Opt. Mat. 2011. Vol. 34. P. 155.
- 73. Merkulov, E.B. Glass formation in the fluoride system ZrF₄–BiF₃–BaF₂ / E.B. Merkulov, V.K. Goncharuk, R.M. Yaroshenko // Glass Phys. Chem. 2013. Vol. 39. P. 240.
- 74. Glasses in the system ZrF_4 – BaF_2 – BiF_3 : Thermal and spectroscopic properties / L.N. Ignatieva [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. 2015. Vol. 426. P. 7-12.
- 75. Polishchuk, S.A. Bismuth-containing fluoride glasses / S.A. Polishchuk, L.N. Ignatieva, Y.V. Marchenko, V.M. Buznik // J. Struct. Chem. 2016. Vol. 57. P. 901.
- 76. Nanostructured Tm: CaF₂ ceramics: potential gain media for two micron lasers / F.A. Bol'shchikov [et al.] // Quantum Electron. 2011. Vol. 41. P. 193.
- 77. Aasland, S. Crystallization of ZBLAN glass / S. Aasland, T. Grande // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79. P. 2205.
- 78. Thermal stability and crystallization behavior of TiO₂ doped ZBLAN glasses / F.A. F.A. Santos [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. 2011. Vol. 357. P. 2907.
- 79. Gan, F. Optical properties of fluoride glasses: a review / F. Gan // J. Non-Cryst. Solids. 1995. Vol. 184. P. 9-20.

- 80. Size-controlled synthesis and morphology evolution of bismuth trifluoride nanocrystals via a novel solvent extraction route / J. Zhao [et al.] // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 518.
- 81. Sarkar, S. Strong stokes and upconversion luminescence from ultrasmall Ln³⁺-Doped BiF₃ (Ln= Eu³⁺, Yb³⁺/Er³⁺) nanoparticles confined in a polymer matrix / S. Sarkar, A. Dash, V. Mahalingam // Chem. Asian J. –2014. Vol. 9. P. 447.
- 82. Hierarchical BiF₃–Bi₂NbO₅F core–shell structure and its application in the photosensitized degradation of rhodamine B under visible light irradiation / S. Lei [et al.] // J. Phys. Chem. C. –2014. Vol. 119. P. 502.
- 83. Каминский, А.А. Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров / А.А. Каминский, Б.М. Антипенко // Москва: Наука, 1989. 144 с.
- 84. Anti-Stokes luminescence in LiYF₄: Ho³⁺, Yb³⁺ ceramics excited at 1.93 μm / A.P. Savikin [et al.] // Opt. Spectrosc. 2018. Vol. 124. P. 307.
- 85. Crystallization study of heavy metal fluoride glasses ZBLAN by Raman spectroscopy/ L. Qin [et al.] // J. Raman Spectrosc. 1997. V. 28. P. 495–499.
- 86. Nanocrystallization in fluorochlorozirconate glass-ceramics / C.J. Alvarez [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2013. Vol. 96. No. 11. P. 3617–3621.
- 87. Gomes, L. Cross-relaxation process between +3 rare-earth ions in LiYF₄ crystals / L. Gomes, L.C. Courrol, L.V.G. Tarelho, I.M. Ranieri // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 54. P. 3825.
- 88. Dereń, P.J. Cross relaxation in CaTiO₃ and LaAlO₃ perovskite nanocrystals doped with Ho³⁺ ions / P.J. Dereń, K. Lemański // Journal of Luminescence. 2014. Vol. 154. P. 62.
- 89. Movilla, J.M. Quality improvement of partially polarized beams / J. M. Movilla, R. Mart'ınez-Herrero, P.M. Mej'ıas // Appl. Opt. 2001. Vol. 40. P. 6098–6101.
- 90. Beam quality deterioration of lasers caused by intracavity beam distortions / T. H. Loftus [et al.] // Opt. Express. 2006. Vol. 14. P. 6069–6074.
- 91. Optical quality of high-power laser beams in lenses / J. Peⁿano [et al.] // J. Opt. Soc. Am. B. 2009. Vol. 26. P. 503–510.

- 92. Wang, Y. Optimization of two-lens coupling structure for a tandem-set solid-state laser system / Y. Wang, H. Kan, T. Ogawa, S. Wada // J. Opt. 2010. Vol. 12. P. 085702.
- 93. Wright, D. Laser beam width, divergence and beam propagation factor-an international standardization approach / D. Wright, P. Greve, J. Fleischer, L. Austin // Opt. Quantum Electron. 1992. Vol. 24. P. 993-1000.
- 94. B'elanger, P.A. Beam propagation factor of diffracted laser beams / P.A. B'elanger, Y. Champagne, C. Par'e // Opt. Commun. 1994. Vol. 105. P. 233–242.
- 95. Porras, M.A. Non-paraxial vectorial moment theory of light beam propagation / A.M. Porras // Opt. Commun. 1996. Vol. 127. P. 79–95.
- 96. Bouafia, M. M^2 quality factor as a key to mastering laser beam propagation / M. Bouafia, H. Bencheikh, L. Bouamama , H. Weber // SPIE Proc. -2004. Vol. 5456. P. 130-140.
- 97. Duncan, M.D. Beam quality measurements using digitized laser beam images / M.D. Duncan, R. Mahon // Appl. Opt. 1989. Vol. 28. P. 4569–4575.
- 98. Agnesi, A. Beam quality measurement of laser pulses by nonlinear optical techniques / A. Agnesi, G.C. Reali, A. Tomaselli // Opt. Lett. 1992. Vol. 17. P. 1764–1766.
- 99. D'eroff, L.Le. Beam-quality measurement of a focused high-order harmonic beam / L.Le. D'eroff, P. Sali`eres, B. Carr'e // Opt. Lett. 1998. Vol. 23. P. 1544–1546.
- 100. Wessels, P. Highly sensitive beam quality measurements on large-mode-area fiber amplifiers / P. Wessels, C. Fallnich // Opt. Express. 2003. Vol. 11. P. 3346–3351.
- 101. Compact optical system for pulse-to-pulse laser beam quality measurement and applications in laser machining / R. W. Lambert [et al.] // Appl. Opt. -2004. Vol. 43. P. 5037-5046.
- 102. Ruff, J.A. Single-pulse laser beam quality measurements using a CCD camera system / J.A. Ruff, A.E. Siegman // Appl. Opt. 1992. Vol. 31. P. 4907–4909.

- 103. Efficient emission at 1908 nm in a diode-pumped Tm:YLF laser / N.G. Zakharov [et al.] // Quantum Electronics. 2009. Vol.39. P. 410-414.
- 104. 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.