

На правах рукописи



ГУЩИН СЕРГЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**ХАРАКТЕРИСТИКИ АП-КОНВЕРСИОННОЙ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{MF}_2\text{-RF}_3$
(M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+})**

1.3.8 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саранск – 2024

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой фотоники института наукоёмких технологий и новых материалов ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва»
Рябочкина Полина Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НЦЛМТ им. В.В. Осико ФГБУН ФИЦ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»
Зверев Петр Георгиевич

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории спектроскопии перспективных материалов ФГБУН «Институт спектроскопии Российской академии наук»
Болдырев Кирилл Николаевич

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита состоится **«29» января 2025 г. в 14 час. 00 мин.** на заседании диссертационного совета 24.2.340.01, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ) **по адресу:** 603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте организации по адресу: <https://diss.unn.ru/1499>.

Автореферат разослан

«__» декабря 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, канд. физ.-мат. наук



/ Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Процесс ап-конверсионной люминесценции заключается в излучении фотона в ультрафиолетовом (УФ) или видимом диапазоне спектра в результате преобразования двух или более низко-энергетических фотонов, как правило, соответствующих инфракрасному (ИК) спектральному диапазону.

В настоящее время имеется значительное количество оригинальных научных работ и обзоров, посвященных исследованию ап-конверсионной люминесценции в различных материалах [1, 2]. Особый интерес проявляется к исследованию процессов ап-конверсионной люминесценции фторидных материалов со структурой флюорита $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , R^{3+} - редкоземельные (РЗ) ионы). Это обусловлено следующими факторами. Во-первых, меньшие значения энергии фононов по сравнению с оксидными материалами обеспечивают в них слабую внутрицентровую многофононную релаксацию, что увеличивает эффективность безызлучательного переноса энергии между РЗ ионами в данных материалах. Во-вторых, они обладают высокой прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Это позволяет эффективно возбуждать и наблюдать ап-конверсионную люминесценцию, минимизируя потери оптического излучения в материале. Также для них характерны высокая химическая стабильность и инертность. Это делает их устойчивыми к воздействию внешней среды, что особенно важно для их долгосрочного практического применения.

В настоящее время в научной литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованию процессов ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} и Ho^{3+} во фторидных твердых растворах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ и $\text{MF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$ [3-6], $^4\text{I}_{13/2}$ [7-10] ионов Er^{3+} , уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} [11-14] и уровня $^2\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} [15-18]. Большинство исследователей, изучающих процессы ап-конверсионной люминесценции монокристаллов твердых растворов $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) выявляли влияние концентрации легирующих РЗ ионов и условий роста кристаллов на эффективность ап-конверсионного преобразования. Общая тенденция исследований ап-конверсионной люминесценции керамик твердых растворов $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) направлена на оптимизацию концентрации легирующих примесей и температуры спекания для достижения высоких показателей характеристик ап-конверсионной люминесценции.

Многие исследования процессов ап-конверсионной люминесценции наночастиц твердых растворах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) были направлены на оптимизацию размеров наночастиц, их морфологии, условий синтеза и концентрации легирующих РЗ ионов для обеспечения высоких характеристик люминесценции. Для повышения эффективности ап-конверсионной люминесценции наночастиц с целью их практического применения, особое внимание уделялось контролю дефектов их поверхности, кристалличности и коллоидной стабильности.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных исследованию процессов ап-конверсионной люминесценции твердых растворов фторидных материалов со структурой флюорита, легированных РЗ ионами, на момент начала выполнения настоящей работы не были обнаружены результаты исследований процессов, приводящих к возникновению ап-конверсионной люминесценции и её характеристик в твердых растворах $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} и твердых растворах $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} .

Интерес к твердым растворам $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ обусловлен тем, что фториды стронция характеризуются меньшими значениями энергии фонона по сравнению с фторидом кальция, что может влиять на характеристики ап-конверсионной люминесценции в этих материалах.

Оптические переходы между энергетическими уровнями ионов Er^{3+} и Ho^{3+} могут приводить к ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении ИК излучением энергетических уровней этих ионов в спектральных диапазонах около 1.5 и 2.0 мкм, что является актуальным для практических применений. Полосы поглощения ионов Er^{3+} и Ho^{3+} в области 1.0 мкм являются малоинтенсивными, поэтому для расширения области визуализации ИК излучения представлялось интересным исследовать характеристики ап-конверсионной люминесценции при солегировании нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ ионами Yb^{3+} , которые характеризуются интенсивной полосой поглощения в области 1.0 мкм.

В качестве модельных объектов, в которых отсутствуют процессы взаимодействия РЗ ионов с поверхностными дефектами, были выбраны монокристаллы $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$. Сравнительный анализ характеристик ап-конверсионной люминесценции в твердых растворах монокристаллов и нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ имел и самостоятельный интерес, так как особенности методов получения твердых растворов фторидов могут влиять на особенности формирования в них оптических центров и, соответственно, характеристики ап-конверсионной люминесценции.

На основании вышесказанного **целью** настоящей диссертационной работы являлось исследование характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов монокристаллов и нанопорошков $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) и выявление влияния солегирования ионами Yb^{3+} на характеристики ап-конверсионной люминесценции нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}).

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. исследование и сравнительный анализ характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов монокристаллов и нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ при возбуждении лазерным излучением уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} ;

2. исследование характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационного ряда нанопорошков $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и их сравнительный анализ с аналогичными характеристиками концентрационного ряда нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$;

3. исследование характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационного ряда нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении лазерным излучением уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} ;

4. выявление влияния солегирования ионами Yb^{3+} на характеристики ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$.

Научная новизна

1. Впервые для монокристаллов и нанопорошков $(1-x)\text{SrF}_2\text{-xErF}_3$ ($x = 1.5\text{-}15.0$ мол.%) предложены процессы заселения и разгрузки энергетических уровней $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , приводящие к возникновению ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} .

2. Впервые определены количественные характеристики (энергетический выход, координаты цветности) ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} в нанопорошках $(1-x)\text{SrF}_2\text{-xErF}_3$ ($x = 1.5\text{-}15.0$ мол.%) и выполнен их сравнительный анализ с аналогичными характеристиками монокристаллов тех же составов.

3. Впервые определены количественные характеристики (энергетический выход, координаты цветности) ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в нанопорошках $(1-x)\text{SrF}_2\text{-xHoF}_3$ ($x = 1.0\text{-}11.0$ мол.%).

4. Впервые исследовано влияние солегирования ионами Yb^{3+} нанопорошков $(1-x-y)\text{SrF}_2\text{-xRF}_3\text{-yYbF}_3$ ($\text{R}^{3+} - \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) на эффективность ап-конверсионной люминесценции при их возбуждении ИК излучением с длинами волн 1.5 мкм и 2.0 мкм.

Практическое значение

Результаты, представленные в диссертационной работе, могут быть использованы при создании визуализаторов лазерного излучения в ИК области спектра, для повышения эффективности солнечных элементов, разработки методов защиты ценных бумаг от подделок, а также в биомедицинских приложениях.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных экспериментальных методов, показавших свою эффективность в исследованиях монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ ($\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; $\text{R}^{3+} - \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$).

Фазовый состав монокристаллов и нанопорошков исследовался с помощью рентгеновской дифрактометрии. Морфология и размеры частиц нанопорошков исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Оптическая спектроскопия и радиометрия использовались для исследования спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов и нанопорошков.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Ап-конверсионная люминесценция в видимой области спектра твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.0-15.0$ мол.%) при возбуждении уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} излучением с $\lambda_{\text{возб}} = 972$ нм обусловлена процессом поглощения с возбужденного состояния $^4\text{I}_{11/2}$ на уровень $^4\text{F}_{7/2}$ этих ионов и процессами межионного взаимодействия ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$). На эффективность этой люминесценции при увеличении концентрации ионов Er^{3+} влияют процессы кросс-релаксации ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $^4\text{G}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$).

2. Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.0-15.0$ мол.%) увеличиваются с ростом плотности мощности излучения возбуждения уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} . Меньшие значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции нанопорошков твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.0-15.0$ мол.%) при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} по сравнению с монокристаллами аналогичного состава обусловлены взаимодействием ионов Er^{3+} с ОН-группами.

3. Координаты цветности ап-конверсионной люминесценции нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ в видимой области спектра при их возбуждении ИК излучением с длиной волны 1532 нм зависят от соотношения интенсивности полос люминесценции оптических переходов $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

4. Солегирирование ионами Yb^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$ не приводит к уменьшению энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при их возбуждении ИК-излучением уровней $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} и $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} .

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в настоящей диссертационной работе, обеспечивается использованием современного научного оборудования, надежных экспериментальных и расчетных методов, а также проведением статистического анализа собранных данных.

Основные результаты исследования опубликованы в ведущих российских и зарубежных изданиях и многократно обсуждались на научных семинарах и профильных конференциях различного уровня.

Личный вклад

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

Автором проведен анализ литературных источников по теме исследования, выполнены эксперименты по изучению характеристик ап-конверсионной люминесценции методами оптической спектроскопии и радиометрии, а также проведена обработка всех экспериментальных данных.

Постановка цели и задач диссертационного исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем.

Монокристаллы твёрдых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и нанопорошки твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) были получены в ИОФ РАН. Рентгенограммы монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}), а также нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) были получены к.ф.-м.н. В.В. Вороновым (ИОФ РАН).

Нанопорошки твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ были синтезированы М.Н. Жарковым (НИ МГУ им. Н.П. Огарева). Рентгенограммы нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ были получены к.ф.-м.н. В.М. Кяшкиным (НИ МГУ им. Н.П. Огарева).

ПЭМ изображения нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) получены к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой (НИТУ МИСИС).

Апробация работы

Основные научные мероприятия (**конференции, форумы, семинары**), на которых представлены и обсуждались результаты исследований, включенных в настоящую диссертационную работу: XVII International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (2018 г. Екатеринбург); 6th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (2019 г. Санкт-Петербург); 17-я, 19-я и 20-я Международная научная конференция-школа: «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2018, 2022, 2024 гг. Саранск); IX, XII Международная конференция по фотонике и информационной оптике (2020, 2023 гг. Москва); XII международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора Виталия Владимировича Самарцева (2021 г. Казань); XVIII International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (2022 г. Москва); 20st International Conference Laser Optics (2022 г. Санкт-Петербург); Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2022, -2023» (2022–2023 гг. Москва); XXII, XXIV, XXV, XXVI научно-практическая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (2018, 2022, 2023 гг. Саранск); Научная конференция «XLVIII, LI Огарёвские чтения» (2019, 2022 гг. Саранск); XXIII Международная молодежная научная школа «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2019 г. Казань).

По итогам выступления на международном молодёжном научном форуме «Ломоносов-2023» и 20-ой Международной научной конференции-школы: «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства

и применение» автор диссертационной работы был награжден дипломом за лучший доклад.

Основные результаты диссертационной работы отражены в **19 научных публикациях**, в том числе **6 статьях [A1–A6]**, индексируемыми международными (Web of Science, Scopus) и отечественными базами данных научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, в **1 патенте на изобретение [B1]** и **12 тезисах конференций [C1–C12]**.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы. Общий объём диссертации составляет 156 страниц машинописного текста, включая 86 рисунков, 15 таблиц и библиографию, содержащую 118 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности и степени разработанности выбранной темы диссертационного исследования, приведены цели и задачи диссертационной работы, формулируются основные положения, выносимые на защиту. Также раскрывается практическая значимость и новизна полученных результатов. Кроме того, дается информация о методах исследования, о достоверности полученных результатов и о личном вкладе автора.

Первая глава посвящена обзору литературных данных.

В параграфе 1.1 рассмотрена кристаллическая структура твердых растворов MF_2-RF_3 (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , R^{3+} - РЗ ионы), в которых ионы M^{2+} гетеровалентно замещаются РЗ ионами R^{3+} . Рассматриваются возникающие при этом структурные дефекты, кластеризация и типы оптических центров, формирующихся в результате замещения, а также влияние концентрации РЗ ионов на структуру и свойства этих твердых растворов.

В параграфе 1.2 описываются процессы, ответственные за возникновение ап-конверсионной люминесценции в кристаллах, легированных РЗ ионами. Рассматриваются процессы преобразования длинноволнового (ИК) излучения в коротковолновое (видимое) излучение, происходящие за счёт процессов поглощения с возбужденного состояния (ESA) и межионной передачи энергии (ETU). Подробно анализируются условия возникновения этих процессов, их эффективность, а также выделяются процессы с участием фононов матрицы, характерные при безызлучательном переносе энергии между РЗ ионами при энергетическом несоответствии между их энергетическими уровнями.

В параграфе 1.3 рассматриваются характеристики ап-конверсионной люминесценции фторидных твердых растворов со структурой флюорита, легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , при их возбуждении излучением на длинах волн 1.0 и 1.5 мкм. Отмечаются особенности возникновения ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в видимой области спектра, обусловленной процессами межионной пе-

передачи энергии между ионами Er^{3+} и Yb^{3+} . Подробно описаны факторы, влияющие на эффективность ап-конверсионной люминесценции твердых растворов $\text{MF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{MF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), к которым относится вид катиона M^{2+} и способ получения твердого раствора.

Параграф 1.4 посвящен результатам исследования ап-конверсионной люминесценции фторидных твердых растворов со структурой флюорита, легированных ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} при возбуждении излучением в области длин волн 1.0 и 2.0 мкм. Уделено внимание описанию процессов межионной передачи энергии между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} , приводящим к возникновению ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в видимой области спектра. Особый акцент сделан на условиях, влияющих на эффективность ап-конверсионной люминесценции, таких как концентрация ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} , вид катиона (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) матрицы, и способ получения твердых растворов $\text{MF}_2\text{-HoF}_3$, $\text{MF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}).

Во второй главе дана характеристика объектам исследования - монокристаллам твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и нанопорошкам твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}), а также описаны методы их получения. Для краткого обозначения химического состава монокристаллов и нанопорошков в работе используются условные обозначения $\text{MF}_2\text{-xRF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} , R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+} , x - концентрация РЗ ионов в мол. %).

Также в данной главе дано описание экспериментальных методов исследования фазового состава и спектрально-люминесцентных характеристик монокристаллов и нанопорошков. Описан метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), используемый для изучения морфологии и оценки среднего размера частиц нанопорошков.

Третья глава посвящена результатам исследования спектрально-люминесцентных характеристик концентрационных рядов монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} излучением с длинами волн 972 и 1532 нм.

В параграфе 3.1 описана структура монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$. Показано, что монокристаллы и нанопорошки твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ являются однофазными и их структура соответствует гранецентрированной кубической решетке флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Приведена зависимость параметра решетки монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ от концентрации ErF_3 . Выявлено, что параметр решетки данных твердых растворов линейно уменьшается с ростом концентрации ErF_3 .

В параграфе 3.2 представлены результаты исследования характеристик ап-конверсионной люминесценции монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ при возбуждении уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} методами оптической спектроскопии и радиометрии. Приведены концентрационные зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+}

в диапазоне длин волн 380-780 нм для монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, полученные при возбуждении уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} (рисунок 1 а, б). Из рисунка 1 а, б) следует, что значения спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции, соответствующей оптическим переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} для монокристаллов на порядок выше по сравнению с аналогичными значениями для нанопорошков. Данный факт, обусловлен тушением люминесценции ионов Er^{3+} при их взаимодействии с ОН-группами. О наличии ОН-групп в нанопорошках твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ свидетельствуют ИК спектры пропускания, приведенные на рисунке 1 в).

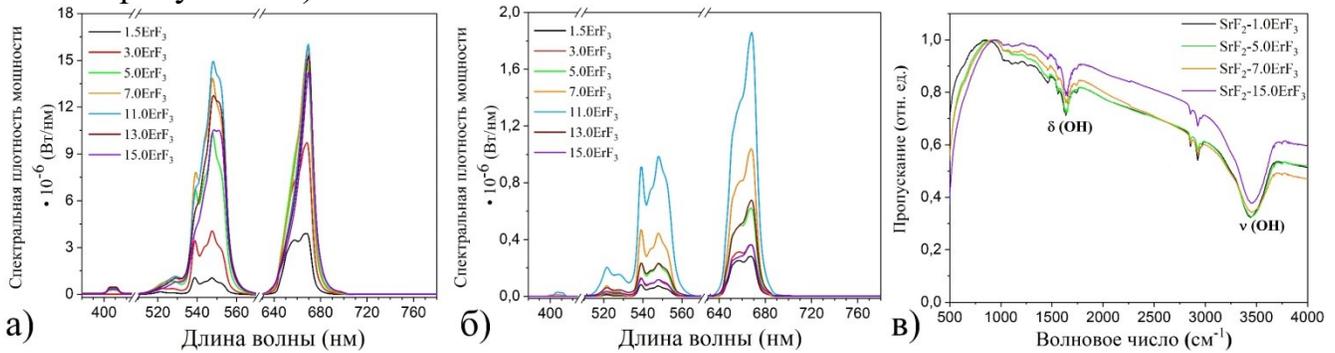


Рисунок 1 – Зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции от концентрации ErF_3 в монокристаллах (а); нанопорошках (б) твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 972$ нм, $J_{\text{возб}} = 63$ Вт/см², $T = 300$ К; ИК спектры пропускания нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ (в).

Для монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ выполнена оценка энергетического выхода ап-конверсионного преобразования по формуле:

$$B_{\text{эн}} = \frac{P_{\text{люм}}}{P_{\text{погл}}} \cdot 100\%, \quad (1) [19]$$

где $P_{\text{люм}}$ – интегральная мощность ап-конверсионной люминесценции в определенном спектральном диапазоне; $P_{\text{погл}}$ – поглощенная образцом мощность возбуждающего лазерного излучения.

Значения энергетического выхода $B_{\text{эн}}$ ап-конверсионной люминесценции для видимого спектрального диапазона (380-780 нм) монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 972 нм при значениях плотности мощности возбуждения, равных 25 Вт/см² и 63 Вт/см² представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что увеличение плотности мощности возбуждения уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} приводит к увеличению величины энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции $B_{\text{эн}}$.

Также из рисунка 2 следует, что значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции монокристаллов твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ вы-

ше аналогичных значений для нанопорошков. Как отмечалось ранее, это обусловлено тушением люминесценции с уровней $^2H_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} в нанопорошках твердых растворов SrF_2-ErF_3 в результате взаимодействия ионов Er^{3+} с ОН-группами (рисунок 1 в).

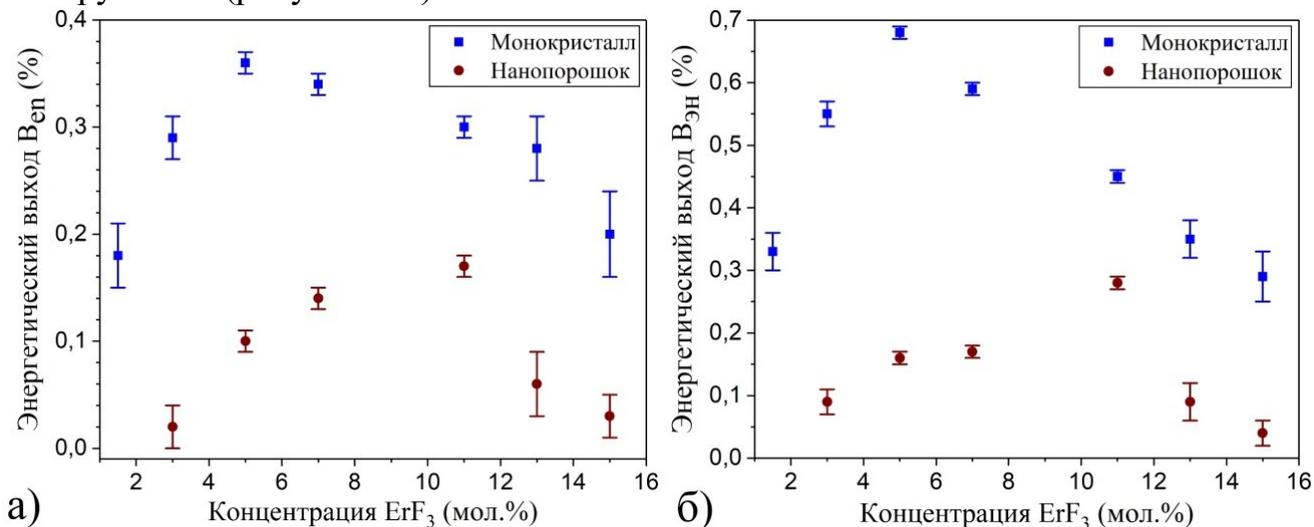


Рисунок 2 – Зависимости энергетического выхода $V_{Эн}$ ап-конверсионной люминесценции для видимого спектрального диапазона (380-780 нм) от концентрации ErF_3 в монокристаллах и нанопорошках твердых растворов $SrF_2-(1.5-15.0)ErF_3$ при плотности мощности возбуждения: $J_{возб} = 25 \text{ Вт/см}^2$ (а); $J_{возб} = 63 \text{ Вт/см}^2$ (б), $\lambda_{возб} = 972 \text{ нм}$.

Для выявления процессов, ответственных за возникновение ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в видимой области спектра для монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $SrF_2-(5.0-15.0)ErF_3$, исследовались кинетики разгорания и затухания люминесценции при возбуждении уровня $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} (рисунок 3 а-и). На вставках к этим рисункам показаны участки разгорания люминесценции ионов Er^{3+} для монокристаллов и нанопорошков.

На основании анализа кривых разгорания и затухания люминесценции с уровней $^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ при возбуждении уровня $^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} предложена следующая схема их заселения и разгрузки (рисунок 3 к). При возбуждении лазерным излучением с длиной волны 972 нм ионы Er^{3+} переходят с основного уровня $^4I_{15/2}$ на возбужденный уровень $^4I_{11/2}$. Далее осуществляется процесс поглощения с возбужденного состояния $^4I_{11/2}$ (ESA) на уровень $^4F_{7/2}$, с которого осуществляются процессы безызлучательной релаксации на уровни $^2H_{11/2}$ и $^4S_{3/2}$. О наличии таких процессов свидетельствуют отсутствие участка разгорания на кривой затухания люминесценции с уровня $^4F_{7/2}$ (рисунок 3 д) и малые значения времени разгорания, определенные из кривых разгорания люминесценции с уровней $^2H_{11/2}$ ($\tau_{разг} = 2.0-1.2 \text{ мкс}$ для монокристаллов; $\tau_{разг} = 1.1-1.0 \text{ мкс}$ для нанопорошков) и $^4S_{3/2}$ ($\tau_{разг} = 2.2-1.6 \text{ мкс}$ для монокристаллов; $\tau_{разг} = 1.0-0.9 \text{ мкс}$ для нанопорошков). Значительно большее по величине значение времени разгорания уровня $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} ($\tau_{разг} = 420-200 \text{ мкс}$ для монокристаллов; $\tau_{разг} = 21-13 \text{ мкс}$ для нанопорошков), свидетельствует о том, что данный уровень заселяется не только в ре-

зультате безызлучательной релаксации с вышележащих энергетических уровней ионов Er^{3+} , но и процессов взаимодействия между этими ионами. К таким процессам относятся кросс-релаксация (${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$) (CR1) и межйонная передача энергии (${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$) (ETU1).

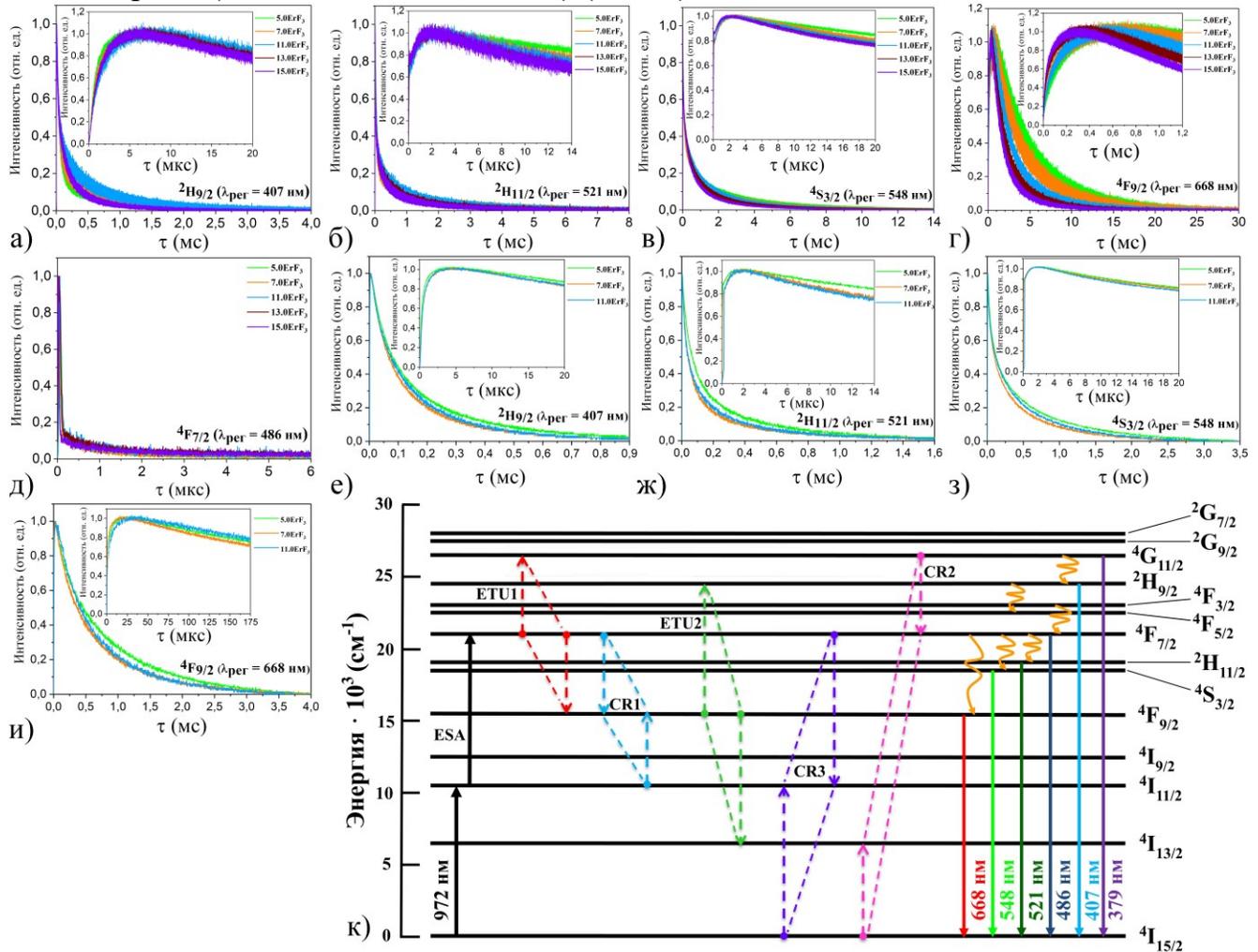


Рисунок 3 – Кинетики разгорания и затухания люминесценции монокристаллов (а-д); нанопорошков (е-и) твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(5.0-15.0)ErF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 972$ нм, $T = 300$ К; Схема энергетических уровней ионов Er^{3+} с указанием процесса поглощения с возбужденного уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ и процессов взаимодействия ионов Er^{3+} , обеспечивающих возникновение ап-конверсионной люминесценции монокристаллов и нанопорошков $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ (к).

При увеличении концентрации ErF_3 включаются дополнительные процессы межйонного взаимодействия, приводящие к разгрузке уровня ${}^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} . К ним относится процесс межйонного взаимодействия: (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) (ETU2). Об этом свидетельствует более быстрое затухание люминесценции с уровня ${}^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} и сокращение времени разгорания этого уровня при увеличении концентрации ErF_3 . О возрастании вероятности процессов кросс-релаксации (${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) (CR2) и (${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$) (CR3) свидетельствуют изменения относительных интенсивностей линий в спектрах возбуждения нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, приведенных на рисунке 4.

Из спектров возбуждения нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ видно, что с увеличением концентрации ErF_3 для нанопорошков состава $\text{SrF}_2\text{-15.0ErF}_3$ уменьшается относительная интенсивность линий для оптического перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ и в спектре отсутствуют линии для оптического перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ионов Er^{3+} .

В параграфе 3.3 приведены результаты исследования характеристик ап-конверсионной люминесценции монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ при возбуждении уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} . Представлены зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в диапазоне длин волн 380-780 нм для монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, полученные при возбуждении уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} (рисунок 5). Из рисунка 5 следует, что значения спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции оптических переходов $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} для монокристаллов более чем на порядок выше аналогичных значений для нанопорошков.

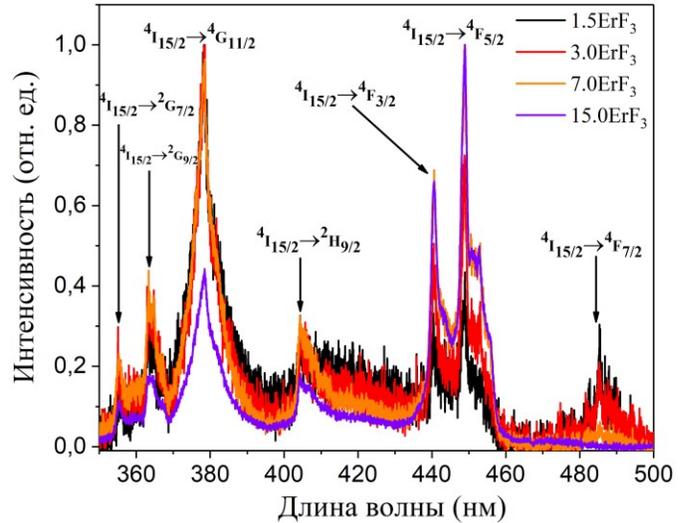


Рисунок 4 – Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{пер}} = 670$ нм) нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ (б), $T = 300$ К.

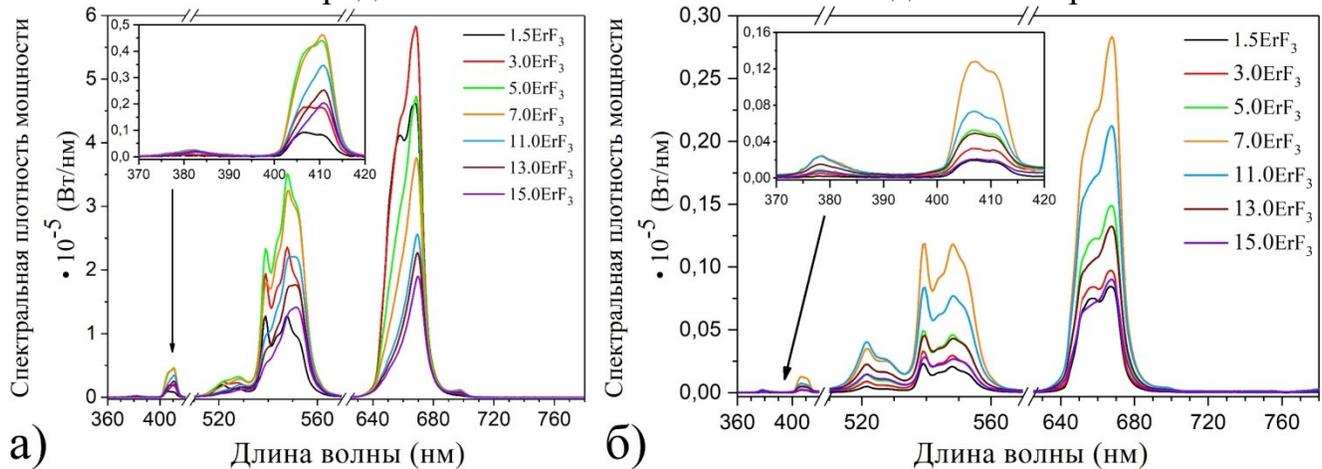


Рисунок 5 – Зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции от концентрации ErF_3 в монокристаллах (а); нанопорошках (б) твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 1532$ нм, $J_{\text{возб}} = 0.51$ кВт/см², $T = 300$ К.

Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции для видимого спектрального диапазона (380-780 нм) монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1532 нм представлены на рисунке 6.

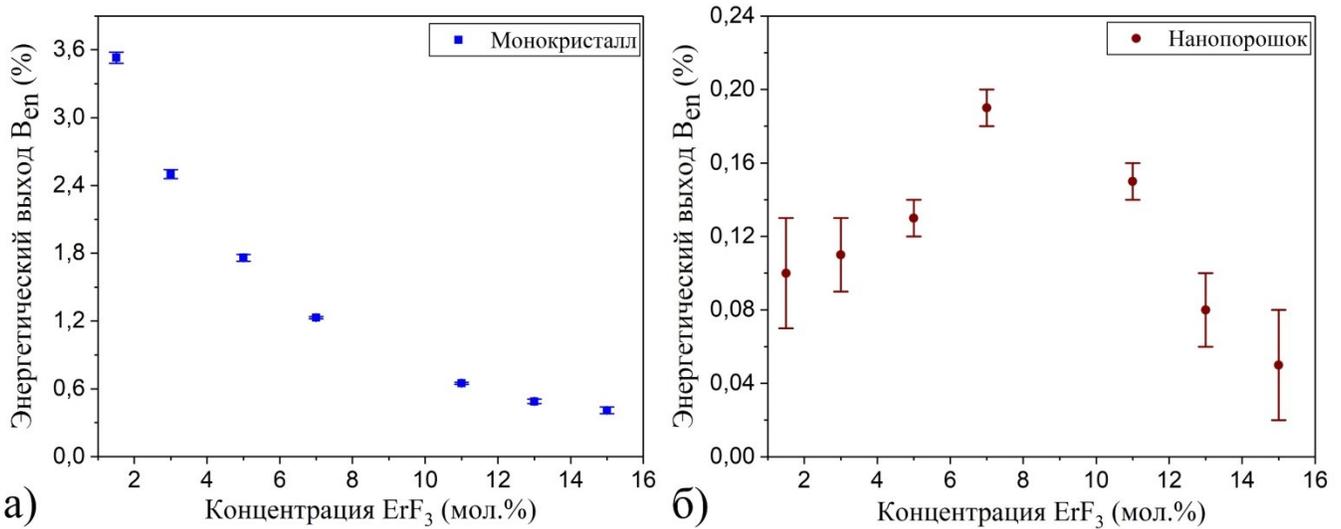


Рисунок 6 – Зависимости энергетического выхода $V_{ЭП}$ ап-конверсионной люминесценции для видимого спектрального диапазона (380-780 нм) от концентрации ErF_3 в монокристаллах (а); нанопорошках (б) твердых растворов $SrF_2-(1.5-15.0)ErF_3$, $\lambda_{возб} = 1532$ нм, $J_{возб} = 0.51$ кВт/см².

Известно, что зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности возбуждения выражается формулой:

$$I_{люм} = P_{возб}^n, \quad (2) [20]$$

где $I_{люм}$ – пиковое значение интенсивности ап-конверсионной люминесценции соответствующего оптического перехода РЗ иона; $P_{возб}$ – значение плотности мощности возбуждающего лазерного излучения; n – число фотонов, участвующих в процессах ап-конверсионного преобразования, которое находится из тангенса угла наклона зависимости (1), построенной в логарифмических координатах:

$$\lg(I_{люм}) = n \cdot \lg(P_{возб}) + const \quad (3) [20]$$

На рисунке 7 приведены зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности возбуждения уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} монокристаллов и нанопорошков твердых растворов SrF_2-ErF_3 .

Более низкие значения тангенса угла наклона n для монокристаллов твердых растворов SrF_2-ErF_3 по сравнению с аналогичными значениями для нанопорошков, по-видимому, обусловлены влиянием эффекта реабсорбции. На основании анализа значений тангенса угла наклона зависимостей, показанных на рисунке 7 а-е), была предложена следующая схема заселения энергетических уровней $^2H_{9/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ при возбуждении уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} (рисунок 7 ж).

При возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1532 нм ионы Er^{3+} переходят с основного уровня $^4I_{15/2}$ на возбужденный уровень $^4I_{13/2}$. Далее в результате процесса межионной передачи энергии ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) (ETU1) заселяется уровень $^4I_{9/2}$. Уровень $^4S_{3/2}$ также заселяется в результате процесса межионной передачи энергии ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$) (ETU2). Далее с уровня $^4S_{3/2}$ в результате процесса безызлучательной релаксации заселяется уровень $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} . О наличии данных процессов межионного взаимодействия свидетельствуют

полученные значения тангенса угла наклона зависимости $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(P_{\text{возб}})$ для оптических переходов $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($n = 3.0$) и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($n = 2.4$) ионов Er^{3+} в нанопорошках состава $\text{SrF}_2\text{-}1.5\text{ErF}_3$. Заселение уровня $^2H_{9/2}$ осуществляется за счет процесса межионной передачи энергии ($^4S_{3/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) (ETU3), что соответствует значению тангенса угла наклона зависимости $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(P_{\text{возб}})$ для оптического перехода $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ нанопорошков состава $\text{SrF}_2\text{-}1.5\text{ErF}_3$, равное 4.2.

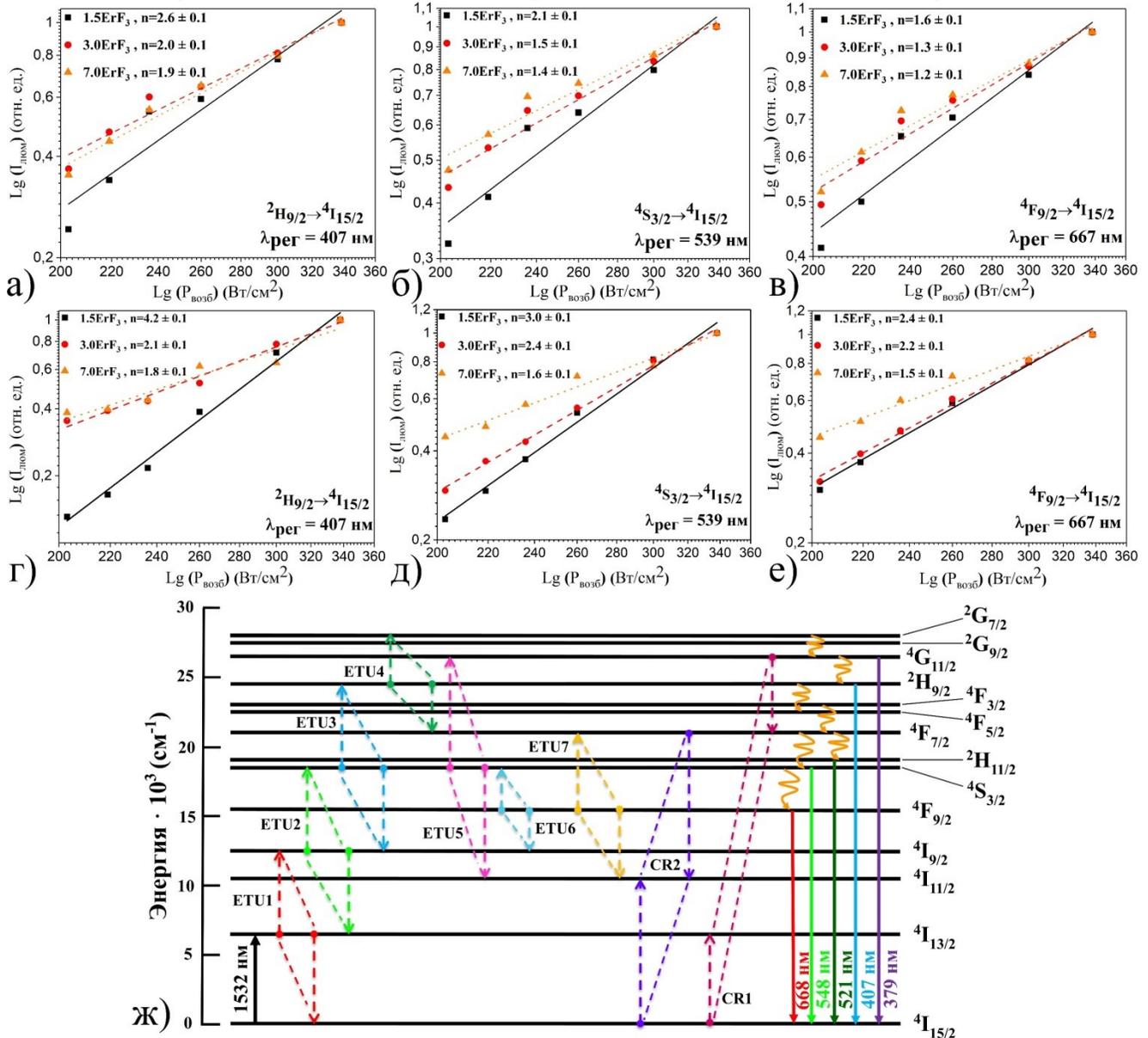


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности ап-конверсионной люминесценции оптических переходов $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} от плотности мощности излучения в монокристаллах (а-в); нанопорошках (г-е) твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ ($\lambda_{\text{возб}} = 1532 \text{ нм}$) в двойном логарифмическом масштабе; Схема энергетических уровней ионов Er^{3+} с указанием процессов взаимодействия ионов Er^{3+} , обеспечивающих возникновение ап-конверсионной люминесценции в монокристаллах и нанопорошках твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ (ж).

Уменьшение значения тангенса угла наклона зависимостей $\lg(I_{\text{люм}})$ от $\lg(P_{\text{возб}})$ оптических переходов $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} , по-

лученных для нанопорошков составов $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{ErF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3$ связано с возрастанием вероятности следующих процессов межионного взаимодействия, приводящих к разгрузке уровней $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} . Процесс межионной передачи энергии ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$) (ETU4) приводит к разгрузке уровня $^2\text{H}_{9/2}$ ионов Er^{3+} . Процесс безызлучательного переноса энергии ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) (ETU5) приводит к разгрузке уровня $^4\text{S}_{3/2}$ ионов Er^{3+} . Межионные процессы передачи энергии ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) (ETU6) и ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) (ETU7) приводят к разгрузке уровня $^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} .

Четвертая глава посвящена результатам сравнительного анализа характеристик ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-}(2.0\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-}(1.5\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} излучением с длиной волны 1532 нм.

В параграфе 4.1 представлены результаты анализа фазового состава, морфологии и дисперсности нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-}(2.0\text{-}15.0)\text{ErF}_3$. Показано, что нанопорошки твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-}(2.0\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ являются однофазными и их структура соответствует гранецентрированной кубической решетке флюорита. На рисунке 8 приведены зависимости параметра решетки нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-}(2.0\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-}(1.5\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ от концентрации ErF_3 . Из рисунка 8 видно, что параметр решетки a для нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-}(2.0\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ линейно увеличивается с увеличением концентрации ErF_3 , а для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-}(1.5\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ наблюдается обратная зависимость.

Различный характер зависимостей параметра решетки твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ от содержания ErF_3 обусловлен следующими факторами. Для данных твердых растворов характерно гетеровалентное замещение двухвалентных ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} на трехвалентные ионы Er^{3+} . Компенсация заряда как в случае замещения ионов Sr^{2+} ионами Er^{3+} в твердых растворах $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$, так и при замещении ионов Ca^{2+} ионами Er^{3+} в твердых растворах $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ осуществляется в результате вхождения в междоузельные позиции кристаллической решетки ионов F^- . Данный факт должен приводить к увеличению параметра решетки. В то же время на величину параметра решетки будет влиять отношение ионных радиусов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Er^{3+} . Для восьмикоординированного окружения по фтору, значения ионных радиусов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Er^{3+} равны 1.26 Å, 1.4 Å и 1.144 Å, соответственно. Таким образом, совокупное действие двух факторов: наличие междоузельных ионов фтора и соотношение

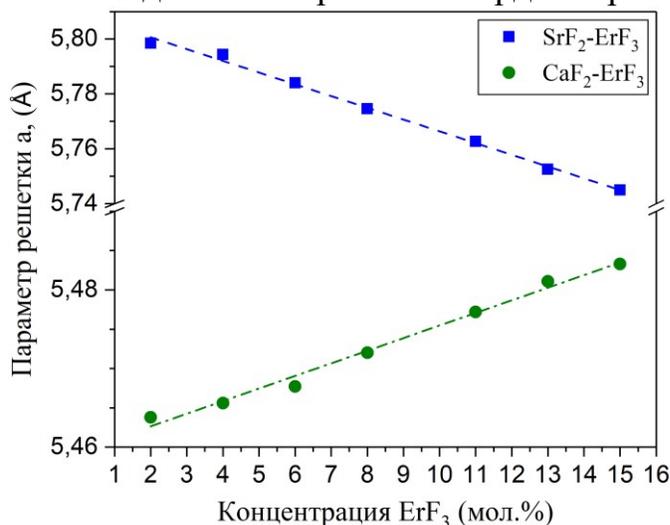


Рисунок 8 – Зависимости параметра решетки нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-}(2.0\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-}(1.5\text{-}15.0)\text{ErF}_3$ от концентрации ErF_3 .

ионных радиусов Ca^{2+} и Er^{3+} , Sr^{2+} и Er^{3+} приводит к различному характеру зависимости параметра решетки от концентрации ErF_3 в твердых растворах $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$.

В параграфе 4.2 представлены результаты исследования характеристик ап-конверсионной люминесценции нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} . Показано, что нанопорошки твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ характеризуются наиболее интенсивной ап-конверсионной люминесценцией ионов Er^{3+} в видимой области спектра при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ этих ионов по сравнению с нанопорошками твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ (рисунок 9).

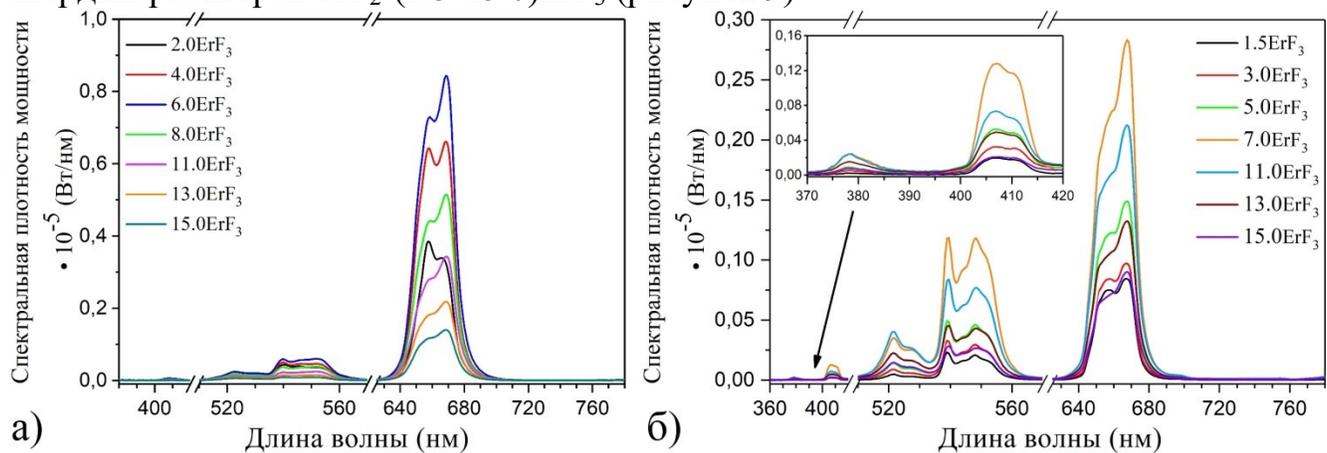


Рисунок 9 – Зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции от концентрации ErF_3 в нанопорошках твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ (а); $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ (б), $\lambda_{\text{возб}} = 1532 \text{ нм}$, $J_{\text{возб}} = 0.51 \text{ кВт/см}^2$, $T = 300 \text{ К}$.

В соответствии с распределениями частиц по размерам, полученными из ПЭМ изображений, средние размеры частиц нанопорошков составов $\text{CaF}_2\text{-2.0ErF}_3$ и $\text{CaF}_2\text{-15.0ErF}_3$ равны $85 \pm 21 \text{ нм}$ и $71 \pm 18 \text{ нм}$, что меньше размеров частиц нанопорошков составов $\text{SrF}_2\text{-1.5ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-15.0ErF}_3$, равных $131 \pm 33 \text{ нм}$ и $111 \pm 28 \text{ нм}$. Меньшие размеры частиц нанопорошков приводят к их более развитой поверхности, что в свою очередь может приводить к большему содержанию на ней ОН-групп.

Для выявления наличия ОН-групп выполнен анализ ИК спектров пропускания нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$. В качестве примера на рисунке 10 а) показаны ИК спектры пропускания нанопорошков составов $\text{CaF}_2\text{-6.0ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-7.0ErF}_3$, из которых видно, что интенсивность полосы поглощения, относящаяся к ОН-группам для них одинакова.

На основе анализа ИК спектров пропускания нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и ПЭМ изображений этих нанопорошков (рисунок 10 б, в), сделано предположение о том, что ОН-группы для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ могут находиться не только на поверхности частиц, но и внутри агломератов. Наличие ОН-групп внутри агломератов может быть связано с их образованием из более мелких частиц с развитой поверхностью, содержащих ОН-

группы. Взаимодействие ионов Er^{3+} с OH-группами внутри агломератов нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ приводит к меньшим значениям спектральной плотности мощности их ап-конверсионной люминесценции.

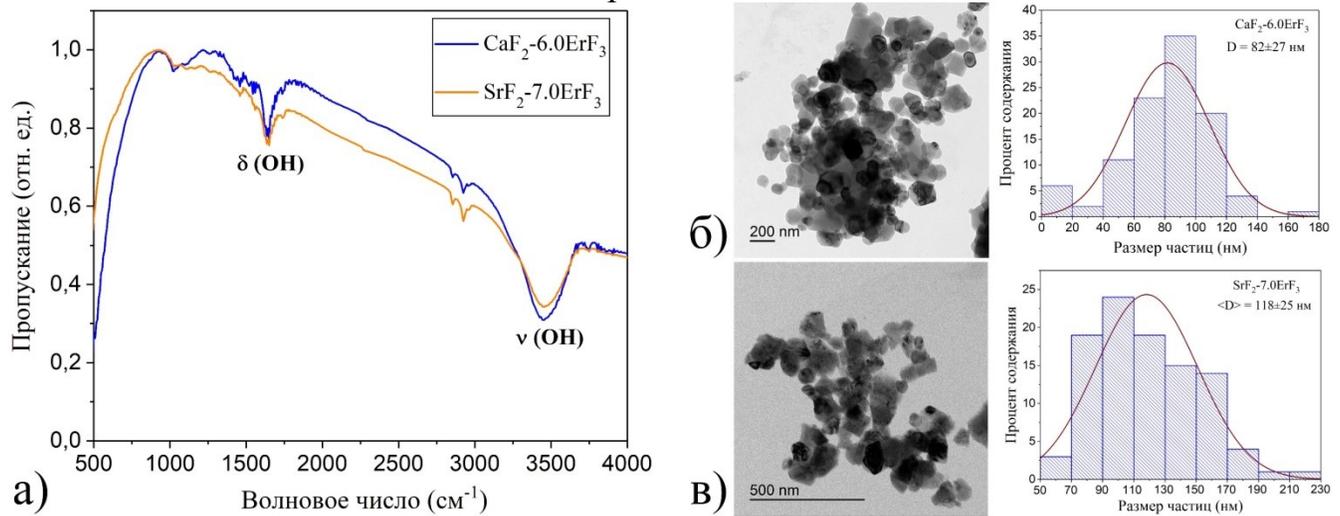


Рисунок 10 – ИК спектры пропускания нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ (а); ПЭМ изображения нанопорошков составов $\text{CaF}_2\text{-6.0ErF}_3$ (б); $\text{SrF}_2\text{-7.0ErF}_3$ (в) и соответствующие им распределения частиц по размерам.

Различные отношения интенсивностей полос люминесценции оптических переходов $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ проявляются в различии цвета свечения их люминесценции. Координаты цветности (x , y) ап-конверсионной люминесценции нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения координат цветности ап-конверсионной люминесценции (380-780 нм) нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 1532$ нм, $J_{\text{возб}} = 0.51$ кВт/см².

Концентрация ErF_3 (мол.%) в $\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$	$\text{CaF}_2\text{-ErF}_3$		$\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$		Концентрация ErF_3 (мол.%) в $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$
	x	y	x	y	
2.0	0.535 ± 0.005	0.448 ± 0.005	0.456 ± 0.005	0.475 ± 0.005	1.5
4.0	0.581 ± 0.005	0.403 ± 0.005	0.440 ± 0.005	0.500 ± 0.005	3.0
6.0	0.577 ± 0.005	0.405 ± 0.005	0.432 ± 0.005	0.519 ± 0.005	5.0
8.0	0.570 ± 0.005	0.411 ± 0.005	0.407 ± 0.005	0.553 ± 0.005	7.0
11.0	0.570 ± 0.005	0.408 ± 0.005	0.400 ± 0.005	0.542 ± 0.005	11.0
13.0	0.568 ± 0.005	0.407 ± 0.005	0.411 ± 0.005	0.532 ± 0.005	13.0
15.0	0.572 ± 0.005	0.400 ± 0.005	0.414 ± 0.005	0.519 ± 0.005	15.0

Изменение координат цветности ап-конверсионной люминесценции нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$, отражено на рисунке 11.

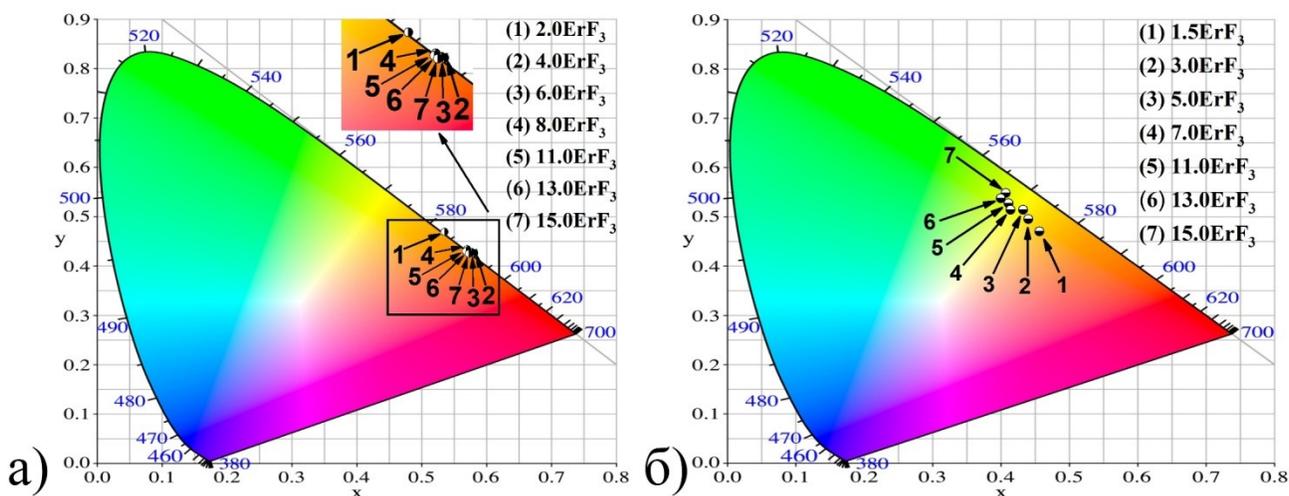


Рисунок 11 – Диаграммы цветности ап-конверсионной люминесценции нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$ (а); $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ (б), $\lambda_{\text{возб}} = 1532$ нм, $J_{\text{возб}} = 0.51$ кВт/см².

Из рисунка 11 а) видно, что для всего концентрационного ряда нанопорошков твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-(2.0-15.0)ErF}_3$, свечение люминесценции сосредоточено в оранжевой области диаграммы цветности. При увеличении концентрации ErF_3 от 1.5 мол.% до 15.0 мол.%, свечение люминесценции нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.5-15.0)ErF}_3$ изменяется из желто-оранжевой в желто-зеленую область диаграммы цветности (рисунок 11 б).

Пятая глава посвящена результатам исследования спектрально-люминесцентных характеристик концентрационных рядов нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} излучением с длиной волны 1940 нм.

В параграфе 5.1 представлены результаты анализа фазового состава, морфологии и дисперсности нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$. Показано, что нанопорошки твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ характеризуются однофазной структурой, соответствующей гранецентрированной кубической решетке флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Приводится зависимость параметра решетки нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ от концентрации HoF_3 . Параметр решетки нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ линейно уменьшается с увеличением концентрации HoF_3 , что обусловлено внедрением междоузельных ионов F^- при компенсации заряда при гетеровалянтном замещении ионов Sr^{2+} ионами Ho^{3+} и соотношением ионных радиусов Sr^{2+} (1.4 Å) и Ho^{3+} (1.155 Å).

В параграфе 5.2 представлены результаты исследования характеристик ап-конверсионной люминесценции нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Представлены концентрационные зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в диапазоне длин волн 380-780 нм для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$, полученные при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} (рисунок 12). Из рисунка 12 следует, что пиковые значения спектральной плотно-

сти мощности ап-конверсионной люминесценции увеличиваются в интервале значений концентраций HoF_3 от 1.0 мол.% до 3.0 мол.%. При дальнейшем увеличении концентрации HoF_3 от 3.0 мол.% до 11.0 мол.% пиковые значения спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции уменьшаются.

Для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ выполнена оценка энергетического выхода $V_{\text{эн}}$ ап-конверсионной люминесценции. Значения $V_{\text{эн}}$ для ап-конверсионной люминесценции в видимом спектральном диапазоне концентрационного ряда нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1940 нм и плотностью мощности 28 Вт/см^2 не превышают 0.03 ± 0.01 %.

Шестая глава посвящена результатам исследования влияния солегирирования ионами Yb^{3+} на характеристики ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении уровней $^4\text{I}_{13/2}$ и $^5\text{I}_7$ ионов Er^{3+} и Ho^{3+} , соответственно.

В параграфе 6.1 представлены результаты исследования фазового состава, морфологии и дисперсности нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$. Показано, что нанопорошки твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$ характеризуются однофазной структурой, соответствующей гранцентрированной кубической решетке флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Также приводятся данные об изменении параметра решетки нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$ в зависимости от концентрации YbF_3 . Значение параметра решетки для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$ линейно уменьшаются с увеличением концентрации YbF_3 .

В параграфах 6.2 и 6.3 приведены результаты исследования влияния солегирирования ионами Yb^{3+} на характеристики ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении уровней $^4\text{I}_{13/2}$ и $^5\text{I}_7$ ионов Er^{3+} и Ho^{3+} . Поскольку одним из потенциальных применений нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) является создание визуализаторов ИК лазерного излучения, то использование солегирированных ионами Yb^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) позволяет расширить спектральный диапазон работы визуализаторов. В

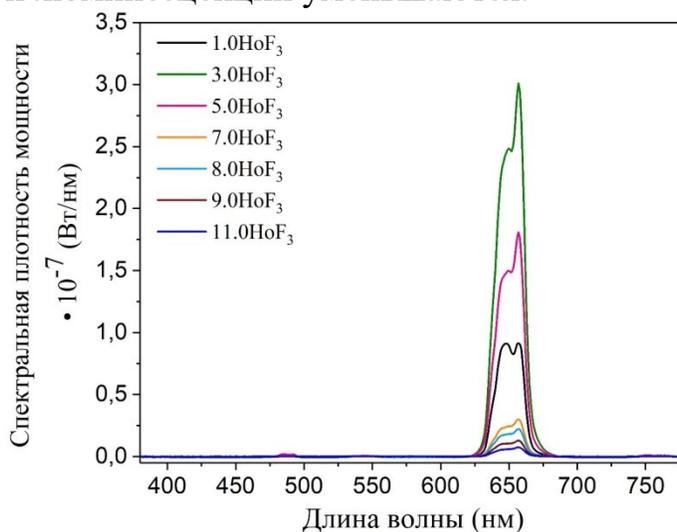


Рисунок 12 – Зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции от концентрации HoF_3 в нанопорошках твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-(1.0-11.0)HoF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 1940$ нм, $J_{\text{возб}} = 28$ Вт/см^2 , $T = 300$ К.

результате солегирования появляется возможность визуализировать лазерное излучение как в спектральных диапазонах около 1.5 мкм (оптический переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+}) и около 2.0 мкм (оптический переход ${}^5I_8 \rightarrow {}^5I_7$ ионов Ho^{3+}), так и в области 1.0 мкм (оптический переход ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ ионов Yb^{3+}). В литературе имеется значительное количество работ, посвященных исследованию ап-конверсионной люминесценции фторидных твердых растворов $\text{MF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (M^{2+} - Ca^{2+} , Sr^{2+} ; R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) при их возбуждении излучением в области 1.0 мкм. Однако нами не были обнаружены работы, в которых исследовалась бы ап-конверсионная люминесценция фторидных твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) при возбуждении излучением в спектральных диапазонах 1.5 и 2.0 мкм. При этом, как отмечалось выше, с одной стороны солегирование ионами Yb^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-RF}_3\text{-YbF}_3$ (R^{3+} - Er^{3+} , Ho^{3+}) позволяет расширить спектральный диапазон преобразования ИК лазерного излучения, с другой стороны оптический переход ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} может являться каналом потерь при возбуждении лазерным излучением в области 1.5 и 2.0 мкм (рисунок 13). Канал потерь может быть обусловлен безызлучательным переносом энергии от ионов Er^{3+} к ионам Yb^{3+} в нанопорошках твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3\text{-YbF}_3$ и от ионов Ho^{3+} к ионам Yb^{3+} в нанопорошках твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3\text{-YbF}_3$.

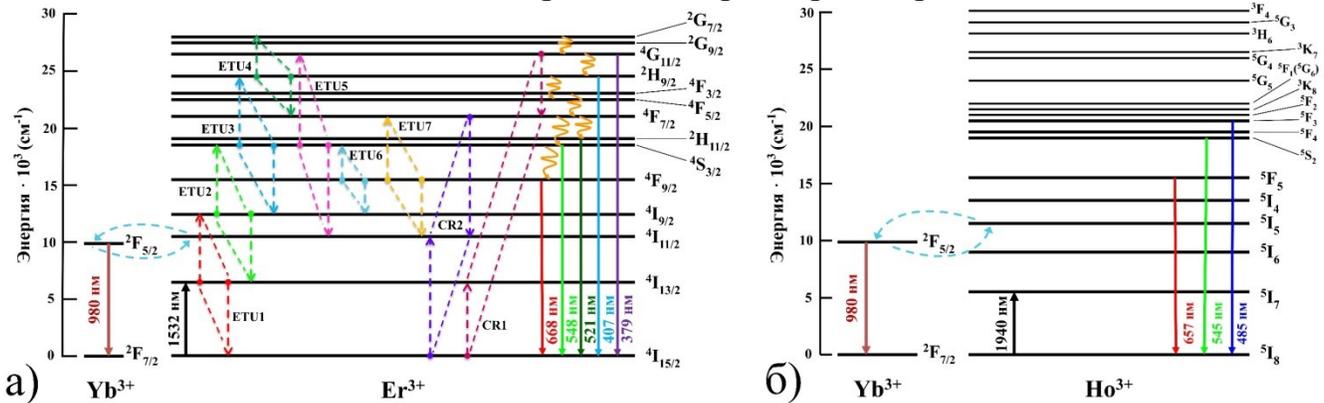


Рисунок 13 – Диаграмма энергетических уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} (а); Ho^{3+} и Yb^{3+} (б) с указанием возможных процессов передачи энергии.

В результате исследований, выполненных в работе, выявлено, что значения спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-7.0ErF}_3\text{-(1.0-3.0)YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-7.0ErF}_3$ имеют один и тот же порядок величины при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1532 нм (рисунок 14 а). Аналогичная ситуация характерна и для нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-3.0HoF}_3\text{-(0.5-1.5)YbF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-3.0HoF}_3$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1940 нм (рисунок 14 б).

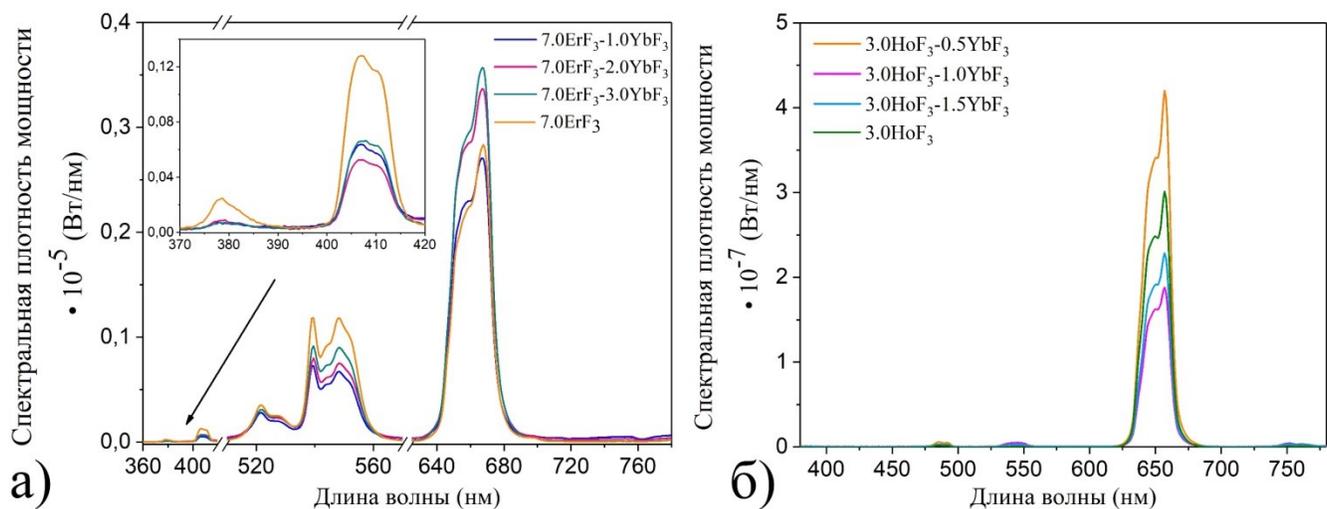


Рисунок 14 – Зависимости спектральной плотности мощности ап-конверсионной люминесценции от концентрации YbF_3 в нанопорошках $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3\text{-(}1.0\text{-}3.0\text{)YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 1532 \text{ нм}$, $J_{\text{возб}} = 0.51 \text{ кВт/см}^2$ (а); $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3\text{-(}0.5\text{-}1.5\text{)YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3$, $\lambda_{\text{возб}} = 1940 \text{ нм}$, $J_{\text{возб}} = 28 \text{ Вт/см}^2$, $T = 300 \text{ К}$.

Значения энергетического выхода $V_{\text{эн}}$ ап-конверсионной люминесценции для видимого спектрального диапазона (380-780 нм) нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3\text{-(}1.0\text{-}3.0\text{)YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3\text{-(}0.5\text{-}1.5\text{)YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3$ приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции (380-780 нм) нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3\text{-(}1.0\text{-}3.0\text{)YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3$ ($\lambda_{\text{возб}} = 1532 \text{ нм}$, $J_{\text{возб}} = 0.51 \text{ кВт/см}^2$) и $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3\text{-(}0.5\text{-}1.5\text{)YbF}_3$, $\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3$ ($\lambda_{\text{возб}} = 1940 \text{ нм}$, $J_{\text{возб}} = 28 \text{ Вт/см}^2$).

Концентрация ErF_3 , YbF_3 (мол.%)	Энергетический выход $V_{\text{эн}}$ (%)		Концентрация HoF_3 , YbF_3 (мол.%)
	$\text{SrF}_2\text{ErF}_3\text{-YbF}_3$	$\text{SrF}_2\text{HoF}_3\text{-YbF}_3$	
$\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3\text{-}1.0\text{YbF}_3$	0.17 ± 0.01	0.05 ± 0.01	$\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3\text{-}0.5\text{YbF}_3$
$\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3\text{-}2.0\text{YbF}_3$	0.17 ± 0.01	0.02 ± 0.01	$\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3\text{-}1.0\text{YbF}_3$
$\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3\text{-}3.0\text{YbF}_3$	0.18 ± 0.01	0.02 ± 0.01	$\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3\text{-}1.5\text{YbF}_3$
$\text{SrF}_2\text{-}7.0\text{ErF}_3$	0.19 ± 0.01	0.03 ± 0.01	$\text{SrF}_2\text{-}3.0\text{HoF}_3$

Из таблицы 2 видно, что солегирование ионами Yb^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ не приводит к уменьшению энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровня $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} и уровня 5I_7 ионов Ho^{3+} .

В заключении приводятся основные результаты исследований, выполненных в настоящей работе, позволившие выявить особенности ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2\text{-ErF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{-HoF}_3$ при возбуждении излучением в ИК спектральном диапазоне. Полученные результаты обладают фундаментальной научной значимостью и представляют практический интерес для разработки элементов и

методик, в которых необходима визуализация излучения ИК спектрального диапазона.

Основные результаты работы

1. Предложена модель возникновения ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра в монокристаллах и нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5-15.0$ мол.%) при возбуждении уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} излучением с длиной волны 972 нм. Ап-конверсионная люминесценция в видимой области спектра, соответствующая оптическим переходам $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , обусловлена процессом поглощения с возбужденного состояния $^4\text{I}_{11/2}$ на уровень $^4\text{F}_{7/2}$ и процессами межзонного взаимодействия ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow \text{F}_{9/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$). Выявлено, что при увеличении концентрации ионов Er^{3+} в монокристаллах и нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5-15.0$ мол.%) возрастает вероятность процессов кросс-релаксации ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$).

2. Предложена модель возникновения ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра монокристаллов и нанопорошков твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5-15.0$ мол.%) при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} излучением с длиной волны 1532 нм. Ап-конверсионная люминесценция в видимой области спектра, соответствующая оптическим переходам $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} , обусловлена процессами межзонного взаимодействия ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$; $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$). Выявлено, что при увеличении концентрации ионов Er^{3+} в монокристаллах и нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5-15.0$ мол.%) возрастает вероятность процессов межзонного взаимодействия ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$; $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$; $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$) и процессов кросс-релаксации ($^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$; $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$).

3. Выявлено, что значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра, обусловленной оптическими переходами $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} в монокристаллах и нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5-15.0$ мол.%), увеличиваются с ростом плотности мощности излучения возбуждения уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} . Меньшие значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра нанопорошков твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 1.5-15.0$ мол.%) при возбуждении уровней $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} по сравнению с монокристаллами аналогичного состава обусловлены взаимодействием ионов Er^{3+} с ОН-группами.

4. Определены значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра, обусловленной оптическими переходами $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} в нано-

порошках концентрационного ряда твердых растворов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 2.0-15.0$ мол.%). Максимальное значение энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра получено для состава $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 6.0$ мол.%). Определены координаты цветности ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} в нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 2.0-15.0$ мол.%). Выявлено, что координаты цветности ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра нанопорошков твердых растворов $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{ErF}_3$ ($x = 2.0-15.0$ мол.%) зависят от соотношения интенсивностей полос люминесценции оптических переходов $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} .

5. Значения энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра, обусловленной оптическими переходами $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} для нанопорошков твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{HoF}_3$ ($x = 1.0-11.0$ мол.%) при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} лазерным излучением с длиной волны 1940 нм и плотностью мощности 28 Вт/см² соответствуют интервалу 0.01-0.03%. Определены координаты цветности спектров ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{HoF}_3$ ($x = 1.0-11.0$ мол.%).

6. Выполнена оценка значений энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра, обусловленной оптическими переходами $^4\text{G}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ при возбуждении уровня $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} в нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{ErF}_3-y\text{YbF}_3$ ($x = 7.0$ мол.%; $y = 1.0-3.0$ мол.%). Также выполнена оценка энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра, обусловленная оптическими переходами $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{S}_2(^5\text{F}_4) \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ при возбуждении уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} в нанопорошках твердых растворов $(1-x)\text{SrF}_2-x\text{HoF}_3-y\text{YbF}_3$ ($x = 3.0$ мол.%; $y = 0.5-1.5$ мол.%). Выявлено, что солегирирование ионами Yb^{3+} нанопорошков твердых растворов $\text{SrF}_2-\text{ErF}_3-\text{YbF}_3$ и $\text{SrF}_2-\text{HoF}_3-\text{YbF}_3$ не приводит к снижению значений энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции в видимой области спектра. Это свидетельствует о том, что оптический переход $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ ионов Yb^{3+} в данных твердых растворах не является каналом потерь при их возбуждении ИК излучением в области 1.5 и 2.0 мкм.

Публикации по теме диссертационного исследования

[A1] Lyapin, A.A. Infrared-to-visible upconversion luminescence in $\text{SrF}_2:\text{Er}$ powders upon excitation of the $^4\text{I}_{13/2}$ level / A.A. Lyapin, S.V. Gushchin, S.V. Kuznetsov, P.A. Ryabochkina, A.S. Ermakov, V.Yu. Proydakova, V.V. Voronov, P.P. Fedorov, S.A. Artemov, A.D. Yaprntsev, V.K. Ivanov // *Optical Materials Express*. – 2018. – V. 8, No. 7. – P. 1863-1869.

[A2] Lyapin, A.A. Mechanisms and absolute quantum yield of upconversion luminescence of fluoride phosphors / A.A. Lyapin, S.V. Gushchin, A.S. Ermakov, S.V. Kuznetsov, P.A. Ryabochkina, V.Yu. Proydakova, V.V. Voronov, P.P. Fedorov, M.V. Chernov // Chinese Optics Letters. – 2018. – V. 16, No. 9. – P. 091901.

[A3] Ляпин, А.А. Ап-конверсионная люминесценция фторидных люминофоров SrF₂:Er,Yb при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1.5 мкм / А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.В. Гущин, С.В. Кузнецов, М.В. Чернов, В.Ю. Пройдакова, В.В. Воронов, П.П. Федоров // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, № 4 – С. 516-521.

[A4] Ляпин, А.А. Характеристики апконверсионной люминесценции порошков CaF₂:Er при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1.5 мкм / А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.В. Гущин, М.Н. Жарков, А.С. Ермаков, В.М. Кяшкин, С.В. Прытков, А.В. Атанова // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 2 – С. 204-210.

[A5] Chernov, M.V. Infrared to visible up-conversion luminescence of SrF₂:Ho particles upon excitation of the ⁵I₇ level of Ho³⁺ ions / M.V. Chernov, S.V. Gushchin, A.M. Kuzmin, S.V. Kuznetsov, A.A. Lyapin, V.Yu. Proydakova, P.A. Ryabochkina, V.V. Voronov, P.P. Fedorov // Journal of Luminescence. – 2023. – V. 261. – P. 119942.

[A6] Гущин, С.В. Особенности ап-конверсионной люминесценции концентрационных рядов монокристаллов и наночастиц SrF₂-ErF₃ при возбуждении на уровень ⁴I_{11/2} ионов Er³⁺ / С.В. Гущин, П.А. Рябочкина, А.А. Ляпин, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, В.Ю. Пройдакова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2024. – Т. 127, № 4.

[B1] Ляпин, А.А. Антистоксовый люминофор для визуализации инфракрасного лазерного излучения / А.А. Ляпин, П.А. Рябочкина, С.В. Кузнецов, С.В. Гущин, М.В. Чернов, А.С. Ермаков, В.Ю. Пройдакова, П.П. Федоров // Патент на изобретение. – 2019. – № 2700069.

[C1] Gushchin, S.V. Upconversion luminescence in SrF₂:Er phosphors upon excitation of ⁴I_{11/2} and ⁴I_{13/2} levels / S.V. Gushchin, A.A. Lyapin, A.S. Ermakov, S.V. Kuznetsov, P.A. Ryabochkina, V.Yu. Proydakova, P.P. Fedorov // Book of abstracts of the XVIIth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS2018). Ekaterinburg, Russia. – 2018. – 136-137 p.

[C2] Гущин, С.В. Апконверсионное преобразование инфракрасного лазерного излучения во фторидных порошках, легированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺ / С.В. Гущин, А.А. Ляпин, С.В. Кузнецов, П.А. Рябочкина, В.Ю. Пройдакова, А.С. Ермаков, П.П. Федоров // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 17-й Междунар. науч. конф.-шк. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. – С. 146.

[C3] Gushchin, S.V. Upconversion luminescence of CaF₂:Er and SrF₂:Er,Tm phosphors upon excitation of the ⁴I_{13/2} level of Er³⁺ ions / S.V. Gushchin, A.A. Lyapin, S.V. Kuznetsov, M.N. Zharkov, A.S. Ermakov, P.A. Ryabochkina, V.Yu. Proydakova, V.M. Kyashkin, P.P. Fedorov // Book of abstracts of the 6th International School and

Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Saint Petersburg, Russia. – 2019. – 351-352 p.

[C4] Гущин, С.В. Фторидные люминофоры $\text{SrF}_2:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}, \text{Yb}$) для преобразования инфракрасного лазерного излучения / С.В. Гущин, А.А. Ляпин, М.В. Чернов, А.С. Ермаков, С.В. Кузнецов, П.А. Рябочкина, В.Ю. Пройдакова, П.П. Федоров // IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2020. – С. 354-355.

[C5] Гущин, С.В. Исследование характеристик ап-конверсионной люминесценции порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}, \text{Yb}$ при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} / С.В. Гущин, С.В. Кузнецов, А.А. Ляпин, В.Ю. Пройдакова, П.А. Рябочкина, П.П. Федоров, М.В. Чернов // XII международный симпозиум по фотонному эхо и когерентной спектроскопии (ФЭКС-2021) памяти профессора Виталия Владимировича Самарцева: сборник тезисов. – М.: Тровант, 2021. – С. 320-322.

[C6] Gushchin, S.V. Upconversion luminescence in $\text{SrF}_2:\text{Er}$ phosphors upon excitation of $^4\text{I}_{11/2}$ and $^4\text{I}_{13/2}$ levels / S.V. Gushchin, S.V. Kuznetsov, V.Yu. Proydakova, A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, P.P. Fedorov, M.V. Chernov // Book of abstracts of the XVIIIth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS2022). Moscow, Russia. – 2022. – 131-132 p.

[C7] Gushchin, S.V. Infrared laser imaging based on up-conversion luminescence of $\text{SrF}_2:\text{RE}$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Ho}$) / S.V. Gushchin, S.V. Kuznetsov, A.A. Lyapin, V.Yu. Proydakova, P.A. Ryabochkina, P.P. Fedorov, M.V. Chernov // 2022 International Conference Laser Optics (ICLO). Saint Petersburg, Russia. – 2022. – 189 p.

[C8] Гущин, С.В. Исследование влияния процесса солегирования ионами Yb^{3+} на ап-конверсионную люминесценцию люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1.94 мкм / С.В. Гущин, С.В. Кузнецов, А.А. Ляпин, В.Ю. Пройдакова, П.А. Рябочкина, П.П. Федоров, М.В. Чернов // XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2022». Секция «Физика» : сборник тезисов. – М.: Физический факультет МГУ, 2022. – С. 293-294.

[C9] Гущин, С.В. Характеристики ап-конверсионной люминесценции фторидных люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}, \text{Yb}$ при возбуждении лазерным излучением уровня $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} / С.В. Гущин, С.В. Кузнецов, А.А. Ляпин, В.Ю. Пройдакова, П.А. Рябочкина, П.П. Федоров // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 19-й Междунар. науч. конф.-шк. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2022. – С. 60.

[C10] Гущин, С.В. Увеличение интенсивности ап-конверсионной люминесценции люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ за счёт солегирования ионами Yb^{3+} при возбуждении двухмикронным лазерным излучением / С.В. Гущин, С.В. Кузнецов, А.А. Ляпин, В.Ю. Пройдакова, П.А. Рябочкина, П.П. Федоров // XII Международная конференция по фотонике и информационной оптике : сборник научных трудов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2023. – С. 262-263.

[C11] Гушин, С.В. Исследование влияния процесса солегирования ионами Yb^{3+} на ап-конверсионную люминесценцию люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}$ при возбуждении лазерным излучением 1.5 мкм области спектра / С.В. Гушин, С.В. Кузнецов, А.А. Ляпин, В.Ю. Пройдакова, П.А. Рябочкина, П.П. Федоров // XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2023». Секция «Физика»: сборник тезисов. – М.: Физический факультет МГУ, 2023. – С. 455-456.

[C12] Гушин, С.В. Характеристики ап-конверсионной люминесценции фторидных люминофоров MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) легированных редкоземельными ионами Er^{3+} и Ho^{3+} / С.В. Гушин, С.В. Кузнецов, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, А.А. Ляпин, В.Ю. Пройдакова, П.А. Рябочкина, П.П. Федоров // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 20-й Междунар. науч. конф.-шк. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2024. – С. 33.

Список цитируемой литературы

1. Jiang, W. A Comprehensive Review on Upconversion Nanomaterials-Based Fluorescent Sensor for Environment, Biology, Food and Medicine Applications / W. Jiang, J. Yi, X. Li, F. He, N. Niu, L. Chen // Biosensors – 2022. – V. 12. – P. 1036.
2. Cheng, X. A Recent Development in Sensitizers for Lanthanide-Doped Upconversion Luminescence / X. Cheng, J. Zhou, J. Yue, Y. Wei, C. Gao, X. Xie, L. Huang // Chem. Rev. – 2022. – V. 122. – P. 15998-16050.
3. Yang, Y. Synthesis and enhanced upconversion luminescence upon two-wavelength excitation of $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ transparent ceramics / Y. Yang, W. Lia, B. Mei, J. Song, G. Yia, Z. Zhou, J. Liu // J. Lumin. – 2019. – V. 213. – P. 504-509.
4. Liu, Z. Optical characterizations of hot-pressed erbium-doped calcium fluoride transparent ceramic / Z. Liu, B. Mei, J. Song, W. Li // J. Am. Ceram. Soc. – 2014. – V. 97. – № 8. – P. 2506-2510.
5. Liu, Z. Fabrication and microstructure characterizations of transparent $\text{Er}:\text{CaF}_2$ composite ceramic / Z. Liu, M. Jia, G. Yi, B. Me, Q. Jing, P. Liu // J. Am. Ceram. Soc. – 2019. – V. 102. – № 1. – P. 285-293.
6. Kumar, G. A. Optical spectroscopy and confocal fluorescence imaging of upconverting Er^{3+} -doped CaF_2 nanocrystals / G. A. Kumar, C. W. Chen, R. E. Riman // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90. – № 9. – P. 093123.
7. Brown, M. R. Infrared quantum counter action in Er-Doped fluoride lattices / M. R. Brown, W. A. Shand // Phys. Rev. Lett. – 1964. – V.12. – № 13. – P. 367-369.
8. Esterowitz, L. Two step excitation in erbium doped cadmium fluoride / L. Esterowitz, J. Noonan // Appl. Phys. Lett. – 1965. – V. 7. – № 10. – P. 281-283.
9. Овсянкин, В.В. Тройной оптический резонанс в кристаллах $\text{BaF}_2\text{-Er}^{3+}$ / В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов. // Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т. 20. – С. 526-528.

10. Feofilov, P. P. Cooperative Luminescence of Solids / P. P. Feofilov, V. V. Ovsyankin // *Appl. Opt.* – 1967. – V. 6. – № 11. – P. 1828-1833.
11. Brown, M.R. Infra-red quantum counter action in Ho doped fluoride lattices / M. R. Brown, W. A. Shand // *Phys. Lett.* – 1964. – V. 11. – № 3. – P. 219-220.
12. Lyapin, A.A. Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level / A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, A.N. Chabushkin, S.N. Ushakov, P.P. Fedorov // *J. Lumin.* – 2015. – V. 167. – P. 120-125.
13. Fedorov, P.P. Preparation and properties of methylcellulose/ nanocellulose/ CaF₂:Ho polymer-inorganic composite films for two-micron radiation visualizers / P.P. Fedorova, A.A. Lugininab, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, M.V. Chernov, M.N. Mayakova, D.V. Pominova, O.V. Uvarov, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev // *J. Fluor. Chem.* – 2017. – V. 202. – P. 9-18.
14. Fedorov, P.P. Hydrophobic up-conversion carboxylated nanocellulose/fluoride phosphor composite films modified with alkyl ketene dimer / P.P. Fedorov, A.A. Luginina, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, A.D. Yapryntsev, A.A. Lyapin, A.A. Pynenkov, K.N. Nishchev, E.V. Chernova, D.I. Petukhov, V.N. Kuryakov, R.V. Gainutdinov, V.K. Ivanov // *Carbohydr. Polym.* – 2020. – V. 250. – P. 116866.
15. Madirov, E.I. An up-conversion luminophore with high quantum yield and brightness based on BaF₂:Yb³⁺,Er³⁺ single crystals / E.I. Madirov, V.A. Kon-yushkin, A.N. Nakladov, P.P. Fedorov, T. Bergfeldt, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, S.V. Kuznetsov, A. Turshatov // *J. Mater. Chem. C.* – 2021. – V. 9. – № 10. – P. 3493-3503.
16. Madirov, E.I. Absolute quantum yield for understanding upconversion and down-shift luminescence in PbF₂:Er³⁺,Yb³⁺ crystals / E.I. Madirov, D. Busko, I.A. Howard, B.S. Richards, A. Turshatov // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2023. – V. 25. – № 17. – P. 11986-11997.
17. Bordj, S. Spectroscopic characterization by up conversion of Ho³⁺/Yb³⁺ codoped CdF₂ single crystal / S. Bordj, H. Satha, A. Barros, D. Zambon, J.P. Jouart, M. Diaf, R. Mahiou // *Opt. Mater.* – 2021. – V. 118. – P. 11249.
18. Rakov, N. A study of energy transfer phenomenon leading to photon up-conversion in Ho³⁺:Yb³⁺:CaF₂ crystalline powders and its temperature sensing properties / N. Rakov, G.S. Maciel // *Curr. Appl. Phys.* – 2017. – V. 17. – № 10. – P. 1223-1231.
19. Левшин, Л.В. Оптические методы исследования молекулярных систем. Ч. I. Молекулярная спектроскопия / Л.В. Левшин, А.М. Салецкий. – М.: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.
20. Pollnau, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems / M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61. – № 5. – P. 3337-3346.