

На правах рукописи



ИКОННИКОВ ДЕНИС АНДРЕЕВИЧ

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И  
АПКОНВЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ В  
БОРАТАХ, ФТОРИДАХ И МОЛИБДАТАХ

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель:

**Александровский Александр Сергеевич**

кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты:

**Шендрик Роман Юрьевич**

кандидат физико-математических наук по специальности 01.04.07

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии имени А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория физики монокристаллов, старший научный сотрудник

**Елисеев Александр Павлович**

доктор физико-математических наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория литосферной мантии и алмазных месторождений, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Иркутский филиал федерального государственного бюджетного учреждения науки Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск.

Защита состоится «5» октября 2018 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 003.075.02 Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) по адресу: 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр.38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН и на сайте <http://ksc.krasn.ru>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник



А. Н. Втюрин

## Актуальность

Уникальные оптические свойства ионов редкоземельных элементов (РЗЭ) находят применение в широком спектре современных технологий, таких, как лазеры и оптические волокна, люминофоры, атомные часы для GPS и т.д. Процессы, ответственные за поглощение и излучение РЗ ионов в различных спектральных областях, в настоящее время хорошо известны, однако в кристаллических матрицах с разной структурой и химсоставом положение энергетических уровней редкоземельного иона, распределение вероятностей переноса возбуждения, а также протекание процессов концентрационного тушения будут отличаться. При этом точно предсказать всю совокупность свойств, связанных с влиянием матрицы на РЗ ион, с использованием теоретических методов не удаётся. Таким образом, для каждой новой матрицы, потенциально перспективной для внедрения редкоземельных ионов, необходимым этапом является детальное экспериментальное исследование указанных выше свойств. Интраконфигурационные 4f-переходы РЗИ слабо зависят от окружения иона, что позволяет применять для них теорию Джадда-Офельта. К тому же, благодаря особенностям структуры электронных спектров, в частности, наличию нескольких метастабильных состояний, а также относительно медленной безызлучательной релаксации промежуточных электронных уровней различные схемы апконверсии в системе энергетических уровней РЗ-ионов обладают высокой эффективностью.

В связи с этим, работы по изучению оптических свойств РЗЭ в различных матрицах привлекают интерес множества исследователей, в особенности, в последние 10 лет. Изучаются различные новые матрицы, в том числе на основе боратов [1-4], фторидов [5-6], молибдатов [7-8]. Активно исследуются матрицы различного состава, с различным типом симметрии кристаллической структуры и с различными активаторами с целью выявления их свойств, таких как эффективность лазерной генерации, длина волны излучения, концентрационное тушение, вероятность безызлучательной релаксации и кросс-релаксации, эффективность апконверсии, а также биологическая совместимость, которая важна для применений в Life Science, и др.

Данная работа посвящена исследованию спектрально-оптических свойств четырех различных кристаллов, содержащих редкоземельные ионы, а именно: монокристаллических дельта-трибората висмута ( $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$ ), активированного неодимом, самоактивированного кристалла гольмий-алюминиевого хантита ( $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ), цезий-скандиевого фторида ( $\text{CsScF}_4$ ), активированного эрбием и иттербием, выращенных в ИФ СО РАН, а также поликристаллического тройного молибдата  $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$ , активированного эрбием и иттербием, полученного в Республике Корея.

Объёмные образцы монокристаллического дельта-трибората висмута были впервые получены в Институте Физики СО РАН. Известный ранее

моноклинный кристалл трибората висмута ( $\text{BiB}_3\text{O}_6$  или  $\alpha\text{-BiB}_3\text{O}_6$ ) имеет выдающиеся нелинейно-оптические свойства и активно исследуется в настоящее время как материал для преобразователей лазерного излучения. С другой стороны, новые лазерные кристаллы с ионами неодима продолжают привлекать внимание исследователей. В связи с этим рядом исследовательских групп были предприняты попытки активировать моноклинный триборат висмута ионами неодима с целью получения самоудваивающей активно-нелинейной среды. Но эти попытки не увенчались успехом, поскольку коэффициент вхождения неодима в моноклинный  $\text{BiBO}$  оказался крайне малым. Для дельта-фазы же вхождение неодима, как было впервые показано в ИФ СО РАН, было значительно лучше. Представляет интерес исследование спектральных свойств РЗИ, в частности, неодима, в данной матрице, отличающейся специфическим окружением ионов неодима, и оценка лазерных свойств этого иона.

В настоящей работе изучается также стехиометрический (самоактивированный) кристалл гольмий-алюминиевого хантита  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , полученный в ИФ СО РАН в рамках программы изучения хантитов разного химического состава. Бораты с общей формулой  $\text{RE}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{RE} = \text{La-Lu}$ ) представляют интерес для исследования люминесценции, поскольку для некоторых из них показано, что они обладают сравнительно низким тушением люминесценции при увеличении концентрации некоторых редкоземельных элементов. Кроме того, ион гольмия является одним из известных лазерных ионов. Его свойства в кристалле  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при различной концентрации примесного иона уже изучались в работах других авторов, в частности, Копорулиной с соавторами [4] был проведен анализ зависимости люминесцентных свойств от концентрации примесного иона. Кроме того, кристаллы, активированные гольмием, рассматривались в качестве наиболее перспективных сред данного класса для использования в квантовых вычислениях [9-11]. В связи с этим в работе [3] был проведен анализ сверхтонкой структуры подуровней 12-и состояний иона гольмия в матрице  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  при концентрации 1% в широком диапазоне температур от 9 до 300 К. Однако спектральные свойства стехиометрического кристалла гольмий-алюминиевого хантита в настоящее время изучены недостаточно, в частности, отсутствует анализ Джадда-Офельта для кристаллов со структурой хантита с любой концентрацией гольмия.

Кристаллические матрицы для апконверсионных ионов на основе оксидов, как правило, отличаются хорошим качеством кристаллической структуры, однако вероятности безызлучательных переходов в оксидах обычно высоки, что приводит к высоким безызлучательным потерям мощности накачки. Фторидные матрицы обладают неплохой температурной, оптической и химической стабильностью. Для них характерны меньшие безызлучательные потери по сравнению с оксидами, что имеет своим следствием более низкий порог лазерной генерации в некоторых активных

элементах на основе фторидов. Среди фторидов, гексагональный  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  (NYF) считается наиболее эффективной матрицей для апконверсионных ионов Er и Yb [12-14]. Недавно был проведен ряд исследований по получению апконверсионной люминесценции в скандийсодержащих фторидах. Несмотря на относительно малый ионный радиус скандия, было показано на примере европия, что ионы редких земель занимают позиции скандия, что потенциально может увеличивать силу кристаллического поля на РЗИ в позициях скандия. Представляет интерес изучить свойства кристаллической структуры апконверсионной фторидной матрицы, подобной  $\text{NaScF}_4$ , но с использованием ионов с большим радиусом вместо Na, а именно,  $\text{CsScF}_4$ , что, как мы предполагали, может повлечь за собой модификацию кристаллического поля на редкоземельных ионах.

Наконец, последний кристалл из исследуемых в этой работе, это тройной молибдат вида  $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$ . Кристаллическая структура многокатионных молибдатов может проявлять ряд структурных особенностей, таких как полиморфизм, несоразмерная модуляция, обусловленные структурой вакансии, неупорядоченность распределения разнозаряженных ионов с близкими радиусами по эквивалентным позициям, а также возможность управления локальным окружением редкоземельных ионов путем изменения состава и концентрации дополнительных ионов. Несмотря на обычно более высокие вероятности безызлучательной релаксации по сравнению с фторидами, за последние годы апконверсионные частицы на основе оксидов, активированных редкими землями по-прежнему привлекают интерес из-за стабильности люминесцентных свойств и потенциальных применений в фотонных продуктах, таких как лазеры, трехмерные дисплеи, светоизлучающие устройства, солнечные батареи и биологически совместимые вещества для люминесцентной визуализации. В частности, ранее были опубликованы работы, в которых изучались бинарные молибдаты со структурой шеелита, в том числе изучались эффекты структурной модуляции, перспективные спектроскопические характеристики и апконверсионные фотолюминесцентные свойства. В целом, бинарные молибдаты активно выращиваются и исследуются, и для их получения были разработаны несколько процессов в зависимости от специфики подготовки, в то время как апконверсия на РЗИ в тройных молибдатах вида  $\text{NaRLn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $R = \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , а Ln - редкоземельные элементы) до сих пор не рассматривались.

В связи с этим, целью данной работы является:

- Анализ и выявление особенностей спектров поглощения, люминесценции и апконверсионных свойств редкоземельных ионов в четырех указанных выше кристаллах.

Для достижения этой цели нами были поставлены и выполнены следующие задачи:

- исследование свойств ионов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6:\text{Nd}$  с применением теории Джадда-Офельта

- исследование свойств ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в стехиометрическом кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  с применением теории Джадда-Офельта
- исследование свойств ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{CsScF}_4:\text{Er},\text{Yb}$  с точки зрения апконверсии
- исследование свойств ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{NaCaLn}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}_x,\text{Yb}_y$  с точки зрения апконверсии.

### **Научная новизна и практическая значимость**

Впервые выполнен анализ Джадда-Офельта для ионов неодима в кристалле дельта-трибората висмута  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6:\text{Nd}$ . Определены параметры Джадда-Офельта, вероятности переходов и излучательное время жизни возбужденного состояния  $^4F_{3/2}$ .

Впервые выполнен анализ Джадда-Офельта для иона гольмия в стехиометрическом кристалле гольмий-алюминиевого хантита  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ . Вычислены радиационные времена жизни, коэффициенты ветвления и населенности для уровней, участвующих в люминесценции  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ . Обнаружены две ранее не наблюдавшихся люминесцентных полосы при возбуждении на 457.9 нм. Объяснено распределение соотношения интегральных интенсивностей люминесцентных полос.

Впервые была исследована апконверсионная люминесценция РЗ ионов в кристаллической структуре фторидной матрицы  $\text{CsScF}_4$  активированной либо само-апконверсионными ионами  $\text{Er}$ , либо парой апконверсионных ионов  $\text{Er}/\text{Yb}$ . Измерены зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции от длины волны и мощности накачки, объяснены различия этих зависимостей для  $\text{CsScF}_4:\text{Er}$  и  $\text{CsScF}_4:(\text{Er},\text{Yb})$ . Проведенное численное моделирование подтверждает наличие вклада кросс-релаксации в зависимость апконверсионной люминесценции от мощности накачки.

Впервые были изучены свойства апконверсионной люминесценции люминофоров на основе тройного молибдата  $\text{NaCaLa}_{(1-x-y)}(\text{MoO}_4)_3: x\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$  ( $\text{NCLM}: x\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ ). Объяснены возможные каналы заселения люминесцентных состояний.

Практическая значимость полученных результатов состоит в том, что исследованные материалы могут представлять прикладной интерес в качестве элементов устройств фотоники, либо выявленные закономерности будут полезны в дальнейших исследованиях материалов, родственных изученным.

### **ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

- Значения параметров Джадда-Офельта и радиационное время жизни возбужденного уровня  $^4F_{3/2}$  для иона неодима в структуре орторомбического трибората висмута  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6:\text{Nd}$ , рассчитанные на основе анализа спектра поглощения. Параметр спектроскопического качества иона  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6:\text{Nd}$  благоприятен для лазерной генерации на  $^4F_{3/2} - ^4I_{13/2}$  (1.3 мкм) переходе. Значения параметров Джадда-Офельта для иона гольмия  $\text{Ho}^{3+}$  в стехиометрическом кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ , рассчитанные на основе анализа спектра поглощения. Распределение интенсивностей полос

люминесценции, наблюдаемых при возбуждении  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  излучением на длине волны 457.9 нм хорошо согласуется с экспериментом при введении феноменологических параметров, учитывающих безызлучательную релаксацию между возбуждёнными состояниями.

- Результаты исследования зависимости интенсивности апконверсии от мощности накачки в кристаллах  $\text{CSF: Er}$  и  $\text{CSF: Er, Yb}$ . Показано, что апконверсия в  $\text{CSF: Er}$  представляет собой процесс с тремя этапами возбуждения для всех трех исследованных люминесцентных полос, в то время как апконверсия в  $\text{CSF: Er, Yb}$  при выбранных нами концентрациях представляет собой двухступенчатый процесс. Наблюдаемые особенности указанной зависимости объясняются наличием кросс-релаксации в самоапконверсионном образце и её отсутствием в биактивированном образце. Вклад кросс-релаксации также объясняет различное соотношение между интенсивностью желто-зеленой и красной люминесценции в  $\text{CSF: Er}$  и  $\text{CSF: Er, Yb}$ .

- Результаты исследования апконверсии тройных молибдатных люминофоров  $\text{NaCaLn}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3: x\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ . Показано, что апконверсия в  $\text{NaCaLn}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3: x\text{Er}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$  представляет собой двухступенчатый процесс возбуждения для всех трех исследованных люминесцентных полос. Изменение соотношения интенсивностей полос люминесценции, при изменении концентрации Er и Yb объясняется изменением вероятностей излучательных переходов вследствие искажения решетки матрицы.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: XIII-XIV Международная Молодежная Конференция по Люминесценции и Лазерной Физике (Иркутск 2014, 2016), International Conference on Coherent and Nonlinear Optics and Conference on Lasers, Applications, and Technologies “ICONO/LAT 2016” (Minsk 2016).

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 работах:

1. D. A. Ikonnikov, A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, A. I. Zaitsev, A. S. Aleksandrovsky, A. S. Jubera. Spectroscopic properties of  $\text{Nd}^{3+}$  in orthorhombic  $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6$  crystal // Opt. Mat. – 2012. – V. 34. – P. 1839-1842.
2. D. A. Ikonnikov, A. V. Malakhovskii, A. L. Sukhachev, V. L. Temerov, A. S. Krylov, A. F. Bovina, A. S. Aleksandrovsky. Spectroscopic properties of  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal // Opt. Mat. – 2014. – V. 37. – P. 257-261.
3. D. A. Ikonnikov, V. N. Voronov, M. S. Molokeev, A. S. Aleksandrovsky. Upconversion luminescence of  $\text{CsScF}_4$  crystals doped with erbium and ytterbium // Opt. Mat. – 2016. – V. 60. – P. 584-589.
4. C. S. Lim, A. S. Aleksandrovsky, M. S. Molokeev, A. S. Oreshonkov, D. A. Ikonnikov, V. V. Atuchin. Triple molybdate sheelite-type upconversion phosphor  $\text{NaCaLa}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ : structural and spectroscopic properties // Dalton Transactions – 2016. – V. 45. – № 39. – P. 15541-15551.

## Структура и объем работы

Работа начинается с введения и последовательно изложена в пяти главах: одной обзорной и четырех оригинальных. В конце приведен общий вывод. Список использованных источников включает 166 наименований. Работа изложена на 119 страницах и иллюстрируется 33 рисунками и 21 таблицей.

### Краткое содержание работы

**Введение** содержит обоснование актуальности исследования, формулировки цели и основных задач работы, научной новизны и практической ценности работы. Кроме того, во введении отражены апробация работы, структура и объем диссертации.

**Глава 1** содержит обзор литературы и состоит из шести параграфов. В первом параграфе описаны история и общие свойства редкоземельных элементов (РЗЭ). Во втором рассмотрены применения РЗЭ в различных областях. Третий параграф посвящен применению РЗЭ в оптике. В четвертом приведены примеры применения РЗЭ в лазерах. Пятый параграф посвящен теории Джадда-Офельта. Последний, шестой параграф первой главы посвящен апконверсии.

**Глава 2** посвящена анализу спектральных свойств кристалла  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$ . Она состоит из пяти параграфов. Первый параграф объясняет актуальность данного исследования. Во втором параграфе приводятся спектроскопические данные, подтверждающие возможность получения кристаллов  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6$ , содержащих высокие концентрации примесного иона неодима. Экспериментально достигнутое значение концентрации этих ионов составляет 5 атомных %.

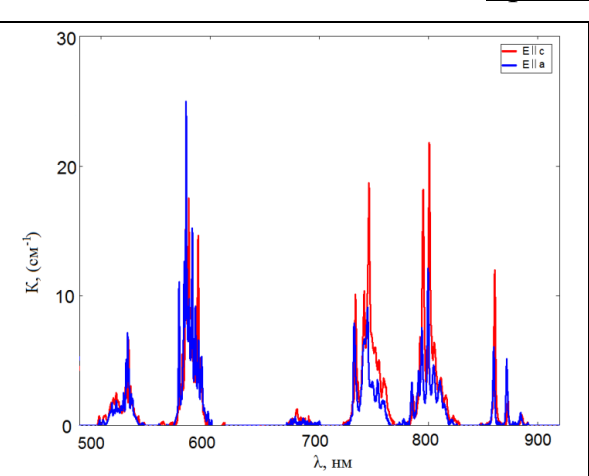


Рисунок 1 — Зависимость десятичной молярной экстинкции иона неодима от волнового числа в кристалле  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6$  для двух основных ориентаций поляризации света

Третий параграф посвящен анализу спектра поглощения  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$ . Для полной характеристики кристаллов орторомбической фазы необходимы спектры поглощения для трех ориентаций оптического поля, но, вследствие наблюдаемой моды роста этой фазы, получение образца, позволяющего измерить поглощение для ориентации поля  $E \parallel b$ , не представляется легкой задачей.

С другой стороны, исходя из кристаллической структуры, можно ожидать, что третья компонента тензора поглощения будет не сильно отличаться от измеренных. Вследствие этого соображения, приближённое усреднение интенсивностей переходов может быть проведено следующим

образом:



$$I_{IF} = \frac{I_a + I_b + I_c}{3} \approx \frac{I_a + I_c + 1/2(I_a + I_c)}{3} \sim \frac{f_a + f_c}{2}, \quad (1)$$

В четвертом параграфе приведен расчет параметров Джадда-Офельта.

Параметры Джадда-Офельта были рассчитаны на основе измеренных сил переходов в соответствии с формулой

$$\vec{\Omega} = (\hat{A}^T \hat{A})^{-1}, \quad (2)$$

Для иона неодима в структуре орторомбического трибората висмута получены следующие значения параметров интенсивности Джадда-Офельта:  $\Omega_2 = 6.347 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ,  $\Omega_4 = 4.859 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ,  $\Omega_6 = 11.233 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ .

Сравнение рассчитанных теоретически сил переходов с их экспериментальными значениями представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение рассчитанных теоретически сил переходов с их экспериментальными значениями

| Переход<br>${}^4I_{9/2} \downarrow$        | $k_{IF}(\text{см}^{-1})$ | $I_{IF}(\text{см}^2 \text{ моль}^{-1} \text{ л})$ |       | $f_{IF}(10^{-7})$ | $s_{IF}(10^{-20} \text{ см}^2)$ |              |            |
|--|--------------------------|---|-------|-------------------|---------------------------------|--------------|------------|
|  |                          | $\sigma$  | $\Pi$ |                   | измеренное                      | рассчитанное | $\Delta s$ |
| ${}^4F_{3/2}$                              | 11451                    | 316   | 416   | 15.6              | 1.26                            | 1.732        | 0.472      |
| ${}^2H_{9/2} + {}^4F_{5/2}$                | 12472                    | 1658  | 2733  | 93.53             | 6.935                           | 7.055        | 0.12       |
| ${}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2}$                | 13587                    | 1950  | 3315  | 112.0             | 7.635                           | 7.641        | 0.006      |
| ${}^4F_{9/2}$                              | 14641                    | 113   | 184   | 6.325             | 0.399                           | 0.481        | 0.082      |
| ${}^2G_{7/2} + {}^4G_{5/2}$                | 17456                    | 4466  | 4090  | 181.5             | 9.758                           | 9.81         | 0.052      |
| ${}^4G_{7/2} + {}^4G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$ | 19334                    | 1697  | 1942  | 76.9              | 3.684                           | 2.906        | 0.778      |

Среднеквадратичное отклонение для теоретически рассчитанных сил переходов в данном случае определяется следующей формулой:

$$\delta = \left[ \frac{q \sum \Delta s^2}{(q-p) \sum s^2} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

Здесь,  $s$  – это измеренные силы переходов,  $\Delta s$  – разница между

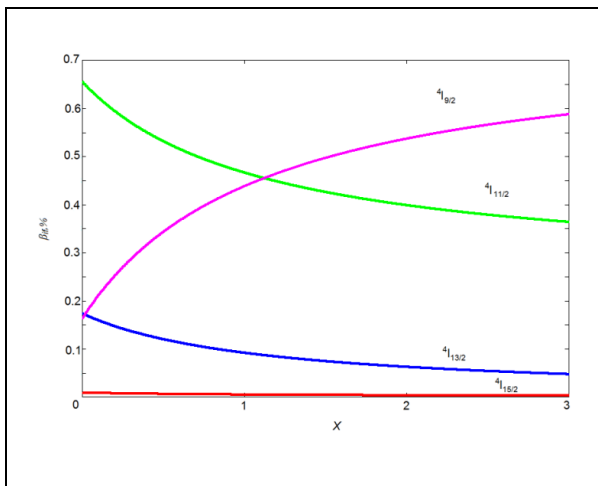


Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов ветвления для переходов из метастабильного состояния от параметра спектроскопического качества.

измеренными и рассчитанными силами переходов,  $q$  – количество участвующих в расчетах переходов,  $p$  – количество определяемых параметров, в нашем случае это 3 параметра Джадда-Офельта  $\Omega_t$ . Для  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6:\text{Nd}^{3+}$   $\delta=0.24$ .

Вероятность спонтанных переходов из метастабильного состояния  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2,13/2,11/2,9/2}$  зависит только от параметров  $\Omega_4$  и  $\Omega_6$ , так как матричный элемент  $\Gamma_2^2$  для переходов между этими состояниями равен нулю, тогда коэффициенты ветвления  $\beta_{if}$  можно представить в виде зависимости от одного параметра, так называемого параметра спектроскопического

качества  $X = \Omega_4/\Omega_6$ . Для реализации низкого порога генерации на одной из длин волн желательно, чтобы соответствующий переход преобладал над остальными, то есть  $\beta_{if}$  должно быть максимально, в идеальном случае, близко к единице. Максимальное возможное значение  $\beta_{if}$  для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  составляет 0.65 для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2} - 0.175$  при  $X = 0$ . При  $X \rightarrow \infty$  коэффициент  $\beta_{if}$  монотонно убывает для переходов  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2,13/2}$  и принимает наименьшие значения 0.25 и 0 соответственно, а для перехода  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$  асимптотически приближается снизу к 0.75. Параметр  $X$ , который назван А. Каминским параметром «спектроскопического качества», как видно из рисунка 2, характеризует не качество лазерного кристалла как таковое, а, для случая иона неодима, распределение сил осцилляторов между лазерными переходами, стартующими с одного и того же верхнего лазерного уровня. Найденное нами значение для  $\delta\text{-BiV}_3\text{O}_6\text{:Nd}$  составляет 0.433 и лежит в пределах разброса литературных данных для Nd:YAG. В исследованном кристалле, как следует ожидать из рисунка 2 и сравнения с соответствующими параметрами для других лазерных кристаллов, будут иметь место наиболее благоприятные условия генерации как для  $I_{11/2}$ , так и в особенности для  $I_{13/2}$  среди всех известных кристаллических матриц, кроме

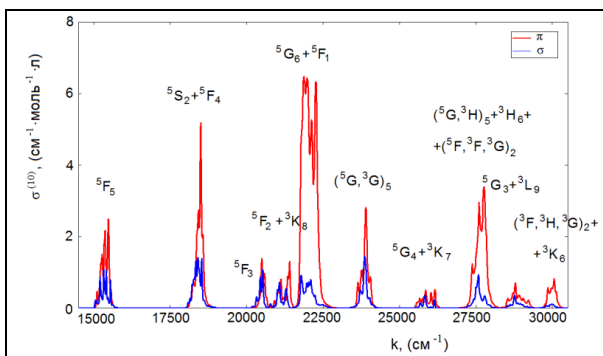


Рисунок 3 – Зависимость десятичной молярной экстинкции  $\sigma^l$  иона гольмия от волнового числа в кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  для двух основных ориентаций

YAG. Пятый параграф посвящен выводам второй главы.

Третья глава посвящена анализу спектральных свойств кристалла  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  и состоит из шести параграфов. Первый параграф объясняет актуальность данного исследования. Второй параграф описывает обработку спектров поглощения данного кристалла. Показатель преломления в видимой и ИК областях алюмоборатов слабо зависит от вклада ионов редких земель. Поскольку экспериментальные данные

по коэффициентам преломления для исследуемого кристалла отсутствуют, воспользуемся приближением, использованным ранее для анализа Джадда-Офельта кристалла  $\text{ErAl}_3(\text{VO}_3)_4$  [15], т.е. возьмем  $n$  равным 1.75 во всем спектральном диапазоне; это приближение для более подробно исследованных кристаллов класса редкоземельных хантитов справедливо в указанных условиях с точностью  $\pm 3\%$ .

В третьем параграфе приведен расчет параметров Джадда-Офельта. Параметры Джадда-Офельта для иона гольмия  $\text{Ho}^{3+}$  в стехиометрическом кристалле  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$ :  $\Omega_2 = 3.7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.7 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$  и  $\Omega_6 = 2.1 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$ .

Таблица 2 – Сравнение рассчитанных теоретически сил переходов с их экспериментальными значениями

| Переход<br>${}^5I_8 \rightarrow$                   | $k_{IF}(\text{см}^{-1})$ | $I_{IF}(\text{см}^{-2}\text{моль}^{-1}\text{л})$ |       | $(2\sigma+\pi)/3$<br>( $\text{см}^{-2}$<br>$\text{моль}^{-1}\text{л}$ ) | $f_{IF}(10^{-7})$ | $S_{IF}(10^{-20}\text{см}^2)$ |       |
|--|--------------------------|--|-------|---|-------------------|-------------------------------|-------|
|  |                          | $\sigma$   | $\pi$ |   |                   | exp                           | calc  |
| ${}^5F_5$  | 15380                    | 635  | 252   | 507.464   | 21.61             | 2.206                         | 2.351 |
| ${}^5S_2+{}^5F_4$                                  | 18450                    | 963  | 463   | 796.591   | 33.93             | 2.887                         | 2.873 |
| ${}^5F_3$  | 20490                    | 228  | 175   | 210.432   | 8.962             | 0.687                         | 0.732 |
| ${}^5F_2+{}^3K_8$                                  | 21190                    | 305  | 158   | 255.866   | 10.9              | 0.808                         | 0.906 |
| ${}^5G_6+{}^5F_1$                                  | 22080                    | 3785   | 393   | 2654  | 113.1             | 8.042                         | 8.141 |
| $({}^5G, {}^3G)_5$                                 | 23810                    | 623  | 299   | 515.301   | 21.95             | 1.447                         | 1.443 |
| ${}^5G_4+{}^3K_7$                                  | 25970                    | 187  | 66    | 146.863   | 6.255             | 0.378                         | 0.266 |
| $({}^5G, {}^3H)_5+{}^3H_6+({}^5F, {}^3F, {}^5G)_2$ | 27620                    | 1352   | 240   | 981.445   | 41.8              | 2.376                         | 1.677 |
| ${}^5G_3+{}^3L_9$                                  | 28740                    | 259  | 89    | 202.125   | 8.609             | 0.47                          | 0.435 |
| $({}^3F, {}^3H, {}^3G)_2+{}^3K_6$                  | 29940                    | 230  | 35    | 165.052   | 7.03              | 0.369                         | 0.366 |

Среднеквадратичное отклонение в данном кристалле составило  $\delta = 0.094$ .

Четвертый параграф посвящен обработке спектра люминесценции. В отличие от предшествующего исследования Копорулиной и др. [4] нами было зарегистрировано три люминесцентных полосы иона гольмия при возбуждении на 457.9 нм.

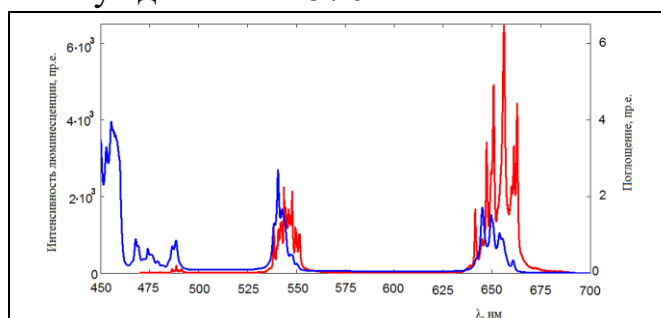


Рисунок 4 – Сравнение спектра люминесценции  $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$  при возбуждении на 457.9 нм (красный) и спектра поглощения для  $\sigma$ -поляризации (синий).

При этом, согласно как измеренным спектрам поглощения, так и расчёту по ДО максимальная сила перехода соответствует  ${}^5F_4, {}^5S_2 - {}^5I_8$ , в то время как экспериментально наблюдаемая максимальная интенсивность люминесценции соответствует переходу из  ${}^5F_5$  в основное состояние  ${}^5I_8$ . Поскольку все наблюдаемые линии люминесценции соответствуют переходам из разных состояний в

одно и то же основное состояние, то для более детального анализа мы вычислили населённости возбужденных состояний. В пятом параграфе приведен теоретический расчет интегральных интенсивностей.

Для определения населенности уровней, использовалась система кинетических уравнений. Поскольку для примесных ионов в диэлектрических кристаллах важную роль играют процессы безызлучательной релаксации, то имеет смысл учесть их в уравнениях:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{5G6}}{dt} = W_p N_{5I8} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6}} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} \\ \frac{dN_{3K8}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8}} + \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-3K8}} - \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} \\ \frac{dN_{5F4,5S2}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} - \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2}} + \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F4,5S2}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F4,5S2}} - \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} \\ \frac{dN_{5F5}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5F5}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5F5}} + \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} - \frac{N_{5F5}}{\tau_{5F5}} + \frac{N_{5F4,5S2}}{\tau_{5F4,5S2-5F5}} \\ \frac{dN_{5I8}}{dt} = \frac{N_{5G6}}{\tau_{5G6-5I8}} + \frac{N_{3K8}}{\tau_{3K8-5I8}} + \frac{N_{5F4}}{\tau_{5F4-5I8}} + \frac{N_{5S2}}{\tau_{5S2-5I8}} + \frac{N_{5F5}}{\tau_{5F5-5I8}} - W_p N_{5I8} \end{array} \right. \quad (4)$$

где  $\tau_{i-f} = \frac{1}{p_{if}}$ ,  $p_{if}$  вероятность безызлучательной релаксации.

Данные по вероятностям безызлучательных переходов между интересующими нас уровнями в литературе отсутствуют, поэтому мы ввели в теоретический расчёт феноменологические параметры, определяемые в процессе согласования эксперимента и расчёта.

На первом этапе были рассчитаны населенности без учета безызлучательной релаксации; соответствующие им нормированные интегральные интенсивности приведены в таблице 3. В этом случае нормированная интегральная интенсивность для перехода из  $^3K_8$  в 100 раз меньше наблюдаемой в эксперименте. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных и расчётных интенсивностей люминесценции, рассчитываемое по формуле

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 (x_i - \bar{x})^2}, \quad (5)$$

где  $x_i = |I_{\text{эксп}}^{\text{норм}} - I_{\text{теор}}^{\text{норм}}|$ ,  $\bar{x} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 x_i$ , составляет 0.015. Это отклонение является небольшим, однако, как отмечено выше, для отдельного уровня  $^3K_8$  различие является очень сильным. Это стимулирует введение в модель вероятностей безызлучательных переходов.

С учетом малого энергетического зазора между уровнем накачки  $^5G_6$  и этим уровнем  $^3K_8$   $\Delta E = 850 \text{ см}^{-1}$  логично предположить, что вероятность безызлучательной релаксации между этими двумя уровнями будет достаточно высокой. Для того, чтобы нормированная интегральная интенсивность для перехода из  $^3K_8$  совпадала с экспериментальной, необходимо взять  $\tau_{5G6-3K8} = 0.4$  сек. При добавлении этого одного параметра безызлучательной релаксации среднеквадратичное отклонение улучшается и составляет  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ . Это остаточное отклонение связано с тем, что отношение нормированной интегральной интенсивности перехода из  $^5F_5$  к интенсивности перехода из  $^5F_4, ^5S_2$  согласно расчёту равно 2.35, в то время как экспериментальное значение составляет 2.21. Это несоответствие можно разрешить за счет расширения модели безызлучательной релаксации путём введения канала такой релаксации на переходе  $^3K_8 - ^5F_4, ^5S_2$  с соответствующим временем  $\tau_{3K8-5F4,5S2}$ . Чтобы  $\tau_{3K8-5F4,5S2}$  давало ощутимый вклад, оно должно быть близким ко времени излучательного перехода  $\tau_{3K8-5F4,5S2}$  или меньше. Тем не менее, поскольку энергетический

зазор для этих уровней  $\Delta E = 2850 \text{ см}^{-1}$  на 2 тысячи обратных сантиметров больше чем между  ${}^5G_6$  и  ${}^3K_8$ , следует предполагать, что время безызлучательного перехода  $\tau_{3K8-5F4,5S2}$  будет больше на 2-3 порядка. С учетом того, что  $\tau_{3K8-5F4,5S2} \leq \tau_{3K8-5F4,5S2}$  получаем, что  $\tau_{5G6-3K8}$  должно быть меньше  $1 \cdot 10^{-4}$  секунды. Поскольку излучательное время жизни для уровня  ${}^5G_6$  как раз  $1 \cdot 10^{-4}$  секунды, то, получается что этот уровень полностью или почти полностью безызлучательно расселяется в  ${}^3K_8$ . Это приводит к тому, что нормированная интегральная интенсивность для перехода из  ${}^3K_8$  значительно возрастает, и чтобы получить необходимое соотношение между нормированной интегральной интенсивностью перехода из  ${}^5F_4, {}^5S_2$  и интенсивностью перехода из  ${}^3K_8$  необходимо взять  $\tau_{3K8-5F4,5S2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$  секунды, соответственно  $\tau_{5G6-3K8}$  должно быть порядка  $\sim 10^{-7}$ . Для того же, чтобы теоретическое отношение нормированной интегральной интенсивности перехода из  ${}^5F_5$  к интенсивности перехода из  ${}^5F_4, {}^5S_2$  соответствовало экспериментальным данным, возьмем  $\tau_{5F4,5S2-5F5} \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$ . Энергетический зазор между  ${}^5F_4, {}^5S_2$  и  ${}^5F_5$   $\Delta E = 3000 \text{ см}^{-1}$ , а зазор между  ${}^3K_8$  и  ${}^5F_4, {}^5S_2$   $2850 \text{ см}^{-1}$ , следовательно  $\tau_{5F4,5S2-5F5}$  и  $\tau_{3K8-5F4,5S2}$  должны отличаться максимум на один порядок, что у нас и получилось. Отметим также, что поскольку энергетический зазор между  ${}^5G_6$  и  ${}^5F_4, {}^5S_2$  составляет  $3700 \text{ см}^{-1}$ , то  $\tau_{5G6-5F4,5S2}$  должно быть на 1-2 порядка больше чем  $\tau_{5F4,5S2-5F5}$  и  $\tau_{3K8-5F4,5S2}$ , тем не менее, это много больше чем  $\tau_{5G6-3K8}$ , и следовательно,  $\tau_{5G6-5F4,5S2}$  не будет влиять на распределение интенсивностей.

Таблица 3 – Интегральная интенсивность люминесценции

| Переход<br>→5I8 | Нормированная интегральная интенсивность   |   |                   | Средне-<br>квадратичное<br>отклонение, $\delta$ |
|-----------------|--|---|-------------------|---|
|                 | теоретическая                              |   | экспериментальная |   |
|                 | Без учета<br>безызлучательных<br>переходов | С учетом<br>безызлучательных<br>переходов |                   |   |
| 3K8             | 0.0002                                     | 0.010                                     | 0.011             | $1.5 \cdot 10^{-3}$                             |
| 5F4,5S2         | 0.298                                      | 0.306                                     | 0.308             |   |
| 5F5             | 0.701                                      | 0.683                                     | 0.681             |   |

Таким образом, по результатам проведённого моделирования можно получить следующую картину процессов, приводящих к наблюдаемому распределению интенсивностей люминесценции. После накачки на уровень  ${}^5G_6$  происходит быстрая безызлучательная релаксация на уровень  ${}^3K_8$  ( $\tau_{5G6-3K8} \sim 10^{-7}$ ), после чего  ${}^3K_8$  слабо люминесцирует ( $\tau_{3K8-5I8} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ ) и при этом быстро безызлучательно расселяется в пару уровней с одинаковой энергией  ${}^5F_4, {}^5S_2$  ( $\tau_{3K8-5F4,5S2} \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$ ), затем эта пара уровней люминесцирует примерно на порядок быстрее ( $\tau_{5F4,5S2-5I8} = 5.5 \cdot 10^{-4}$ ), а



также безызлучательно рассеяется в уровень  ${}^5F_5$  ( $\tau_{5F_4,5S_2-5F_5} \approx 1.9 \cdot 10^{-4}$ ). Поскольку время люминесценции из  ${}^5F_4, {}^5S_2$  больше, чем время безызлучательной релаксации, то большая часть населенности успевает безызлучательно перераспределиться в  ${}^5F_5$ , и в результате люминесценция с него получается самой высокой. Таким образом, получается, что при введении безызлучательной релаксации излучательные каналы перераспределения населенностей не оказывают существенного влияния на распределение интенсивностей люминесценции наблюдаемых полос. Шестой параграф посвящен выводам третьей главы.

**Глава 4** посвящена апконверсионным свойствам кристаллов  $CsScF_4$  активированных эрбием и иттербием и состоит из шести параграфов. Первый параграф объясняет актуальность данного исследования.

Второй параграф описывает эксперимент. Апконверсия в кристаллах  $CsScF_4$ , активированных эрбием и иттербием, возбуждалась с использованием лазерного диода АТС4000-980 на InGaAs с перестраиваемой длиной волны и спектральной шириной генерируемого излучения около 4 нм во всем диапазоне длин волн и мощности, используемых в измерениях. Спектральные измерения были сделаны с использованием спектрометра Ocean Optics HR4000. В третьем параграфе приведены результаты рентгенографического анализа. Кристаллическая структура образцов  $CsScF_4$  активированных эрбием и иттербием, совпадает со структурой матрицы и принадлежит к пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Ионы Er и Yb занимают искаженные октаэдрические позиции Sc, однако это искажение не приводит к исчезновению центра инверсии.

Четвертый параграф посвящен анализу зависимости спектров апконверсионной люминесценции от длины волны накачки.

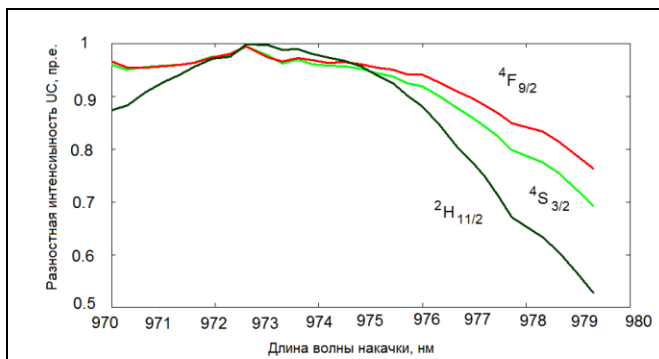


Рисунок 5 Нормированные разностные перестроечные кривые.

анализу зависимости спектров апконверсионной люминесценции от длины волны накачки. В максимумах перестроечных кривых интенсивность апконверсионной люминесценции в образце с 5% Yb по отношению к образцу, активированному только 5% Er, в 2.2 раза выше для  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  полосы, в 3.9 раза выше для  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  и в 3.7 раза выше для  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$  полосы. В то время как все три перестроечные кривые для  $CSF:Er$

обладают выраженным максимумом при 972 нм, перестроечные кривые для  $CSF:Er, Yb$  являются более уширенными. Нормированные разностные кривые (Рис.5) были получены путем вычитания перестроечных кривых  $CSF:Er$ , деленных на 10, из перестроечных кривых  $CSF:Er, Yb$ .

Эти нормированные разностные кривые указывают на наличие у  $CSF:Er, Yb$  двух максимумов для  ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$  полос, а именно, максимума при 973 нм и максимума на границе диапазона перестройки

лазера накачки 969.7 нм; фактический максимум, вероятно, находится ниже этого значения. Перестроенная кривая для  ${}^2H_{11/2} - {}^4I_{15/2}$  полосы достигает максимума при 973 нм, но можно также предположить наличие дополнительного максимума в более коротковолновой области.

Эти максимумы связаны со спектральной зависимостью поглощения Yb в решетке CSF, в частности, с наличием в этом спектре дополнительного вибронного пика ниже 969.7 нм.

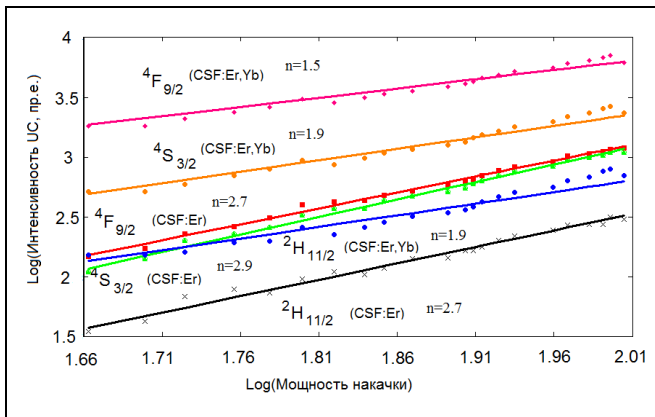


Рисунок 6 – Логарифмические зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки для трех спектральных полос.

это процесс кросс-релаксации.

Упрощенная система уравнений для одного варианта кросс-релаксации:  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2} = {}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dN_{F5/2}}{dt} = W_3 N_{H11/2} N_{F9/2} - N_{F5/2} p_{F5/2-H11/2} \\ \frac{dN_{H11/2}}{dt} = W_1 N_{I11/2} N_{I11/2} - N_{H11/2} p_{LumH11/2} - W_{cr} N_{H11/2} N_{I15/2} - N_{H11/2} p_{H11/2-F9/2} + N_{F5/2} p_{F5/2-H11/2} \\ \frac{dN_{F9/2}}{dt} = W_2 N_{I11/2} N_{I13/2} - N_{F9/2} p_{LumF9/2} + N_{H11/2} p_{H11/2-F9/2} \\ \frac{dN_{I9/2}}{dt} = W_{cr} N_{H11/2} N_{I15/2} - W_3 N_{I11/2} N_{I9/2} - N_{I9/2} p_{I9/2-I11/2} \\ \frac{dN_{I13/2}}{dt} = W_{cr} N_{H11/2} N_{I15/2} - W_2 N_{I11/2} N_{I13/2} - N_{I13/2} p_{I13/2-I15/2} + N_{I11/2} p_{I11/2-I13/2} \\ N_{I11/2} \sim W_p \end{array} \right. , (6)$$

Здесь  $p_{i-f}$  – вероятность безызлучательной релаксации из уровня  $i$  в уровень  $f$ ,  $p_{Lum}$  – вероятность люминесценции с соответствующего уровня,  $W_j$  – вероятность соответствующего переноса возбуждения (ETU).  $W_{cr}$  – вероятность кросс-релаксации.  $W_p$  – мощность накачки. При наличии кросс-релаксации зависимости для обоих люминесцирующих состояний  ${}^2H_{11/2}$  и  ${}^4F_{9/2}$  претерпевают перегиб, и в определённом диапазоне интенсивности накачки тангенс угла их наклона  $n$  приближается к 3. Размер и крутизна перегиба зависят от вероятности кросс-релаксации  $W_{cr}$ . Если принять её равной нулю, то значения  $n$  равны 2 во всём диапазоне накачки. Шестой параграф посвящен выводам четвертой главы.

Глава 5 посвящена апконверсионным свойствам кристаллов  $NaCaLa(MoO_4)_3$ , активированных эрбием и иттербием, и состоит из четырех

В пятом параграфе приведен анализ зависимости спектров апконверсионной люминесценции от мощности накачки.

Для образца CSF:Er мы наблюдаем  $I_{UC} = P^n$  при  $2 < n < 3$  для разных апконверсионных полос; это показывает, что при заселении начальных уровней апконверсионной люминесценции доминирует трехступенчатый процесс. Единственный механизм, объясняющий наблюдаемую в образце CSF:Er  $n$  для всех полос –

параграфов. Первый параграф объясняет актуальность данного исследования. Второй параграф описывает экспериментальные методы. Спектры ФЛ регистрировались с использованием спектрофотометра (Perkin Elmer LS55, Великобритания) при комнатной температуре. Зависимость интенсивности излучения апконверсии от мощности накачки измерялась при рабочей мощности от 20 до 110 мВт. В третьем параграфе приведены результаты и их обсуждение. Основной проблемой при объяснении особенностей люминесценции в NCLM:  $x\text{Er}^{3+}$ ,  $y\text{Yb}^{3+}$  была слабость красной полосы по сравнению с зеленой, в отличие от ситуации в других матрицах, в частности от исследованного ранее в 4 главе кристалла CSF, а также значительное изменение соотношения интенсивностей зеленой полосы к красной при изменении концентрации эрбия и иттербия в образце. Были рассмотрены 4 канала заселения стартового уровня красной люминесценции  ${}^4\text{F}_{9/2}$ : 1) за счет безызлучательной релаксации с  ${}^4\text{S}_{3/2}$  на уровень  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , 2) за счет безызлучательной релаксации с  $\text{I}_{11/2}$  на  $\text{I}_{13/2}$  с последующей накачкой на  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , за счёт поглощения из возбуждённого состояния и переноса возбуждения 3) за счет кросс-релаксации  ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2} = {}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$  или 4) за счет кросс-релаксации  ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2} = {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ , с последующей накачкой с  ${}^4\text{I}_{13/2}$  на  ${}^4\text{F}_{9/2}$ .

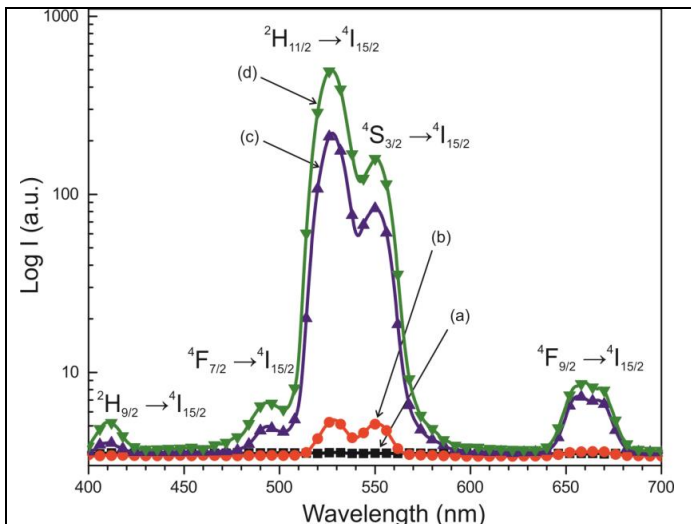


Рисунок 7 – Спектры излучения апконверсионной фотолюминесценции (a) NCLM, (b) NCLM:  $0.2\text{Er}^{3+}$ , (c) NCLM:  $0.1\text{Er}^{3+}$ ,  $0.2\text{Yb}^{3+}$ , и (d) NCLM:  $0.05\text{Er}^{3+}$ ,  $0.45\text{Yb}^{3+}$  возбужденных на длине волны 980 нм при комнатной температуре. Вдоль вертикальной оси используется логарифмическая шкала.

● **Изменение соотношения интенсивностей полос не может быть объяснено безызлучательными переходами, поскольку высшие частоты в колебательном спектре мультикатионных молибдатов обусловлены исключительно колебаниями групп  $\text{MoO}_4$ , и, следовательно, вероятности безызлучательных переходов не должны сильно отличаться от одного молибдатного хоста к другому. Таким образом, более вероятно, что слабая красная люминесценция обусловлена малой вероятностью обоих предложенных каналов кросс-релаксации в рассматриваемой линейке молибдатов. Механизм кросс-релаксации также не дает**

объяснения изменению соотношения интенсивностей полос при изменении концентрации, поскольку добавление Yb должно примерно одинаково сказаться на населенности участвующих в кросс-релаксации уровней как и на населенности стартовых уровней зеленой люминесценции. Следовательно,



наиболее вероятно, что изменение соотношения концентраций Er к Yb, а также изменение общей концентрации РЗЭ привело к искажению решетки матрицы, а следовательно к изменению вероятностей всех излучательных переходов, что в итоге и привело к наблюдаемому изменению соотношения интенсивностей полос люминесценции.

Четвертый параграф посвящен выводам пятой главы.

В конце диссертации приведены общие выводы всей работы.

- Нами были проанализированы спектры поглощения  $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}$  в спектральном диапазоне  $11000\text{--}20500\text{ см}^{-1}$ . Были проанализированы f-f переходы с применением теории Джадда-Офельта, и получены соответствующие параметры для иона неодима в структуре орторомбического трибората висмута:  $\Omega_2 = 6.347 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$ ,  $\Omega_4 = 4.859 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$ , and  $\Omega_6 = 11.233 \cdot 10^{-20}\text{ см}^2$ . Были рассчитаны силы переходов, коэффициенты ветвления, и определено радиационное время жизни возбуждённого уровня  ${}^4F_{3/2}$   $\tau = 340$  мкс. Спектроскопические свойства кристалла  $\delta\text{-BiB}_3\text{O}_6\text{:Nd}$  наиболее благоприятны для генерации лазерного излучения на  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{13/2}$  (1.3 мкм) переходе среди всех известных кристаллических матриц, кроме YAG.

- Нами были проанализированы спектры поглощения и рассчитаны параметры Джадда-Офельта для иона гольмия в структуре алюмобората гольмия. Также были вычислены радиационные времена жизни и коэффициенты ветвления для уровней, участвующих в люминесценции. Был получен экспериментальный спектр люминесценции при возбуждении излучением на длине волны 457.9 нм, и проведено сравнение экспериментальных и теоретических интегральных интенсивностей. Отличное согласие получено при введении феноменологических параметров, учитывающих безызлучательную релаксацию между возбуждёнными состояниями. Полученные в процессе оптимизации значения времён безызлучательной релаксации находятся в разумном согласии с теорией безызлучательных переходов.

- Нами были исследованы свойства ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  в кристалле  $\text{CsScF}_4\text{:Er,Yb}$  с точки зрения апконверсии. Было определено, что кристаллическая структура принадлежит к пространственной группе  $R\bar{3}m$ . Было показано, что ионы Er и Yb занимают искаженные октаэдрические позиции Sc. Несмотря на наличие центра инверсии, наблюдалось яркое видимое свечение с красным ( ${}^4F_{9/2}$ ), желто-зеленым ( ${}^4S_{3/2}$ ) и зеленым ( ${}^2H_{11/2}$ ) полосами сравнимой интенсивности при накачке на 970-980 нм. Перестроечные кривые апконверсионной люминесценции для CSF: Er максимизируются при длине волны накачки на 972 нм, в то время как перестроечные кривые для CSF: Er, Yb более уширенны и максимизируются на границе диапазона перестройки инфракрасного лазерного – на 969.7 нм. Апконверсия в CSF: Er представляет собой процесс из трех этапов для всех трех указанных полос; наклон логарифмической зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки составляет 2.7 для

красной, 2.9 для желто-зеленой и 2.7 для зеленой полосы. Наблюдаемые особенности этой зависимости для разных групп объясняются наличием кросс-релаксации. Вклад кросс-релаксации также объясняет различное соотношение между интенсивностью желто-зеленой и красной люминесценции в CSF: Er и CSF: Er, Yb. Апконверсия в CSF: Er, Yb представляет собой процесс, в два этапа для всех трех указанных полос; наклон логарифмической зависимости апконверсионной люминесценции от мощности накачки 1.5 для красной полосы и 1.9 для желто-зеленой и зеленой полос.

- Нами были исследована апконверсионная люминесценция кристалла  $\text{NaCaLn}_{1-x-y}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}_x,\text{Yb}_y$ . При возбуждении на 980 нм допированные апконверсионные частицы продемонстрировали сильную полосу излучения на 525 нм и слабую полосу излучения на 550 нм в зеленой области, которые соответствуют  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  и  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  переходам и очень слабую полосу излучения на 655 нм в красной области спектра, которая соответствует переходу  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ . Апконверсионная люминесценция в данном типе хоста весьма эффективно сенсбилизируется при добавлении иттербия. Оптимальное соотношение  $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  равно 9:1 обусловлено эффектом концентрационного тушения в ионах  $\text{Er}^{3+}$ . Зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции от мощности накачки является степенной с показателем степени  $n = 1.70$  и  $1.68$  для зеленой эмиссии на 525 и 550 нм, соответственно, и  $n = 1.56$  для красного излучения на 655 нм. В исследуемой группе хостов наблюдается изменение соотношения между зеленым и красным излучением при изменении концентрации редкоземельных ионов. Слабость красной полосы может быть обусловлена малой силой осциллятора на соответствующем переходе, либо слабостью механизмов заселения. Силы осциллятора можно рассчитать с помощью ДО-анализа, однако выполнить его не представилось возможным, поскольку спектры поглощения до сих пор не измерены. Были рассмотрены 4 канала заселения стартового уровня красной люминесценции  $4\text{F}_{9/2}$ : 1) за счет безызлучательной релаксации с  $4\text{S}_{3/2}$  на уровень  $4\text{F}_{9/2}$ , 2) за счет безызлучательной релаксации с  $4\text{I}_{11/2}$  на  $4\text{I}_{13/2}$  с последующей накачкой на  $4\text{F}_{9/2}$ , за счёт поглощения из возбуждённого состояния и переноса возбуждения 3) за счет кросс-релаксации  $4\text{F}_{7/2} \rightarrow 4\text{F}_{9/2} = 4\text{I}_{11/2} \rightarrow 4\text{F}_{9/2}$  или 4) за счет кросс-релаксации  $2\text{H}_{11/2} \rightarrow 4\text{I}_{9/2} = 4\text{I}_{15/2} \rightarrow 4\text{I}_{13/2}$ , с последующей накачкой с  $4\text{I}_{13/2}$  на  $4\text{F}_{9/2}$ . Изменение соотношения интенсивностей полос не может быть объяснено безызлучательными переходами, поскольку высшие частоты в колебательном спектре мультикатионных молибдатов обусловлены исключительно колебаниями групп  $\text{MoO}_4$ , и, следовательно, вероятности безызлучательных переходов не должны сильно отличаться от одного молибдатного хоста к другому. Механизм кросс-релаксации также не дает объяснения изменению соотношения интенсивностей полос при изменении концентрации, поскольку добавление Yb должно примерно одинаково сказаться на населенности

участвующих в кросс-релаксации уровней как и на населенности стартовых уровней зеленой люминесценции. Следовательно, наиболее вероятно, что изменение соотношения концентраций Er к Yb, а также изменение общей концентрации РЗЭ привело к искажению решетки матрицы, а следовательно к изменению вероятностей всех излучательных переходов, что в итоге и привело к наблюдаемому изменению соотношения интенсивностей полос люминесценции.

### Список литературы

1. Малаховский А.В., Соколов А.Э., Темеров В.Л. и др. Поляризованные спектры поглощения и спектроскопические параметры  $Tm^{3+}$  в монокристалле  $TmAl_3(BO_3)_4$  // ФТТ. 2008. № 50. С. 1237.
2. Jaque D., Enguita O., U. Caldiño G., Ramírez M. O., García Solé J. Optical characterization and laser gain modeling of a  $NdAl_3(BO_3)_4$  (NAB) microchip laser crystal // Jour. Appl. Ph. 2001. Vol. 90. P. 561.
3. Baraldi A., Capelletti R., Mazzera M. Hyperfine interactions in  $YAB:Ho^{3+}$ : A high-resolution spectroscopy investigation // Phys.Rev.B 2007. Vol. **76**. P. 165130.
4. Koporulina E. V., Leonyuk N. I., Hansen D., Bray K. L. Flux growth and luminescence of  $Ho:YAl_3(BO_3)_4$  and  $PrAl_3(BO_3)_4$  crystals // J.Cryst.Growth 1998. Vol. 191. P. 767-773.
5. Reid M. F., Tanner P. A. Electronic spectra of  $Cs_2NaYbF_6$  and crystal field analyses of  $YbX_6^{3-}$  (X=F, Cl, Br) // J.Phys.Chem. 2006. Vol. **110**. P. 14939-14942.
6. Loiko P. A., Khaidukov N. M., Mendez-Ramos J. et al. Up- and down-conversion emissions from  $Er^{3+}$  doped  $K_2YF_5$  and  $K_2YbF_5$  // J. Lumin. 2016. Vol. **170**. P. 1-7.
7. Lim C. S., Aleksandrovsky A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S., Atuchin V. V. The modulated structure and frequency upconversion of  $CaLa_2(MoO_4)_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$  phosphors prepared by microwave synthesis // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. **17**. P. 19278-19287.
8. Lim C. S., Atuchin V. V., Aleksandrovsky A. S., Molokeyev M. S., Oreshonkov A. S. Microwave Sol-Gel Synthesis of  $CaGd_2(MoO_4)_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$  Phosphors and Their Upconversion Photoluminescence Properties // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. **98** P. 3223-3230.
9. Bertaina S., Gambarelli S., Tkachuk A. et al. Rare-earth solid-state qubits // Nat. Nanotechnol. 2007. Vol. 2. P. 39.
10. Guillot-Noël O., Goldner Ph., Antic-Fidancev E., Le Gouët J. L. // Phys. Rev. B 2005. Vol. 71 P. 174409.
11. Giraud R., Wernsdorfer W., Tkachuk A. Mailly M., D., Barbara B. Nuclear Spin Driven Quantum Relaxation in  $LiY_{0.998}Ho_{0.002}F_4$  // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87. P. 057203.

12. Hao S., Sun L., Chen G., Qiu H. et al. Synthesis of monoclinic  $\text{Na}_3\text{ScF}_6:1 \text{ mol}\% \text{Er}^{3+}/2 \text{ mol}\% \text{Yb}^{3+}$  microcrystals by facile hydrothermal approach // *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. **522** P. 74-77.
13. Teng X., Zhu Y., Wei W., Wang S., Huang J., et al. Lanthanide-Doped  $\text{Na}_x\text{ScF}_{3+x}$  Nanocrystals: Crystal Structure Evolution and Multicolor Tuning // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. **134**. P. 8340-8343.
14. Fu H., Yang G., Gai S., Niu Na et al. Color-tunable and enhanced luminescence of well-defined sodium scandium fluoride nanocrystals // *Dalton Trans.* 2013. Vol. **42**. P. 7863.
15. Malakhovskii A. V., Kutsak T.V., Sukhachev A.L., Aleksandrovsky A.S., Krylov A.S., Gudim I.A., Molokeyev M.S. Spectroscopic properties of  $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$  single crystal // *Chem. Phys.* 2014. Vol. **428**. P. 137-143.