

Министерство образования и науки Российской Федерации
Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

**А.П. Савикин,
И.А. Гришин**

**Синтез керамических образцов
 $ZBLAN: Ho^{3+}$ и $ZBLAN: Ho^{3+} - Yb^{3+}$
и исследование антистоксовой люминесценции**

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией химического факультета
для магистрантов химического и радиофизического факультетов,
обучающихся по направлениям подготовки 04.04.01 «Химия»,
18.04.01 «Химическая технология», «Радиофизика»

Нижний Новгород
2016

УДК 535.15 + 666.3
ББК В22.345 я73
С–13

С–13 Савикин А.П., Гришин И.А. Синтез керамических образцов ZBLAN: Ho³⁺ и ZBLAN: Ho³⁺–Yb³⁺ и исследование антистоксовой люминесценции: Учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2016. – 19 с.

Рецензент: к.ф.-м.н., доцент Чигиринский Ю.И.

Пособие «Синтез керамических образцов ZBLAN: Ho³⁺ и ZBLAN: Ho³⁺–Yb³⁺ и исследование антистоксовой люминесценции» посвящено синтезу образцов керамики 53ZrF₄–20BaF₂–1HoF₃–3YbF₃–3AlF₃–20NaF и 53ZrF₄–20BaF₂–3LaF₃–1HoF₃–3AlF₃–20NaF (мольн. %) и изучению явления антистоксовой люминесценции в синтезированных образцах, возникающей при возбуждении инфракрасным излучением Tm: YLF лазера на длине волны 1.91 мкм.

В теоретической части пособия рассмотрены механизмы возникновения антистоксовой люминесценции, приведено объяснение возникновения антистоксовой люминесценции Ho³⁺ ZBLAN и Ho³⁺–Yb³⁺ ZBLAN – керамик в областях длин волн 540 нм и 650 нм, соответствующих переходам: ⁵S₂, ⁵F₄→⁵I₈, ⁵F₅→⁵I₈.

Предназначено для студентов химического факультета, обучающихся по направлениям подготовки 04.04.01 «Химия», 18.04.01 «Химическая технология», 011800 «Радиофизика».

Ответственный за выпуск:
председатель методической комиссии химического факультета ННГУ
д.х.н., доцент **А.В. Маркин**

УДК 535.15 + 666.3
ББК В22.345 я73

© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2016
© Савикин А.П., Гришин И.А., 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	
1.1. Механизмы возникновения антистоксовой люминесценции	6
1.1.1. Резонансное поглощение	6
1.1.2. Нерезонансное ступенчатое поглощение	8
1.1.3. Нерезонансное суммирование энергии возбуждения	8
1.2. Объяснение возникновения антистоксовой люминесценции в образцах состава ZBLAN: 1 Ho ³⁺ - 3Yb ³⁺	13
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
2.1. Синтез образцов керамики	14
2.2. Экспериментальная установка для измерения спектральных характеристик антистоксовой люминесценции	14
2.3. Спектральные характеристики образцов	15
2.4. Задания к работе	17
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	18

ВВЕДЕНИЕ

Антистоксовая люминесценция редкоземельных элементов (РЗЭ) в аморфных или кристаллических матрицах является одним из эффективных методов визуализации инфракрасного (ИК) излучения. В широко распространённых антистоксовых люминофорах используются донор-акцепторные пары ионов $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$. Высокий выход антистоксовой люминесценции обеспечивается донорными ионами иттербия, в основном, за счёт увеличения отношения вероятности суммирования энергии возбуждения к вероятности кроссрелаксации.

Так, пара $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ эффективно преобразует ИК – излучение в полосе от $\lambda = 870$ нм до $\lambda = 980$ нм в результате переходов ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2 ({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} в излучение с длинами волн $\lambda = 480$ нм и $\lambda = 540$ нм.

Иногда помимо Yb^{3+} в матрице присутствует второй донор, например, Nd^{3+} , тогда возбуждение осуществляется через Nd^{3+} по схеме $\text{Nd}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Ho}^{3+}$, с $\lambda_{\text{возб}} = 800$ нм.

Электронный уровень ${}^5\text{I}_7$ иона Ho^{3+} является подходящим возбуждаемым уровнем для использования этого РЗЭ в качестве активного элемента, восприимчивого к двухмикронному излучению. Визуализация двухмикронного излучения является актуальной проблемой, поскольку лазеры, работающие в диапазоне волн (1.9 – 2.1) мкм, все шире используются в системах контроля загрязнения окружающей среды, лидарах, диагностической медицине и хирургии.

Впервые эффект визуализации лазерного излучения двухмикронного диапазона был зарегистрирован во фторидном волокне легированном Ho^{3+} . Была обнаружена люминесценция ионов Ho^{3+} в видимой области с длинами волн 491 нм, 544 нм и 656 нм с преобладанием красной полосы.

Результаты исследования механизма возникновения антистоксовой люминесценции с уровнями ${}^5\text{S}_2$, ${}^5\text{F}_4$ (545 нм), ${}^5\text{F}_5$ (650 нм), ${}^5\text{I}_4$ (750 нм) ионов Ho^{3+} при возбуждении на длине волны 1,9 мкм излучением Tm: YLF лазера в монокристаллах и керамике $\text{CaF}_2: \text{Ho}^{3+}$ были использованы для создания визуализатора излучения в спектральной области 1800 – 2150 нм на основе материалов $\text{CaF}_2: \text{Ho}^{3+}$, работающий в диапазоне плотности мощности 0.4 – 340 кВт / см².

Максимальная эффективность кооперативных люминофоров достигается в матрицах с меньшей вероятностью безызлучательной многофононной релаксации. К таким средам относятся фторцирконатные стёкла состава ZBLAN с энергией высокочастотных фононов $h\nu_{\text{phon}} \approx 575$ см⁻¹, которые являются хорошей средой для изготовления ап-конверсионных волоконных лазеров. Стекло составлено из фторидов тяжелых металлов, межатомные связи достаточно слабые и поэтому квант колебательной энергии – фонон – составляет $\approx 500 - 580$ см⁻¹, в зависимости от конкретного состава стекла. Для сравнения, фононная энергия кварцевых стекол составляет около 1100 см⁻¹. Вероятность безызлучательной релаксации с участием фононов стекла

экспоненциально падает со снижением энергии фонона, поэтому во фторидном стекле высока вероятность излучательных переходов с $\lambda \geq 2$ мкм.

Кроме того, термический отжиг стекол часто ведет к существенному усилению люминесценции за счет образования кристаллической фазы. Во фторцирконатных стеклах ZBLAN может образовываться кристаллическая фаза β -BaZrF₆ или BaCl₂ в стеклах ZBLAN – BaCl₂. В образцах ZBLAN – BaCl₂: Er³⁺ при образовании нано кристаллической фазы BaCl₂ было обнаружено усиление люминесценции на ионах Er³⁺.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. МЕХАНИЗМЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Исторически Н. Бломбергом первым [1] был предложен механизм последовательного (ступенчатого) поглощения ИК фотонов в одном и том же ионе РЗ, переходящем при этом в состояния с более высокой энергией.

Позднее, Ф. Озелем был предложен механизм последовательного (ступенчатого) суммирования энергии нескольких ионов, а П.П. Феофиловым и В.В. Овсянкиным одновременно (кооперативная) сенсбилизация излучающего иона другими ионами, поглощающими ИК излучение [2,3].

Наибольшую вероятность возникновения антистоксовой люминесценции имеют два процесса. Это – последовательное (ступенчатое) поглощение фотонов возбуждающего излучения и обмен энергией между ионами. Преобладание того или другого процесса можно определить из кинетики послесвечения - изменения интенсивности люминесценции ионов РЗЭ после окончания действия импульса возбуждающего излучения. В первом случае сразу после окончания импульса возбуждения начинается затухание антистоксовой люминесценции. Время затухания $\tau_{a.c}$ сравнимо с временем жизни $\tau_{в.у}$ РЗЭ иона на верхнем уровне излучательного перехода. Во втором случае интенсивность люминесценции с повышением частоты может продолжать увеличиваться после прекращения возбуждения. Этот процесс называется разгоранием люминесценции. Время последующего затухания послесвечения превышает время жизни верхнего уровня излучательного перехода $\tau_{a.c} > \tau_{в.у}$.

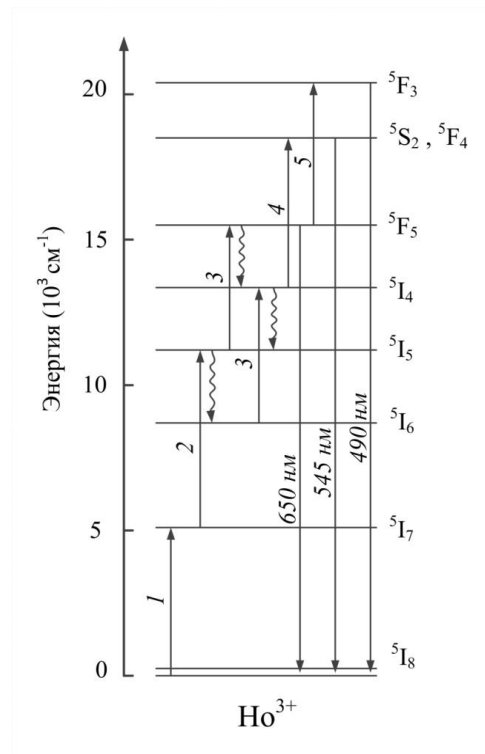
Изменение кинетики объясняется тем, что заселение верхнего уровня происходит за счёт взаимодействия ионов, находящихся в ниже расположенных возбуждённых состояниях, время жизни которых, больше времени жизни верхнего уровня антистоксовой люминесценции.

1.1.1. РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

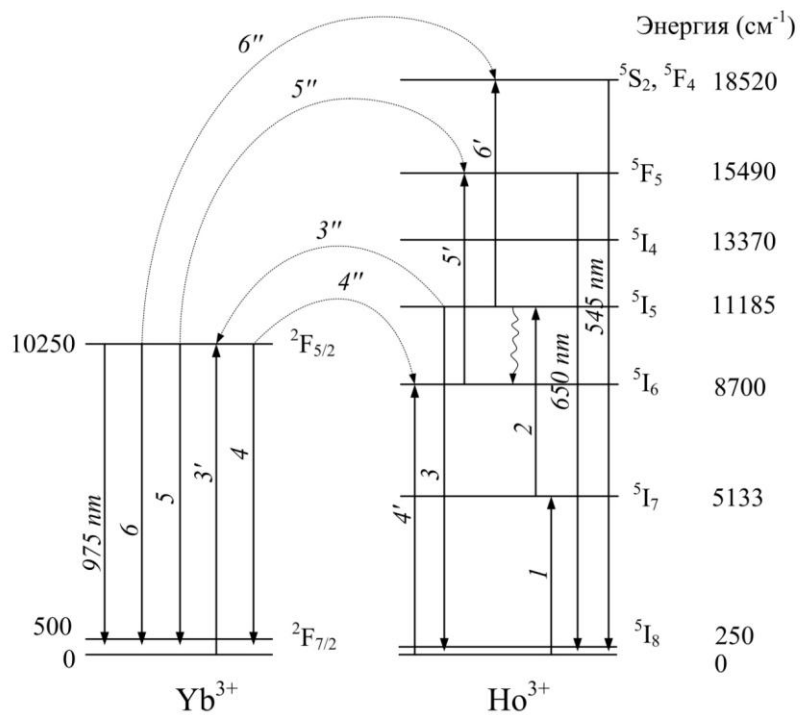
Энергия кванта лазерного излучения $E_L \approx 5240 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_L = 1908 \text{ nm}$) совпадает с энергией перехода иона Ho^{3+} из основного состояния 5I_8 в первое возбуждённое 5I_7 (сечение поглощения $\sigma_{12}(\lambda = 1908 \text{ nm}) \approx 0.24 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$). Поэтому уровень 5I_7 имеет наибольшую населённость из всех остальных возбуждённых уровней.

Ширина полосы поглощения перехода из основного состояния $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, соответствующего первому каскаду возбуждения по уровню 0.1 от максимума, равна $\delta\lambda_{0.1} \approx 200 \text{ nm}$ и находится в пределах от $\lambda_1 \approx 1870 \text{ nm}$ до $\lambda_2 \approx 2070 \text{ nm}$.

Вторая ступень внутри центрального перехода иона Ho^{3+} может соответствовать переходам $2 \rightarrow 3$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_6$) или $2 \rightarrow 4$ ($^5I_7 \rightarrow ^5I_5$). Оба перехода не резонансные (рис. 1а).



а



б

Рис. 1. Диаграммы энергетических уровней, показывающие процессы антистоксовой люминесценции
а – в образце ZBLAN:1Ho^{3+} ; б – в образце $\text{ZBLAN:1Ho}^{3+} + 3\text{Yb}^{3+}$

1.1.2. НЕРЕЗОНАНСНОЕ СТУПЕНЧАТОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Значения вероятностей $W_S^{abs}(\Delta E)$ Стоксова возбуждения, когда $\Delta E = E_L - (E_n - E_m)$ и $W_{a-S}^{abs}(\Delta E)$ анти- Стоксова возбуждения [$\Delta E = (E_n - E_m) - E_L$] на переходе $m \rightarrow n$ можно найти согласно выражениям [4]:

$$W_S^{abs}(\Delta E) = W^{abs}(0) \cdot \exp(-S_0) \exp(-\alpha_S \Delta E) \quad (1)$$

$$W_{a-S}^{abs}(\Delta E) = W^{abs}(0) \cdot \exp(-S_0) \exp(-(\alpha_S + 1/kT) \Delta E) \quad (2)$$

где:

$W^{abs}(0) = \frac{I \sigma_{m \rightarrow n}}{h \nu_L}$ – вероятность резонансного поглощения, являющаяся

пределом $W^{abs}(\Delta E)$ при $\Delta E \rightarrow 0$,

I – интенсивность возбуждающего излучения,

$\sigma_{m \rightarrow n}$ – сечение поглощения,

$h \nu_L$ – энергия кванта лазерного излучения,

$\alpha_S = (\hbar \omega_{phon})^{-1} \{ \ln [\bar{N} / S_0 (\bar{n} + 1)] - 1 \}$ – коэффициент, характеризующий матрицу,

$g = S_0 (2\bar{n} + 1)$ – константа электрон-фононного взаимодействия,

$\bar{N} = \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{phon}}$ – число фононов, необходимое для перекрытия энергетического

зазора ΔE ,

$\bar{n} = \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega_{phon}}{k_B T} - 1 \right) \right]^{-1}$ – число заполнения фононных состояний при

заданной температуре T .

1.1.3. НЕРЕЗОНАНСНОЕ СУММИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ (МЕЖИОННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ)

Величины вероятностей $W^{tr}(\Delta E)$ межионного переноса энергии вследствие диполь-дипольного взаимодействия двух ионов Ho^{3+} , находящихся в состояниях 5I_7 с разбалансом ΔE перекрываемым за счёт испускания или поглощения \bar{N} фононов можно оценить согласно выражению:

$$W^{tr}(\Delta E) = W^{tr}(0) \cdot \exp(-\beta \Delta E) \left\{ \frac{(\bar{n} + 1)^{\bar{N}}}{\bar{n}^{\bar{N}}} \right\}, \quad (4)$$

где:

$W^{tr}(0)$ – вероятность меж ионного взаимодействия при $\Delta E = 0$,

$\beta_{tr} = \alpha_{nonrad} - (\hbar \omega_{phon})^{-1} \ln 2$ – константа переноса энергии,

$\alpha_{nonrad} \approx 5 \times 10^{-2} \exp(-6.5 \times 10^{-3} \hbar \omega_{phon})$ – константа безызлучательной

релаксации, выраженная через максимальную частоту фононов ω_{phon} .

Верхний множитель в фигурных скобках соответствует испусканию фононов, нижний - поглощению.

Вероятность $W^{tr}(0) = P(0)N_2$ выражается через коэффициент переноса энергии $P(0) \approx 10^{-15} \frac{\lambda^6}{\tau^2}$ ($\text{см}^3\text{с}^{-1}$) и объёмную плотность населённости N_2 ионов Ho^{3+} на уровне 5I_7 , где:

λ – длина волны в мкм, соответствующая переходу ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$,

τ – время жизни ионов Ho^{3+} в состоянии 5I_7 .

Согласно теории Ферстера – Декстера – Галанина [4], максимальная вероятность переноса энергии при совпадении спектров излучения доноров и спектров поглощения акцепторов для диполь-дипольного взаимодействия определяется выражением:

$$W^{tr}(0) = \frac{3}{4} \left(\frac{\lambda}{2\pi R} \right)^6 \Delta\tau A_A A_D, \quad (5)$$

где:

R – расстояние между ионами (при достаточно высоких концентрациях рабочих ионов перенос энергии совершается преимущественно через ближайшие узлы решётки, поэтому R – расстояние между узлами решётки);

A_A и A_D – вероятности спонтанного излучения на соответствующих переходах акцептора и донора, соответственно;

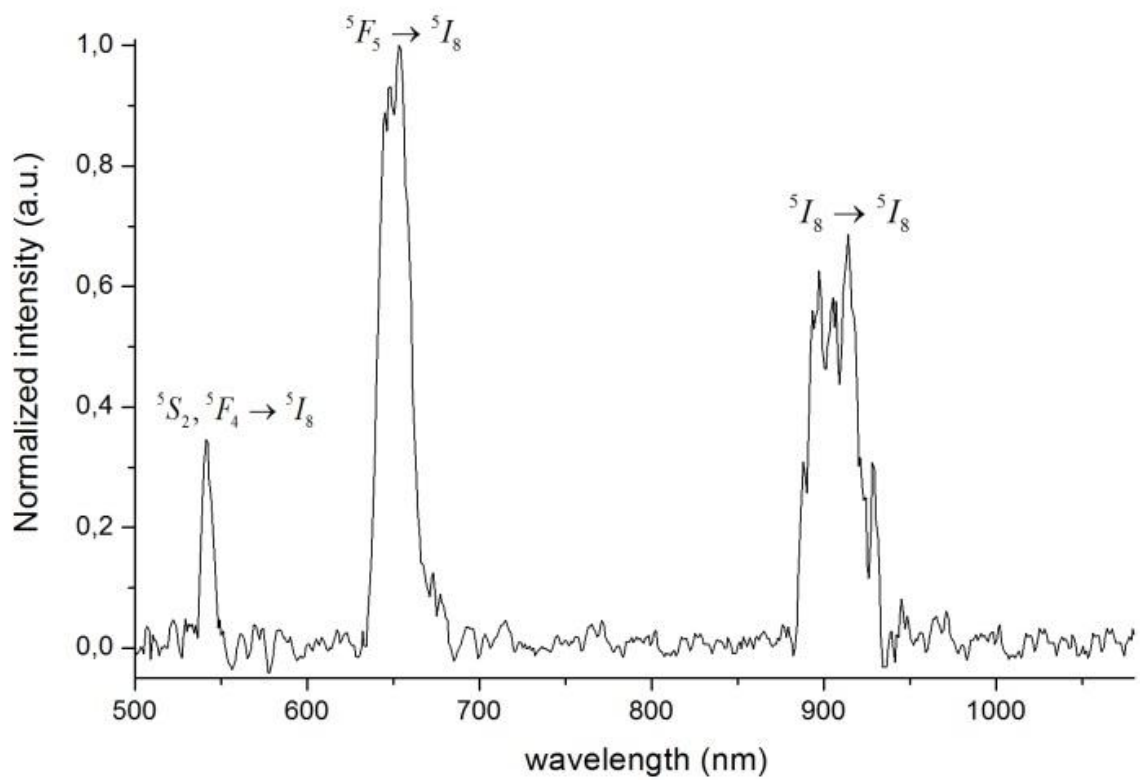
$\Delta\tau$ – время релаксации в пределах ширины уровня ($\Delta\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\tilde{\nu}c}$, $\Delta\tilde{\nu}$ – ширина спектральной полосы).

Вероятности безызлучательной внутрицентральной релаксации с возбуждённых уровней с участием фононов матрицы находятся согласно выражению:

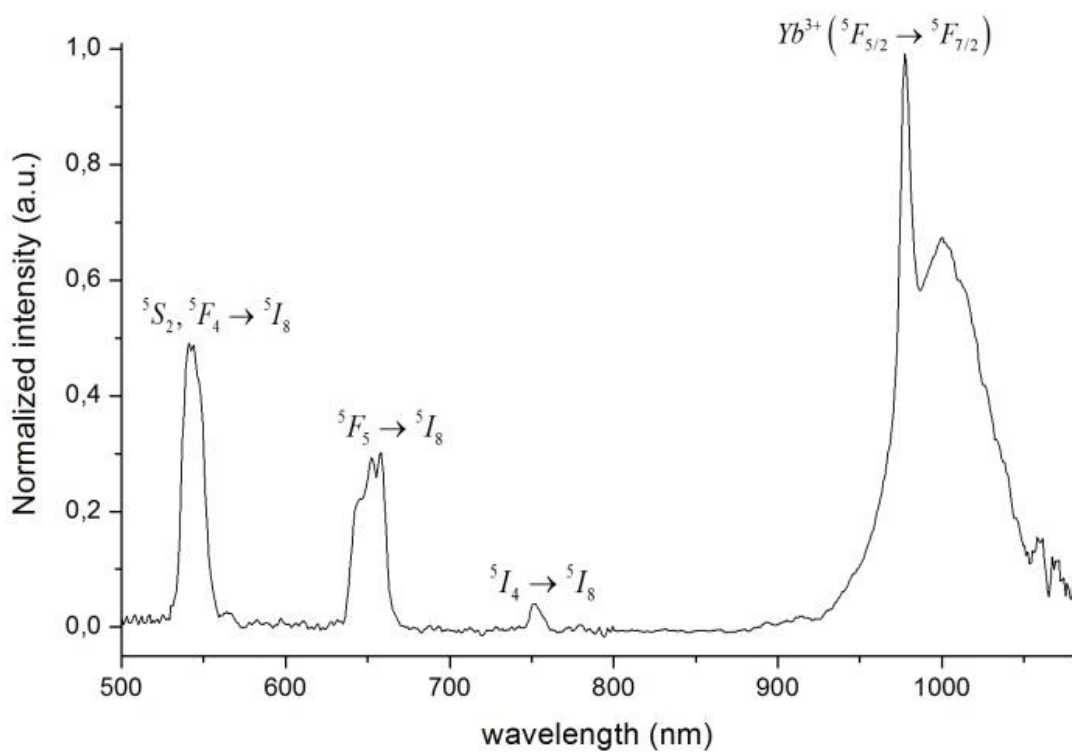
$$W_{M/P}(\Delta E) = C \exp(-\alpha\Delta E). \quad (6)$$

Коэффициенты C и α для стекла ZBLAN имеют значения $1.99 \times 10^5 \text{с}^{-1}$ и 0.0021см , соответственно.

Все возможные переходы третьего и четвёртого каскадов, обеспечивающие заселение верхних уровней 5F_5 и ${}^5S_2, {}^5F_4$ переходов красной и зелёной полос люминесценции, происходящие как с поглощением лазерного излучения, так и за счёт межионного взаимодействия, также находятся вне резонанса. Чрезвычайно слабая зелёная люминесценция (рис. 2а) указывает на малую вероятность заселения уровней ${}^5S_2, {}^5F_4$.



a



б

Рис. 2. Спектры люминесценции образцов
 а – ZBLAN:1Ho³⁺; б – ZBLAN: 1 Ho³⁺ - 3 Yb³⁺

Точное значение величины N_2 можно найти из решения системы балансных уравнений для населённостей уровней, между которыми происходят переходы, приводящие к антистоксовой люминесценции. Для этого необходимо знать коэффициенты кооперирования и кроссрелаксации.

Однако, можно сделать грубые оценки населённости N_2 уровня 5I_7 , учитывая то, что данный уровень имеет наибольшую заселённость по сравнению с остальными возбуждёнными состояниями при малой величине интенсивности лазерного излучения (вблизи порога визуализации). Поэтому можно ограничиться системой балансных уравнений для основного 5I_8 и первого возбуждённого состояния, учитывая только излучательную релаксацию уровня 5I_7 , а именно спонтанное излучение с вероятностью $A_{2 \rightarrow 1}$.

Излучательное время жизни ионов Ho^{3+} на уровне 5I_7 , найденное из спектров поглощения имело величину $\tau_{rad} = A_{21}^{-1} \approx 13ms$. Коэффициент переноса энергии возбуждения $P(0) \approx 3 \cdot 10^{-16} c^{-1} cm^3$.

Концентрация ионов Ho^{3+} в исследуемых образцах $N_0 \approx 2 \cdot 10^{20} cm^{-3}$. При интенсивности возбуждающего излучения $I \approx 15W / cm^2$ ($P_{pump} = 1W$) вероятность резонансного поглощения $W^{abs}(0) \approx 0,35c^{-1}$ и $N_2 \approx 1 \cdot 10^{18} cm^{-3}$. Вероятность кооперирования $W^{tr}(0) \approx 3 \cdot 10^2 c^{-1}$.

Сечения поглощения из возбуждённого состояния 5I_7 в состояния 5I_6 и 5I_5 можно считать одинаковыми равными $\sigma_{2 \rightarrow 3} = \sigma_{2 \rightarrow 4} \approx 10^{-20} cm^2$. Тогда вероятность резонансного поглощения на данных переходах равна $W^{abs}(0) \approx 1,5c^{-1}$. Полученные оценки вероятностей переходов на второй ступени приведены в табл.1, 2.

Таблица 1

Переходы с поглощением лазерного излучения

Переход	$\Delta E, cm^{-1}$	\bar{N}	α_s, cm	$W^{abs}(\Delta E)(P=1W), c^{-1}$
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_6$	1670	6,5	0,0156	$7,0 \cdot 10^{-12}$
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_5$	800	3,0	0,012	$4,4 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2

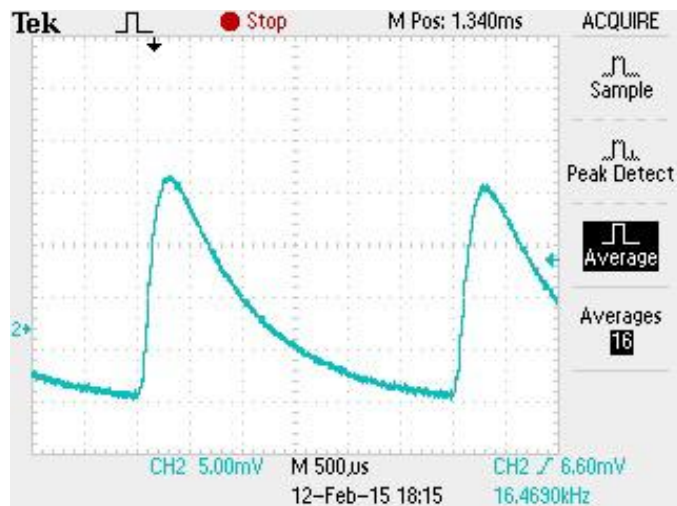
Переходы с кооперированием энергии возбуждения

Переход	$\Delta E, cm^{-1}$	\bar{N}	α_{nonrad}, cm	β_{tr}, cm	$W^{tr}(\Delta E)(P=1W), c^{-1}$
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_6$	1560	6,0	0,01	0,007	0,07
${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_5$	920	3,6	0,01	0,007	0,8

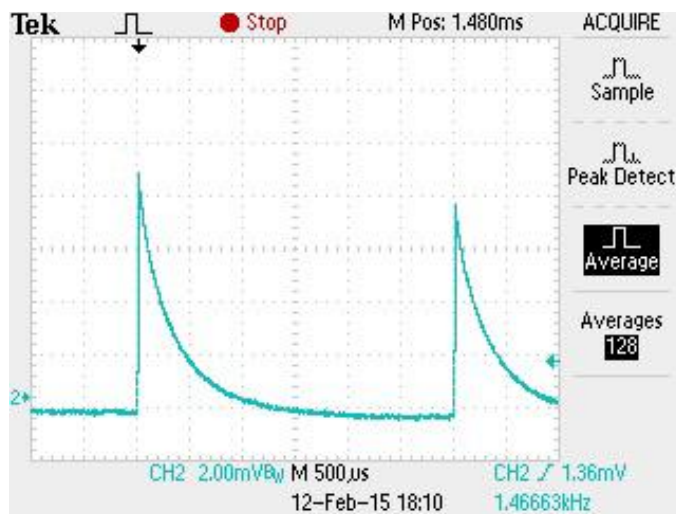
Временная зависимость затухания красной полосы антистоксовой люминесценции (рис. 3а) также свидетельствует о преобладании механизма кооперирования энергии возбуждения при заселении уровня 5F_5 ионов Ho^{3+} .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при малой интенсивности лазерного излучения ($I \approx 15 \text{ W/cm}^2$) уровни 5I_5 и 5I_6 заселяются в основном за счёт межионного переноса энергии (кооперирования).

Проводя аналогичные оценки можно сказать, что и на третьей ступени заселения уровня 5F_5 наибольшую вероятность имеет процесс cooperирования ионов Ho^{3+} , находящихся в 5I_7 и 5I_5 состояниях.



а



б

Рис. 3. Осциллограммы полос антистоксовой люминесценции:
а – красная полоса, б – зелёная полоса.

1.2. ОБЪЯСНЕНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ОБРАЗЦАХ СОСТАВА ZBLAN 1 Ho^{3+} - 3Yb^{3+}

Исчезновение излучения на длине волны $\lambda = 900$ нм объясняется интенсивным переносом энергии с уровня $^5\text{I}_5$ ионов гольмия на уровень $^4\text{F}_{5/2}$ ионов иттербия. Возникновение излучения на $\lambda = 753$ нм (переход $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$) свидетельствует о заселении уровня $^5\text{I}_4$ за счёт взаимодействия возбуждённых ионов Yb^{3+} с ионами Ho^{3+} , находящихся в состоянии $^5\text{I}_7$. Изменился цвет свечения. Возрастание зелёной люминесценции ($\lambda = 545$ нм), интенсивность которой в 1.5 раза превышает интенсивность красного свечения, является результатом межионного взаимодействия. Переход $^4\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ ионов Yb^{3+} находится почти в резонансе с переходом $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ ионов Ho^{3+} (рис. 1б). Поэтому вероятность суммирования энергии возбуждённых ионов Yb^{3+} , находящихся в состоянии $^4\text{F}_{5/2}$, и ионов Ho^{3+} , находящихся в состоянии $^5\text{I}_6$, значительно превышает вероятность заселения при последовательном поглощении нескольких квантов излучения накачки ионами Ho^{3+} .

Вероятность заселения уровня $^4\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} , происходящее с участием возбуждённых ионов Yb^{3+} , значительно меньше вероятности заселения верхних уровней $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ красной полосы люминесценции, вследствие недостающей суммарной энергии ($\approx 110 \text{ см}^{-1}$) для перехода $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{F}_2: E_{\text{Ho}}(^5\text{I}_7) + E_{\text{Yb}}(^4\text{F}_{5/2}) < E_{\text{Ho}}(^5\text{F}_5)$.

Присутствие в спектре антистоксовой люминесценции полосы в области длины волны $\lambda = 975$ нм принадлежащей ионам иттербия (рис. 1б) на первый взгляд должно снижать эффективность преобразования ИК излучения ионами гольмия. Однако, для образца состава ZBLAN 1 $\text{Ho}^{3+} - 3\text{Yb}^{3+}$ пороговая плотность мощности визуализации излучения Tm: YLF лазера уменьшается примерно в два раза, до величины $I_{\text{thr}} \approx 2 \text{ Втсм}^{-2}$. Повышение чувствительности визуализации можно объяснить увеличением эффективности заселения верхних уровней $^5\text{F}_5$, $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_4$ ионов Ho^{3+} за счёт межионного переноса энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} .

В отличие от случая преобразования излучения с длиной волны $\lambda = 980$ нм парой $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ при возбуждении на длине волны $\lambda = 1910$ нм между ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} функции донора и акцептора поочередно изменяются.

Образцы состава ZBLAN 1 $\text{Ho}^{3+} - 3\text{Yb}^{3+}$ остаются также эффективными визуализаторами излучения в области длины волны $\lambda = 975$ нм.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. СИНТЕЗ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ

Стекла ZBLAN, легированные Ho и Ho – Y, синтезируют из соответствующих фторидов квалификации ос.ч

Синтез проводят в стеклоуглеродных тиглях в проточной инертной атмосфере азота, насыщенного парами CCl_4 , в муфельной печи при температуре 800 °С.

Пластины размерами $40 \times 10 \times 3 \text{ мм}^3$ формуют в сухом перчаточном боксе в разъемной алюминиевой форме.

От полученной пластины отрезают квадратный образец стекла размером $10 \text{ мм} \times 10 \text{ мм} \times 3 \text{ мм}$.

Образец подвергают отжигу при температуре 450 °С в течение 1 часа. В результате происходит полная кристаллизация стекла и оно превращается в прочную матовую керамику, которая в дальнейшем используется для исследования люминесцентных свойств.

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции исследуемых образцов изображена на *рис. 4*.

В качестве источника возбуждения используется непрерывный Tm:YLF лазер (1) с диодной накачкой, работающий на длине волны 1910 нм. Излучение лазера (1) фокусируется линзой (2) на поверхность исследуемого образца (3) в пятно диаметром $\approx 300 \text{ мкм}$. Система линз (4) обеспечивают перенос изображения люминесцирующего пятна с образца (3) на входную щель монохроматора SolarM833(5). При ширине входной и выходной щелей монохроматора 300 мкм спектральное разрешение составляет величину $\approx 0.2 \text{ нм}$. Сигнал с выходной щели монохроматора регистрируется фотоприемником ThorlabsDET10A. Высокое соотношение сигнал / шум обеспечивается применением метода синхронного детектирования сигнала. Для этого излучение люминесценции модулируется оптическим прерывателем ThorlabsMC2000 (6) с частотой 433 Гц, а сигнал с фотоприемника детектируется на той же частоте при помощи синхронного детектора StanfordResearchSystemsSR810 (8). Управление монохроматором, сбор и обработка данных осуществляется компьютерной системой на основе платы National Instruments NI 6009 (9). Программа управления, обработки и графического отображения данных создана в среде программирования LabVIEW (10).

При измерении затухания антистоксовой люминесценции лазер работает в импульсно-периодическом режиме генерации. Длительность импульсов генерации $\Delta t \approx 100 \text{ нс}$. Частота следования импульсов $f_{ср} \leq 300 \text{ Гц}$. Для увеличения отношения сигнал / шум при регистрации осциллограмм (осциллограф

“TektronixTDS 2024”) используется режим накопления сигнала с последующим усреднением.

Описание программного обеспечения установки выдается преподавателем перед выполнением работы.

Пороговая плотность мощности визуализации излучения Tm:YLF лазера представляет собой минимальную мощность, при которой на образце визуально наблюдается пятно антистоксовой люминесценции.

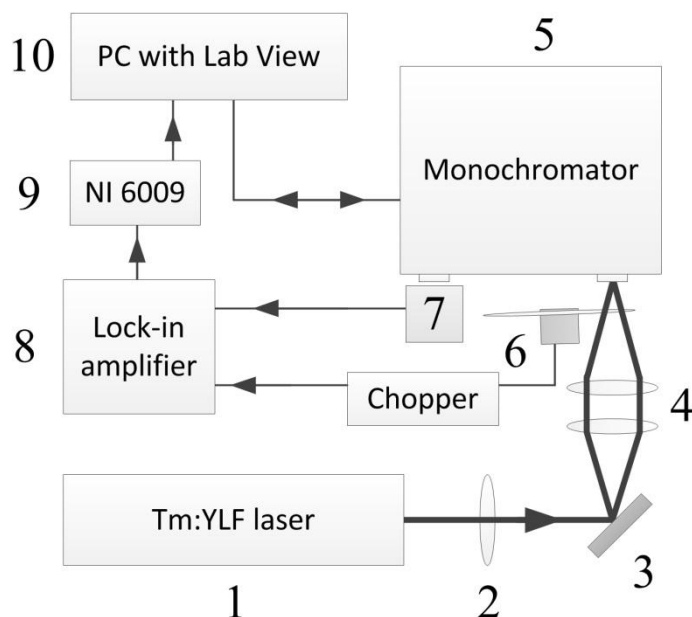


Рис. 4. Схема экспериментальной установки.

2.3. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ

Из спектров пропускания образцов в видимом и ближнем ИК диапазонах находятся значения волновых частот и ширины полос поглощения, соответствующих переходам из основного состояния 5I_8 иона Ho^{3+} (табл. 3). На основе полученных результатов строится диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} для объяснения возбуждения антистоксовой люминесценции (рис. 1а). Значения волновых чисел, приведённых на диаграмме, соответствуют минимумам пропускания на соответствующих переходах. Ширина полос поглощения по уровню 0,5 находится в пределах $\delta\nu \approx 250\text{-}350 \text{ см}^{-1}$.

Характеристики полос поглощения,
соответствующих переходам из основного состояния 5I_8

Терм	$E, \text{см}^{-1}$	$\tau_{\text{rad}}, \text{ms}$	$W_{\text{M/P}}, \text{S}^{-1}$
5I_7	5130	12.65	5.5
5I_6	8700	5.87	$0.1 \cdot 10^3$
5I_5	11170	≈ 7.0	$1.1 \cdot 10^3$
5I_4	13300	≈ 12.0	$2.3 \cdot 10^3$
5F_5	15500	0.50	$1.6 \cdot 10^3$
$^5S_2, ^5F_4$	18500	0.34	$0.3 \cdot 10^3$

В образцах ZBLAN:Ho³⁺ с однокомпонентным легированием наблюдается люминесценция на длинах волн 54 нм, 650 нм, 900 нм, соответствующих переходам: $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow ^5I_8, ^5I_5 \rightarrow ^5I_8$. Наибольшей интенсивностью обладает полоса с длиной волны 650 нм (рис. 2а).

Дополнительное легирование ионами Yb³⁺ (образцы состава ZBLAN 1 Ho³⁺ - 3Yb³⁺) приводит к существенным изменениям спектра люминесценции керамики при возбуждении излучением на $\lambda_{\text{pump}} = 1.9 \text{ мкм}$ (рис. 2б). Представленные спектры люминесценции образцов измерялись при разной чувствительности регистрирующей аппаратуры.

2.4. ЗАДАНИЯ К РАБОТЕ

1. Синтезировать образцы керамики составов:
 - а) $53\text{ZrF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 1\text{HoF}_3 - 3\text{YbF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$ (мольн. %);
 - б) $53\text{ZrF}_4 - 20\text{BaF}_2 - 3\text{LaF}_3 - 1\text{HoF}_3 - 3\text{AlF}_3 - 20\text{NaF}$ (мольн. %).
2. Получить спектры поглощения легированных стекол в диапазоне 0.4 – 2.9 мкм.
3. Исследовать спектры люминесценции образцов при возбуждении излучением Tm: YLF лазера .
4. Исследовать динамику антистоксовой люминесценции (времена разгорания и затухания).
5. Получить концентрационные зависимости спектров и динамики люминесценции.
6. Измерить зависимость параметров люминесценции от плотности мощности накачки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bloembergen, N. Solid state infrared quantum counters / N. Bloembergen // Phys. Rev. Lett, 1959. – V.2. – P. 84-85.
2. Озель, Ф.У. Материалы и устройства, использующие антистоксовы люминофоры с переносом энергии / Ф.У. Озель // ТИИЭР, 1973. – Т. 61. – С. 87–120.
3. Овсянкин, В.В. Феофилов, П.П. Кооперативная сенсбилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами / В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов // Письма в ЖЭТФ, 1966. – Т. 4. – С.471–474.
4. Казарян, А.К. [и др.] Антистоксово преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами / А.К. Казарян, Ю.П. Тимофеев, М.В. Фок // Тр. ФИАН, 1986. – Т. 175. – С. 1–65.
5. Ляпин, А.А. Спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$, $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ их применение в лазерной физике / А.А. Ляпин // Дисс. к.ф.-м.н.: 01.04.07, 2014. – 148 с.
6. Пржеvusкий, А.К., Никаноров, Н.В. Конденсированные лазерные среды: / А.К. Пржеvusкий, Н.В. Никаноров // books. infmo. ru/file/615.pdf