

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. физ.-мат. наук, проф.

_____ К. Н. Нищев

(подпись)

«_____» _____ 2019 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОРОШКОВ $\text{MF}_2:\text{Er, Ho}$ И $\text{MF}_2:\text{Ho}$
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ С ДЛИНАМИ ВОЛН
1.5 И 2.0 МКМ**

Автор магистерской диссертации _____ (подпись) _____ (дата) М.В. Чернов

Обозначение магистерской диссертации МД-02069964-03.04.02-10-19

Направление 03.04.02 Физика (Физика конденсированного состояния)

Руководитель работы

канд. физ.-мат. наук, доц.

(подпись)

(дата)

А.А. Ляпин

Нормоконтролер

канд. физ.-мат. наук, доц.

(подпись)

(дата)

С.А. Журин

Рецензент

канд. физ.-мат. наук, ст. спец.

отдела ОКР и технологий

АУ «Технопарк-Мордовия»

(подпись)

(дата)

А.А. Мاستин

Саранск

2019

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии

Кафедра общей физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. физ.-мат. наук, проф.

_____ К. Н. Нищев

(подпись)

«_____» _____ 2018 г.

ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ

(в форме магистерской диссертации)

Студент Чернов Максим Витальевич

1 Тема «Апконверсионная люминесценция порошков $\text{MF}_2:\text{Er, Ho}$ и $\text{MF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 1.5 и 2.0 мкм»
Утверждена приказом № 4-С от 09.01.2018 г.

2 Срок предоставления работы к защите: _____.

3 Исходные данные для научного исследования: анализ учебной и научной литературы.

4 Содержание выпускной квалификационной работы

4.1 Введение

4.2 Литературный обзор

4.3 Объекты и методы исследования

4.4 Результаты и их обсуждение

4.5 Заключение

4.6 Список использованной литературы

Руководитель работы:

канд. физ.-мат. наук, доцент

подпись, дата

А.А.Ляпин

Задание к исполнению принял

подпись, дата

М.В.Чернов

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация содержит 82 страницы, 55 рисунков, 6 таблиц, 59 использованных источников.

АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ВИЗУАЛИЗАТОРЫ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ЛЮМИНОФОРЫ, ФТОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ИОНЫ.

Объектами исследования являются концентрационные серии фторидных люминофоров со структурой флюорита $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Er}$.

Место проведения – г.Саранск, НИ МГУ им.Н.П. Огарёва, Институт Физики и Химии, лаборатория оптической спектроскопии лазерных материалов.

Цель магистерской диссертации - исследование спектрально-люминесцентных свойств фторидных люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ и создание визуализаторов лазерного излучения на их основе.

В работе приведены результаты исследования фторидных апконверсионных люминофоров, полученных методом осаждения из водных растворов в Институте общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук.

Были проведены исследования абсорбционных свойств и апконверсионной люминесценции концентрационных серий люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении на энергетические уровни $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} и $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} , а также определены оптимальные составы для использования в качестве визуализаторов лазерного излучения.

Особое внимание уделено влиянию солегирования ионами Yb^{3+} и Er^{3+} на спектрально-люминесцентные свойства фторидных порошков со структурой флюорита $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, и механизмам, ответственным за возникновение апконверсионную люминесценцию.

В работе был разработан метод получения полимерной люминесцентной пленки с использованием исследованных фторидных люминофоров и гранулированного полиэтилена.

Область применения – полученные результаты исследования апконверсионной люминесценции и разработка метода получения люминесцентной пленки будут использоваться ООО «Фотонные Технологические Системы» при создании визуализаторов лазерного излучения.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	6
1. Литературный обзор	9
1.1. Особенности фторидных материалов со структурой флюорита, легированных редкоземельными ионами, влияющие на эффективность апконверсионной люминесценции	9
1.2. Апконверсионная люминесценция ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}	15
1.3. Апконверсионная люминесценция ионов Ho^{3+} и Er^{3+} при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+}	26
1.4. Разновидности визуализаторов лазерного излучения	37
2. Объекты и методы исследования	41
2.1 Объекты исследования	41
2.2 Спектрально-люминесцентные методы исследования	45
2.3 Получение полимерных материалов на основе апконверсионных люминофоров	50
3. Результаты	52
3.1 Апконверсионная люминесценция в порошках $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}	52
3.2 Апконверсионная люминесценция в порошках $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Ho}$ при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}	59
3.3 Апконверсионная люминесценция в порошках $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении на уровни $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} и $^4\text{I}_{13/2}$ и ионов Er^{3+}	65
3.4 Применение фторидных апконверсионных люминофоров в качестве визуализаторов лазерного излучения	71
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	76
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	77

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое количество работ посвящено поиску эффективных апконверсионных люминофоров с заданным спектром излучения, обеспечивающих преобразование инфракрасного излучения в видимое свечение [1-7]. Интерес к данным материалам вызван их применением в фотонике, светотехнике, медицине, биологии и других областях науки и техники. Например, использование люминофоров в светодиодных источниках освещения позволяет улучшить цветопередачу и повысить энергоэффективность светильников. Применение апконверсионных материалов в солнечных батареях позволяет увеличить их КПД работы за счет дополнительного преобразования излучения солнца в диапазоне 1 – 2.2 мкм в зеленую люминесценцию и в последующем в фототок. Еще одним важным применением апконверсионных люминофоров является их использование в качестве визуализаторов инфракрасного лазерного излучения. Анализ коммерческих инфракрасных визуализаторов показывает, что в настоящее время на рынке отсутствуют визуализаторы, обеспечивающие визуализацию излучения в спектральном диапазоне более 1700 нм [8-12]. При этом следует заметить, что в настоящее время разработаны и активно используются лазеры, генерирующие излучение в диапазоне длин волн 1700-2150 нм, для которых также требуются эффективные визуализаторы. Таким образом, проблема поиска новых апконверсионных люминофоров является актуальной, так как ее решение позволит повысить энергоэффективность многих устройств на основе данных материалов и расширит область их применений.

В настоящей работе объектами исследования являются концентрационные серии фторидных кристаллических порошков со структурой флюорита, легированные редкоземельными ионами Ho^{3+} , Yb^{3+} и Er^{3+} . Благодаря низкой энергии фонона и эффекту кластеризации редкоземельных ионов, фторидные материалы со структурой флюорита

являются эффективными апконверсионными материалами [13-15]. Низкая энергия фононов приводит к уменьшению вероятности процессов многофононной релаксации и увеличению времени жизни промежуточных уровней РЗ ионов (например, уровни 5I_7 ионов Ho^{3+} и $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+}), которые играют важную роль в процессах апконверсионного преобразования. Ассоциация РЗ ионов в кластеры приводит к уменьшению расстоянию между ними и как следствие этого увеличивается вероятность апконверсионных процессов, основанных на межионном взаимодействии: последовательная передача энергии, кооперативные процессы и процессы кросс-релаксации. Например, ионы Ho^{3+} легированные в оксидные ($Y_3Al_5O_{12}$, Lu_2O_3 , YWO_4 , $YAlO_3$ и др.) и некоторые фторидные ($LiYF_4$, $LiLuF_4$ и др.) матрицы не обладают интенсивной апконверсионной люминесценцией при возбуждении на уровень 5I_7 этих ионов.

В работах [16, 17] было показано, что кристаллы и прозрачная керамика со структурой флюорита $CaF_2:Ho$ обладают интенсивной красной люминесценцией при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} лазерным излучением с длиной волны 1912 нм. Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время в мире отсутствуют работы посвященные исследованию апконверсионной люминесценции в порошках $SrF_2:Ho$, $SrF_2:Ho,Yb$ и $SrF_2:Er,Ho$ при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} и на уровень $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} . Таким образом, полученные в результате исследования апконверсионной люминесценции во фторидных порошках являются оригинальными.

В соответствии с этим, целью настоящей магистерской диссертации являлось исследование спектрально-люминесцентных свойств фторидных люминофоров $SrF_2:Ho$, $SrF_2:Ho,Yb$ и $SrF_2:Er,Ho$ и создание визуализаторов лазерного излучения на их основе.

Для достижения поставленной цели в данной работе решались следующие задачи:

1) Исследование абсорбционных свойств люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$.

2) Исследование апконверсионной люминесценции фторидных люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении на энергические уровни $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} и $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} .

3) Определение оптимального состава люминофора для использования в качестве визуализаторов лазерного излучения.

4) Разработка методики создания визуализаторов лазерного излучения методами экструзии и горячего прессования.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

1.1 Особенности фторидных материалов со структурой флюорита, легированных редкоземельными ионами, влияющие на эффективность апконверсионной люминесценции.

Структура кристаллической решётки флюорита принадлежит к пространственной группе O_h^5 ($Fm\bar{3}m$) и представляет собой гранецентрированный куб, в котором атомы $Me^{2+} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ или Cd^{2+} в этой структуре располагаются по его вершинам и центрам граней, в восьмимерном окружении ионов фтора, а сами атомы F^- - в центрах каждого октанта, в тетраэдрической пустоте (рис.1.1, 1.2). При этом сами атомы связаны между собой ионной связью. Обладает кубической сингонией с размером элементарной ячейки равной $5,46295 \text{ \AA}$. Координационные числа ионов F^- и Me^{2+} равны 4 и 8, соответственно. Благодаря огромному количеству междоузлий (пустот катионной подрешетки), одной из характерных особенностей данной структуры является высокая лабильность анионной подрешетки [18]. Также к ним причисляют и жесткость катионной подрешетки.

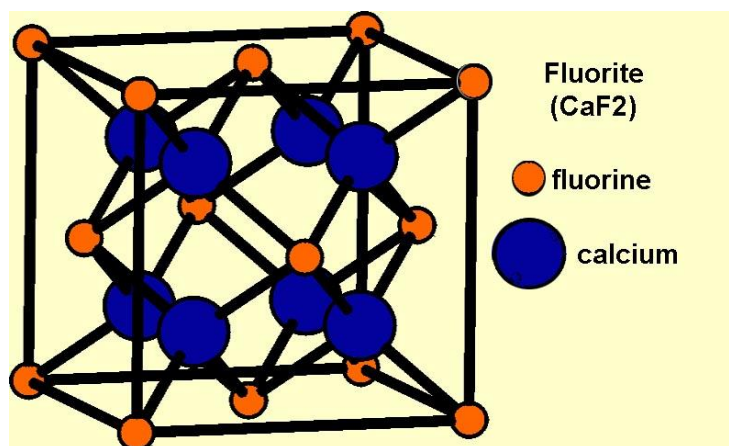


Рис. 1.1 Элементарная ячейка флюорита на примере CaF₂ [19]

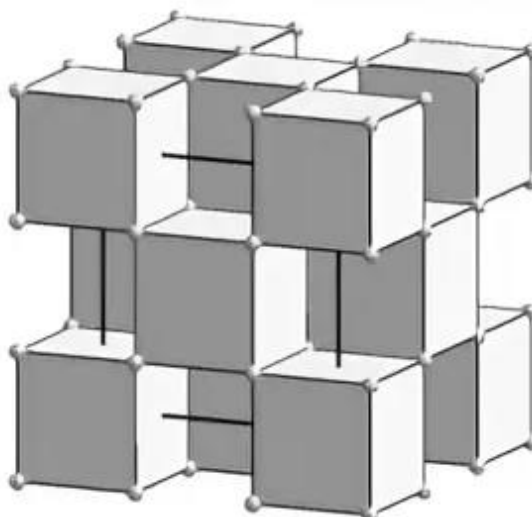


Рис. 1.2 Кристаллическая структура флюорита в виде кубов[20]

Благодаря ряду особенностей фторидные материалы со структурой флюорита (MF_2 , где $M=Ca, Sr, Ba, Cd$), легированные редкоземельными ионами (РЗИ), обладают эффективной апконверсионной люминесценцией:

1. Широкая область пропускания спектра в диапазоне 0.16 - 11 мкм;
2. Легкость введения в состав фторидов значительной (вплоть до 10^{21} см^{-3}) концентрации активных редкоземельных ионов.

Известно, что у флюоритов [21] проявляется гетеровалентный изоморфизм: ионы фтора F^- могут частично замещаться ионами кислорода O^{2-} , а Me^{2+} - двух- и трехвалентными ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Именно благодаря данному явлению объясняется причина количественного и качественного разнообразия примесных ионов в структуре флюоритов [22, 23]. На сегодняшний день установлено несколько десятков элементов, входящих во флюорит в качестве неструктурной примеси или по законам изоморфизма. Обычно общее количество примесей во флюорите незначительно, но в некоторых случаях концентрация примесей может достигать и 35-40%.

3. Низкая энергия фононов, позволяющая применять данные материалы в инфракрасном диапазоне.

Известно, что фононы являются квантами колебательного движения атомов кристаллической решетки. Каждому колебанию соответствует одно состояние фонона с импульсом и энергией, равных [24, 25]:

$$E_i = \hbar \omega_i \quad (1.1)$$

$$p_i = \hbar q_i \quad (1.2)$$

Фонон во многих отношениях ведет себя так, как если бы он действительно был частицей с энергией (1.1) и импульсом (1.2). Однако в отличие от обычных частиц (электронов, фотонов и т. п.) фонон, в свою очередь, не может возникнуть в вакууме — для его возникновения и существования необходима некоторая среда. Таким образом, фонон можно обозначить как квазичастицу [26].

Также известно, что при взаимодействии фононов друг с другом их импульс может дискретными порциями передаваться атомам кристаллической решетки и, следовательно, не сохраняется. В связи с этим величину (1.2) в случае фононов правильно называть не импульсом, а квазиимпульсом.

Фононы хорошо приспособлены для описания слабых коллективных возбуждений атомов в кристалле. Между последовательными столкновениями фонон движется свободно, и если «длина свободного пробега» его достаточно велика по сравнению с постоянной кристаллической решетки, то возбужденное состояние кристалла можно в известном отношении рассматривать как фононный газ, подобно тому, как электромагнитное излучение можно представить как фотонный газ, заполняющий полость. Формально оба представления весьма схожи — и фотоны, и фононы подчиняются одной и той же статистике Бозе-Эйнштейна: число фононов в одном состоянии (с заданной частотой и волновым вектором) не лимитировано принципом запрета Паули и может быть сколько угодно большим. Отсюда получаем, что среднее число фононов в каждом состоянии зависит только от температуры и от энергии фонона, т.е. его частоты (распределение Бозе-Эйнштейна):

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (1.3)$$

Нам известно, что при прохождении через кристаллическую решетку фотон может возбудить в ней фонон, отдавая при этом часть своей энергии (при этом фонон приобретает частоту и волновой вектор падающего фотона). На основе этого явления строится теория комбинационного рассеяния света. Однако, также известны явления одно- и много- фононного поглощения, т.е. когда происходит преобразование фотона света в один или несколько фононов кристаллической решетки [27].

На основе вышеизложенного можно сделать вывод о том, что при малой энергии фонона в результате взаимодействия фотона с кристаллической решеткой (или в результате процессов релаксации) среднее число фононов для каждого заданного состояния будет увеличиваться. Благодаря этому будет увеличиваться вероятность столкновений фононов с атомами кристаллической структуры, а в частности – с атомами примеси. Соответственно будет увеличиваться вероятность передачи энергии ионам примеси и, в результате, вероятность безызлучательных переходов будет уменьшаться, а вероятность заселения вышележащих уровней ионов будет возрастать. К примеру, в работе [28] максимальная энергия фонона в кристалле β -PbF₂ составляет 250 см⁻¹, а в тонких пленках CaF₂, SrF₂, и BaF₂ в статье [29] - 466 см⁻¹, 366 см⁻¹ и 319 см⁻¹, соответственно.

4. Склонность ионов активаторов к образованию кластеров при определенных значениях их концентрации (эффект кластеризации).

Авторами работ [30, 31] было показано, что в кристаллах со структурой флюорита наиболее ярко выражена тенденция, приводящая к ассоциации структурных элементов в комплексы. В качестве структурных элементов для кристаллов CaF₂-TRF₃ в работе [30] рассматриваются ионы Ca²⁺, TR³⁺ и F⁻¹, которые расположены в регулярных узлах катионной и анионной подрешеток, а также ионы F⁻¹, расположенные в следующих междуузлиях:

Ca_{Ca} , F_{F} (регулярные структурные элементы) и TR_{Ca} и F_{i} (нерегулярные). В итоге, TR_{Ca} создает в решетке эффективный положительный заряд. Но из-за того, что ионы F_{i} , которые располагаются в междуузлиях и создают эффективный отрицательный заряд, авторами был сделан вывод, что TR_{Ca} и F_{i} должны стягиваться в пары (рис. 1.3).

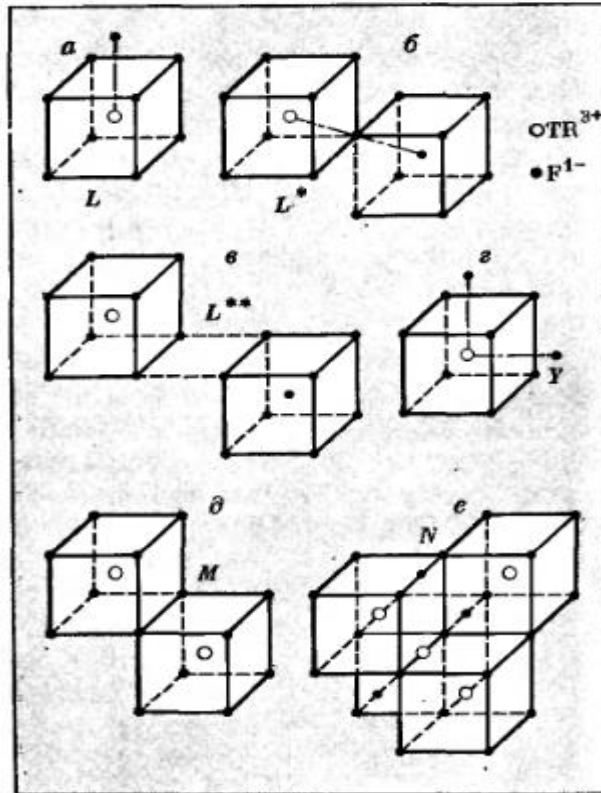


Рис. 1.3 Структурные модели примесных комплексов в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TRF}_3$: а- L , $\text{TR}_{\text{Ca}}*\text{F}_{\text{i}}$; б- L^* , $(\text{TR}_{\text{Ca}}-\text{F}_{\text{i}})^*$; в- L^{**} , $(\text{TR}_{\text{Ca}}-\text{F}_{\text{i}})^{**}$; г- Y , $\text{TR}_{\text{Ca}}*(\text{F}_{\text{i}})_2$; д- M , M' , $(\text{TR}_{\text{Ca}}*\text{F}_{\text{i}})_2$; $\text{TRCa}^{\text{I}}*\text{TRCa}^{\text{II}}*(\text{F}_{\text{i}})_2$; е- N , N' , N'' , $(\text{TR}_{\text{Ca}}*\text{F}_{\text{i}})_4$; $(\text{TRCa}^{\text{I}})_2*\text{TRCa}^{\text{II}}*(\text{F}_{\text{i}})_4$ [30]

Также, в работе [31] в ходе исследования спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) авторами было установлено, что при концентрациях ионов активатора меньше 0.1 мол.% во фторидных кристаллах Ca , Sr и Ba со структурой флюорита образуются простые оптические центры P_3 -ионов, при концентрациях выше 1 мол.% в кристаллах тетрагональные центры типа L и вовсе не образуются, а

кубические центры существуют и наблюдаются до ~10 мол.%. При этом образуются кластеры из P3 ионов и ионов F⁻¹.

В работе [4] была представлена формула вероятности для процесса последовательной передачи энергии (ETU):

$$P_{SA} = \frac{1}{\tau_S} \left(\frac{R_0}{R}\right)^6 \quad (1.4)$$

где τ_S - время жизни возбужденного уровня сенсibilизатора, R_0 - критическое расстояние, для которого передача энергии возбуждения и спонтанная деактивация сенсibilизатора имеют равную вероятность, R - расстояние между ионами активатора и сенсibilизатора.

1.2 Апконверсионная люминесценция ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} при возбуждении на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} .

В настоящее время имеется большое количество работ, посвященных исследованию апконверсионных люминофоров, легированных редкоземельными ионами [32-41]. Большой интерес к апконверсионным порошкам вызван широким спектром их применения в науке и технике [32]. Температурные сенсоры, солнечные батареи, специальные способы защиты ценных бумаг от подделки, дисплеи и твердотельные лазеры – это краткий список того, где стало возможным применять апконверсионные процессы преобразования.

В последние годы все больше исследователей во всем мире занимаются изучением апконверсионной люминесценции в материалах, легированных ионами Ho^{3+} при возбуждении лазерным излучением в области 2 мкм [16, 17, 33-36]. Практическим применением результатов данных работ является расширение спектрального диапазона работы визуализаторов лазерного излучения. Двухмикронные лазеры находят применение в медицине, лидарах, являются источниками накачки других лазерных систем.

Ярким примером является ряд статей [16, 17, 33-36], где авторами были проведены исследования апконверсионной люминесценции в различных кристаллах, стеклах и керамиках при возбуждении 2 мкм лазером. В работе [33] был произведен синтез и исследование керамики $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при возбуждении лазерным излучением на длине волны 1930 нм YAP:Tm лазером. Образцы были получены методами прессования под высоким давлением и прокаливания из шихты, содержащей LiF , YF_3 , HoF_3 и YbF_3 , где фторид лития имел классификацию ЧДА, а все остальные компоненты – классификацию ОСЧ. В полученных спектрах апконверсионной люминесценции (рис. 1.4) наиболее интенсивное излучение приходится на красный диапазон спектра (длина волны 650 нм), соответствующий переходу $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} , а также наблюдались

спектры, соответствующие переходам ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2/{}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$ ионов Ho^{3+} и ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ ионов Yb^{3+} .

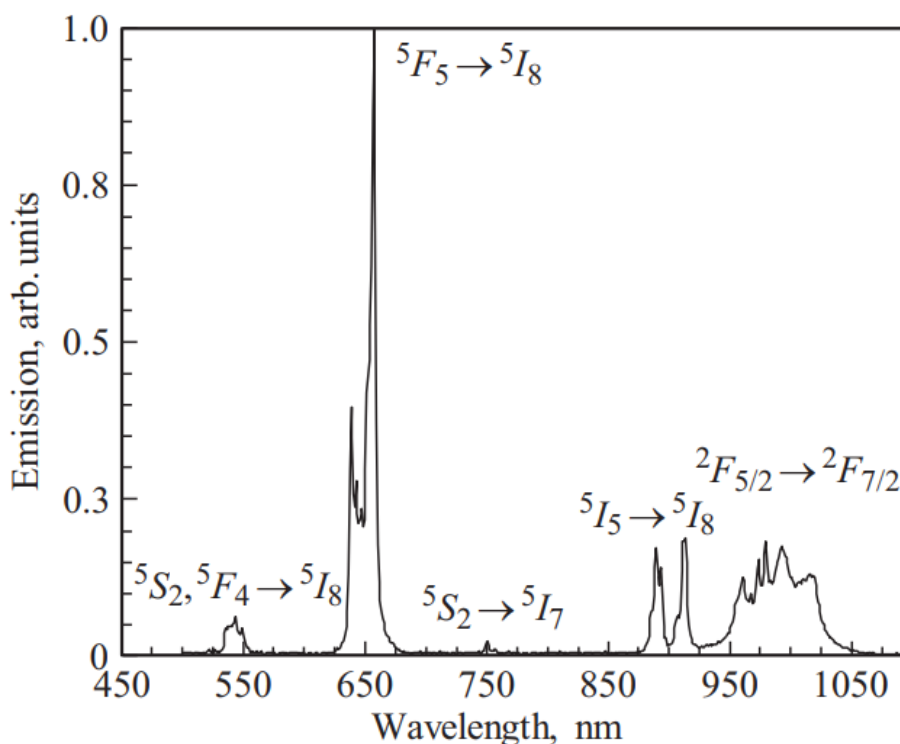


Рис. 1.4 Спектр апконверсионной люминесценции керамики $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}(5\%)/\text{Yb}^{3+}(0.5\%)$ [33]

Также было замечено, что в образцах керамики $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ при $C_{\text{Yb}} \geq 15\%$ интенсивность люминесценции иттербия значительно возрастает и вместе с этим исчезает полоса, которая соответствует переходу ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов гольмия, а интенсивности люминесценции в красной и зеленой областях спектра возрастают. Авторы работы объясняют это тем, что при увеличении концентрации иттербия происходит рост вероятности нерезонансного перехода энергии от Ho^{3+} (5I_5) к ионам Yb^{3+} (${}^2F_{5/2}$), ионы Ho^{3+} в данном процессе выполняют функцию доноров (переходы 3, 3', 3'', рис. 1.5), а часть ионов Yb^{3+} , которые находятся в возбужденном состоянии ${}^2F_{5/2}$, возвращают полученную энергию при переходах $({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}) - ({}^5I_7 \rightarrow {}^5F_5)$, $({}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}) - ({}^5I_6 \rightarrow {}^5F_4)$ (переходы 5, 5', 5'' и 6, 6', 6'', рис. 1.5).

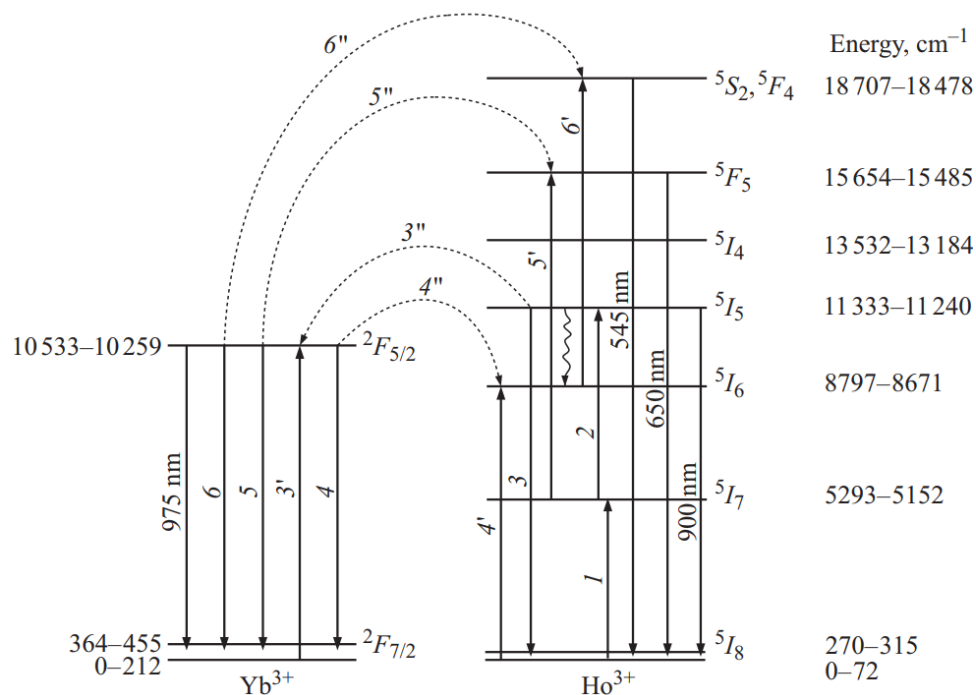


Рис. 1.5 Диаграмма энергетических уровней ионов Ho³⁺ и Yb³⁺ с указанием возможных механизмов передачи энергии [33]

Исследование визуализации излучения ИК-диапазона YLF:Tm лазера с длиной волны 1908 нм в керамике ZBLAN, легированной ионами Ho³⁺ было проведено в работе [34]. Выбор данного материала авторами был объяснён наличием низкой энергией у высокочастотных фононов, что является хорошим фактором для эффективного преобразования ИК излучения в видимый спектр. Стекла ZBLAN состава 53ZrF₄-20BaF₂-3LaF₃-1HoF₃-3AlF₃-20NaF (мол.%) были синтезированы на основе соответствующих фторидов с классификацией ОСЧ. В полученных образцах стекол наблюдалась люминесценция в видимой и ближней ИК областях спектра (рис. 1.6). Наибольшей интенсивностью обладала полоса с длиной волны 650 нм (5F₅→5I₆). Также авторами было отмечено, что наименьшая плотность мощности лазерного излучения, при которой наблюдалась апконверсионная люминесценция, составляла 2 Вт/см². На основе полученных данных исследователями была построена диаграмма энергетических уровней, представленная на рисунке 1.7.

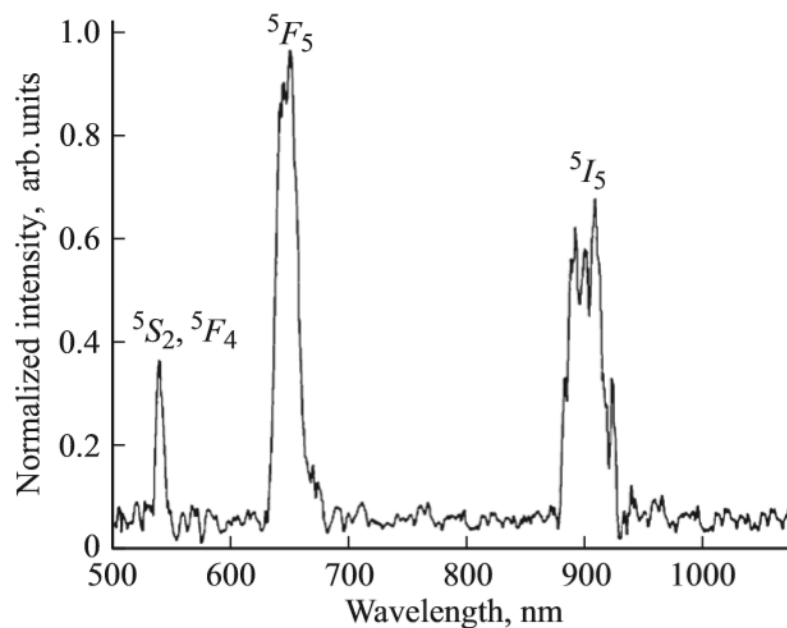


Рис. 1.6 Спектр апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в керамике ZBLAN [34]

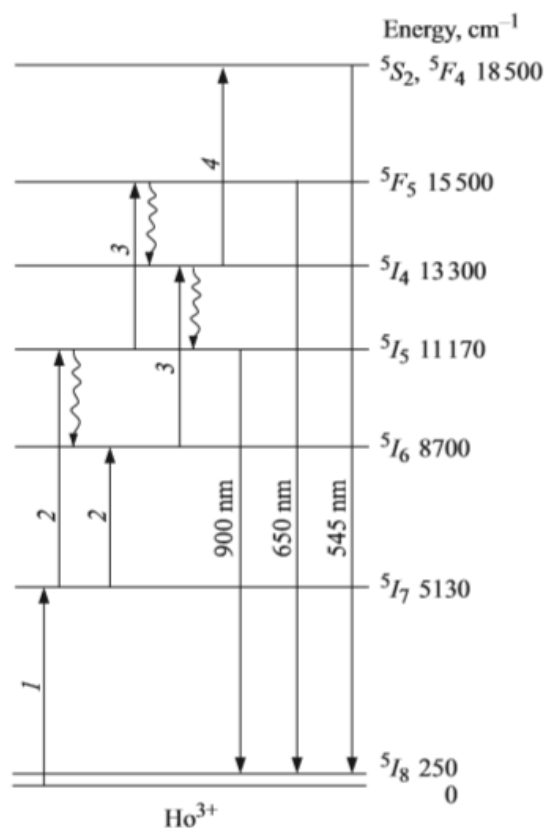


Рис. 1.7 Диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} с указанием возможных механизмов передачи энергии для керамики ZBLAN [34]

Учитывая преимущества фторидных материалов со структурой флюорита, исследование преобразования излучения ИК-диапазона в

видимую люминесценцию в керамиках $\text{TeO}_2\text{--BaF}_2$, легированных ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} проводилось в работе [35]. В результате синтеза с применением фторидов бария, гольмия, иттербия и оксида теллура были получены образцы керамики с постоянной концентрацией ионов Ho^{3+} , равной 1 мол.% и $C_{\text{Yb}} = 0\text{--}0.5$ мол.%. При изучении полученных спектров была выявлена интенсивная полоса люминесценции в красной области спектра, соответствующая переходу ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} (рис. 1.8). Также было отмечено, что при солегировании ионами Yb^{3+} наблюдается усиление люминесценции в видимой области спектра (спектр 1, рис. 1.8), а величина пороговой плотности мощности уменьшилась с 1.5 Вт/см^2 до 1 Вт/см^2 . Авторами было выявлено, что в образцах, солегированных ионами Yb^{3+} , улучшение люминесценции можно объяснить увеличением населенности уровня ${}^5\text{I}_6$ ионов Ho^{3+} . Изначально происходит перенос энергии от ионов Ho^{3+} , расположенных на уровне ${}^5\text{I}_5$ к ионам Yb^{3+} , после ионы иттербия, расположенные на уровне ${}^2\text{F}_{5/2}$, возвращают энергию ионам гольмия (переходы ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ в ионах Yb^{3+} и ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ в ионах Ho^{3+}). На основе проведенных исследований было предложено использовать данный материал в качестве визуализаторов лазерного излучения.

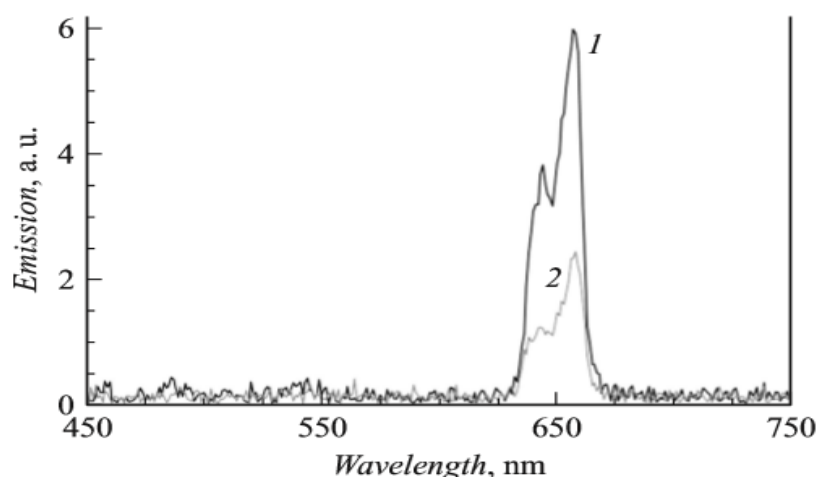


Рис. 1.8 Спектр апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} для образцов керамик $\text{TeO}_2\text{--BaF}_2:\text{Ho}^{3+}(1\%)/\text{Yb}^{3+}(0.5\%)$ (1) и $\text{TeO}_2\text{--BaF}_2:\text{Ho}^{3+}(1\%)$ (2) [35]

В работе [36] было получено и исследовано фторидное волокно ZBLAN, легированное ионами Ho^{3+} при $C_{\text{Ho}}=5$ мол.%. Данное оптическое волокно можно применять для генерации лазерного излучения с длиной волны 2080 нм. Однако авторами работы было замечено, что при возбуждении 2 мкм лазерным излучением с мощностью в несколько мВт, недостаточной для генерации на длине волны 2080, наблюдается отчетливая апконверсионная люминесценция. Соответствующий спектр приведен на рисунке 1.9. Зарегистрированное излучение наблюдалось на длинах волн 491 нм, 544 нм, 656 нм, 753 нм, 794 нм и 910 нм, что соответствует электронным переходам ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_7$, ${}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$, ${}^5F_2 \rightarrow {}^5I_6$ и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} , соответственно. Также было отмечено, что наибольшая интенсивность наблюдалась в красной области спектра. Исследователи считают, что данные переходы возможны за счет трех процессов ETU. Соответствующая диаграмма уровней представлена на рисунке 1.10. При ETU1 (5I_7 , ${}^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$, 5I_5) заполняется уровень 5I_6 после того, как уровень 5I_5 частично разгружается за счет многократного излучения фоонов. В результате ETU2 (5I_6 , ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$, 5F_5) продолжается возбуждение до более высоких уровней энергии. И наконец, при процессе ETU3 (5F_5 , ${}^5I_7 \rightarrow ({}^5F_2, {}^5F_3), {}^5I_8$) происходит заполнение энергетических уровней, ответственных за видимое излучение на длинах волн 491 нм, 656 нм и 794 нм. Большая концентрация Ho^{3+} в сочетании с интенсивной накачкой в 2 мкм обеспечивает все условия, необходимые для эффективной работы этих процессов переноса энергии.

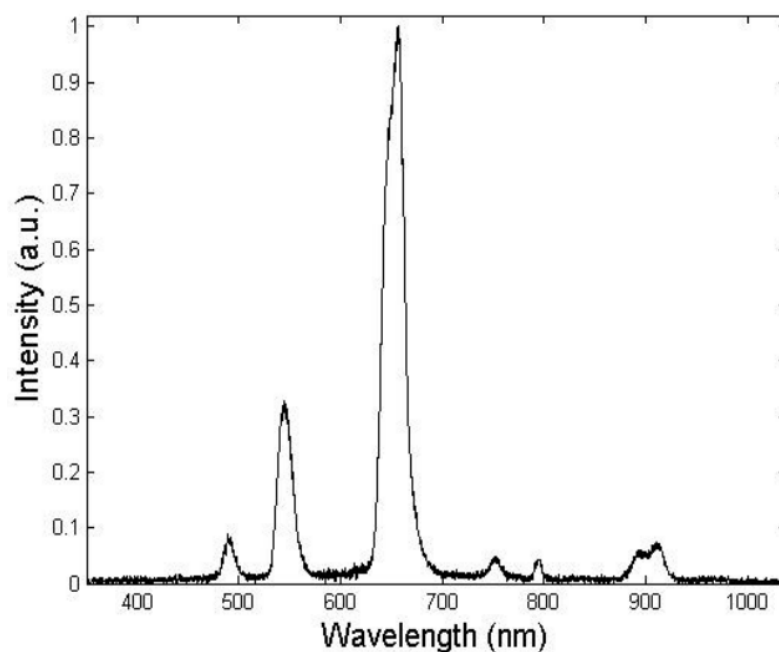


Рис. 1.9 Спектр апконверсионной люминесценции волокна ZBLAN, легированного ионами Ho^{3+} [36]

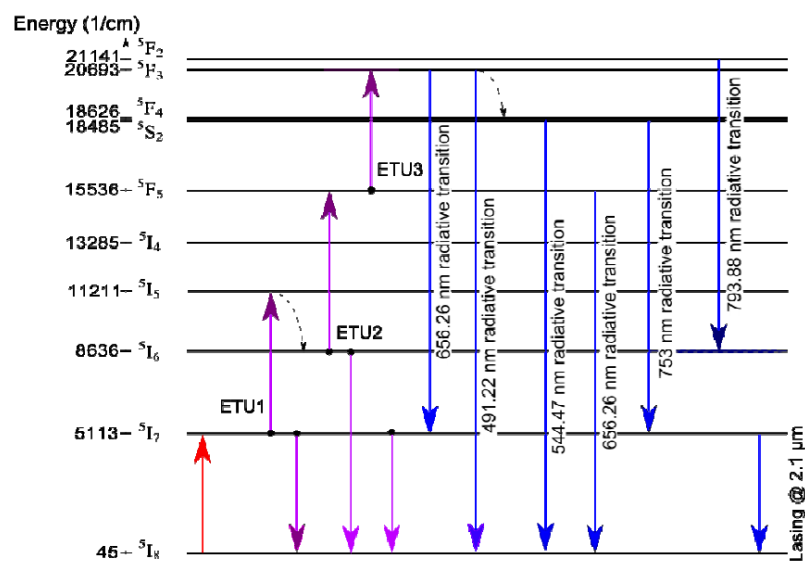


Рис. 1.10 Диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} . Поглощение, соответствующее переходу ${}^5\text{I}_8$ - ${}^5\text{I}_7$, отмечена красной стрелкой. Процессы ETU – фиолетовыми. Апконверсионная люминесценция – синими стрелками, а безызлучательные переходы – пунктирными [36]

Авторами статьи [16] были исследованы кристаллы CaF_2 , легированные ионами Ho^{3+} . Исследуемые образцы с концентрациями $C_{\text{Ho}}=1$ мол.% и 3 мол.% были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (методом Бриджмена). Для возбуждения уровня ${}^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} применялся

твёрдотельный лазер $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ на длине волны 1912 нм. Спектры апконверсионной люминесценции в видимой и ближней ИК областях, соответствующие переходам ${}^5\text{G}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{G}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_7$, ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$, ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_6$, ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ и ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} , показаны на рисунке 1.11. Было установлено, что наличие интенсивной люминесценции в области 630-670 нм позволяет применять кристаллы $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ для визуализации лазерного излучения в области 2 мкм.

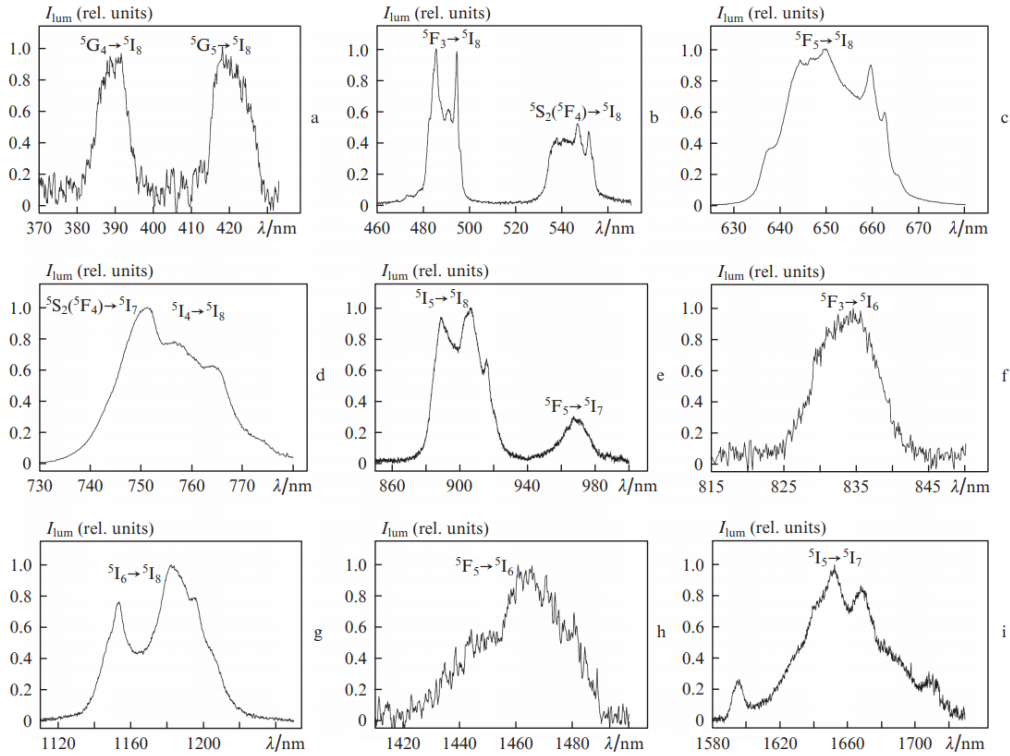


Рис. 1.11 Спектры апконверсионной люминесценции кристалла $\text{CaF}_2:\text{Ho}(1\%)$, зарегистрированные на переходах: ${}^5\text{G}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ и ${}^5\text{G}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (a), ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ и ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (b), ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (c), ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_7$ и ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (d), ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ и ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ (e), ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ (f), ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ (g), ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_6$ (h) и ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ (i) при $T=300\text{K}$ [16]

Исследование апконверсионной люминесценции в кристаллах и керамиках $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении на уровень ${}^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} твёрдотельным лазером на длине волны 1912 нм было проведено в работе [17]. Образцы кристаллов с концентрациями $C_{\text{Ho}}=0,2$ мол.%, 0,5 мол.%, 1 мол.% и 5 мол.% были выращены методом Бриджмена, а керамика с $C_{\text{Ho}}=0,2$ мол.%, 0,5 мол.%, 1 мол.% и 3 мол.% была получена методом горячей штамповки. На рисунке

1.12 представлены спектры апконверсионной люминесценции, зарегистрированные на переходах ${}^5G_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5G_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_7$, ${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$, ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_6$, ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ ионов Ho^{3+} . Было отмечено, что наибольшая интенсивность наблюдалась в красной области спектра (630-680 нм). Также была исследована зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ от концентрации ионов Ho^{3+} в диапазоне длин волн 450 – 730 нм (рис. 1.13). Как видно, интенсивность люминесценции увеличивается во всем спектральном диапазоне при увеличении концентрации до 5 мол.% ионов Ho^{3+} . Диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} с указанием всех зарегистрированных переходов представлена на рисунке 1.14. На основе полученных данных авторами работы были предложены механизмы, ответственные за апконверсионную люминесценцию в исследованных образцах кристаллов и керамик $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ (рис. 1.15).

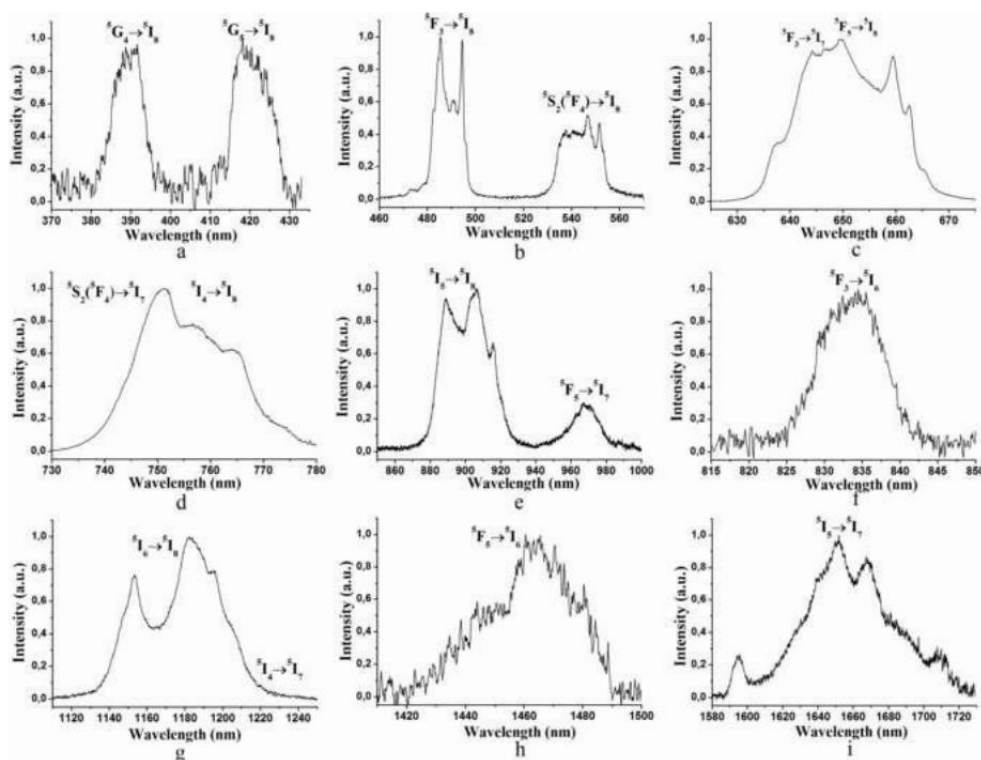


Рис. 1.12 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в кристаллах CaF_2 , зарегистрированные на переходах: ${}^5G_4 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5G_5 \rightarrow {}^5I_8$ (a), ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$ (b), ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ (c), ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_7$ и ${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_8$ (d), ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$ (e), ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_6$ (f), ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ (g), ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_6$ (h) и ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_7$ (i) [17]

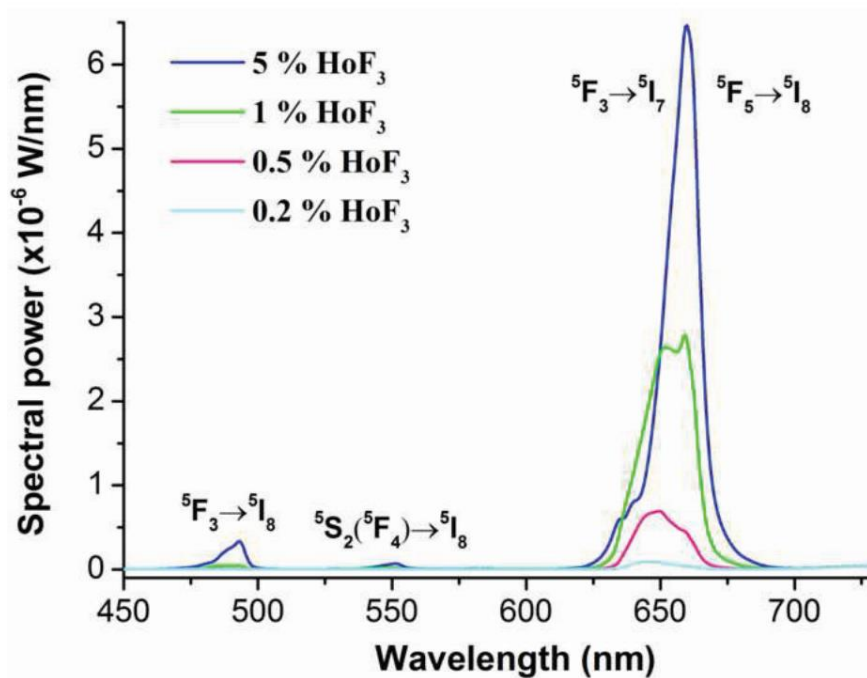


Рис. 1.13 Спектральная мощность апконверсионной люминесценции для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1912 нм [17]

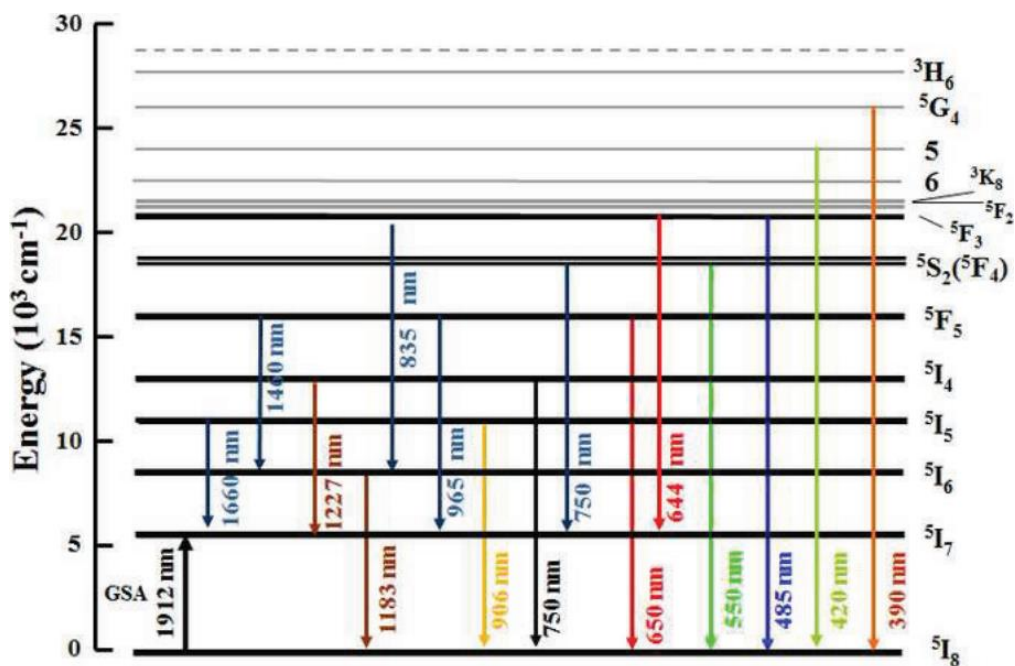


Рис. 1.14 Диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} с указанием переходов, для которых зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции и перехода ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$, на который осуществлялось возбуждение люминесценции [17]

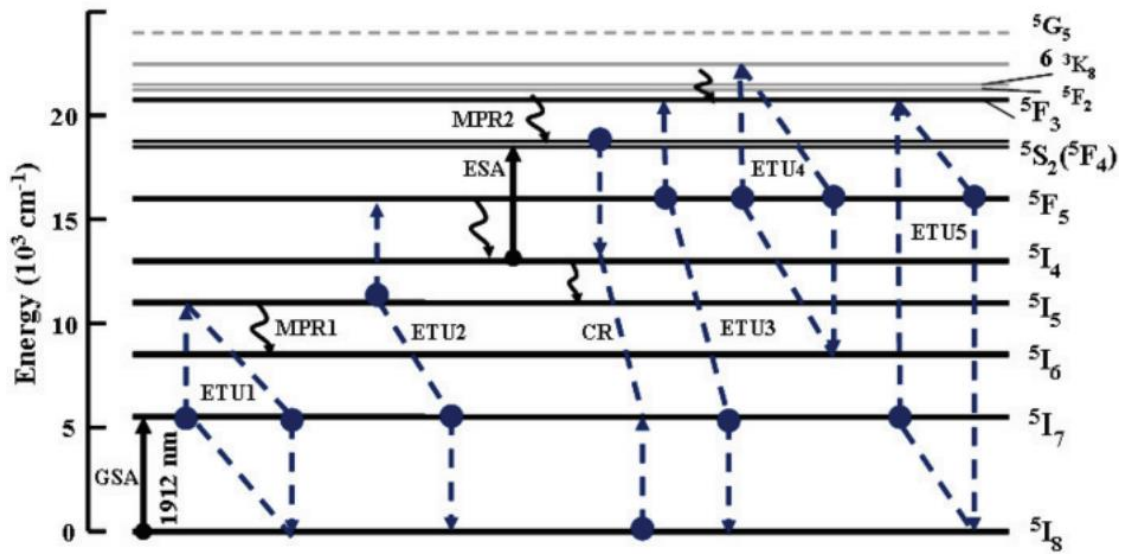


Рис. 1.15 Диаграмма энергетических уровней ионов No^{3+} с указанием возможных механизмов, ответственных за апконверсионную люминесценцию в кристаллах и керамиках $\text{CaF}_2:\text{No}$, и перехода $5I_8 \rightarrow 5I_7$, на который осуществлялось возбуждение люминесценции [17]

1.3 Апконверсионная люминесценция ионов Ho^{3+} и Er^{3+} при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} .

В работе [37] был проведен спектрально-люминесцентный анализ в кристаллах CaF_2 , легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} . Авторами было отмечено, что в данных материалах происходит эффективной поглощение и преобразование ИК-излучения на длине волны 1.5 мкм в видимую и ближнюю ИК область спектра. Это объяснялось наличием низкой энергии фононов решетки и образованием кластеров с короткими расстояниями между ионами Er^{3+} . Соответствующие спектры апконверсионной люминесценции представлены на рисунке 1.16. Было выявлено, что кристаллы, легированные эрбием с $C_{\text{Er}}=3$ мол.% (рис. 1.16 (а)) имеют наиболее интенсивную люминесценцию на длине волны 980 нм, что соответствует переходу $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, по сравнению с пиками на переходах $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Авторами было отмечено, что такой результат возможен благодаря эффективной передаче энергии в каждом из кластеров ионов Er^{3+} в кристалла CaF_2 . Однако было замечено, что при солегирование ионами Yb^{3+} исследуемых образцов наибольшая интенсивность наблюдается в красной области спектра (рис. 1.16(b)), соответствующей длине волны 660 нм (переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+}). По их мнению, полученные результаты возможны из-за ряда различных процессов: в результате увеличения населенности уровня $^4\text{I}_{11/2}$ ионов Er^{3+} и резонансных переносов энергии между ионами Er^{3+} и Yb^{3+} происходит увеличение населенности уровня $^4\text{F}_{5/2}$ ионов Yb^{3+} , а в дальнейшем за счет механизмов апконверсии происходит увеличение населенности уровня $^4\text{F}_{9/2}$ ионов Er^{3+} .

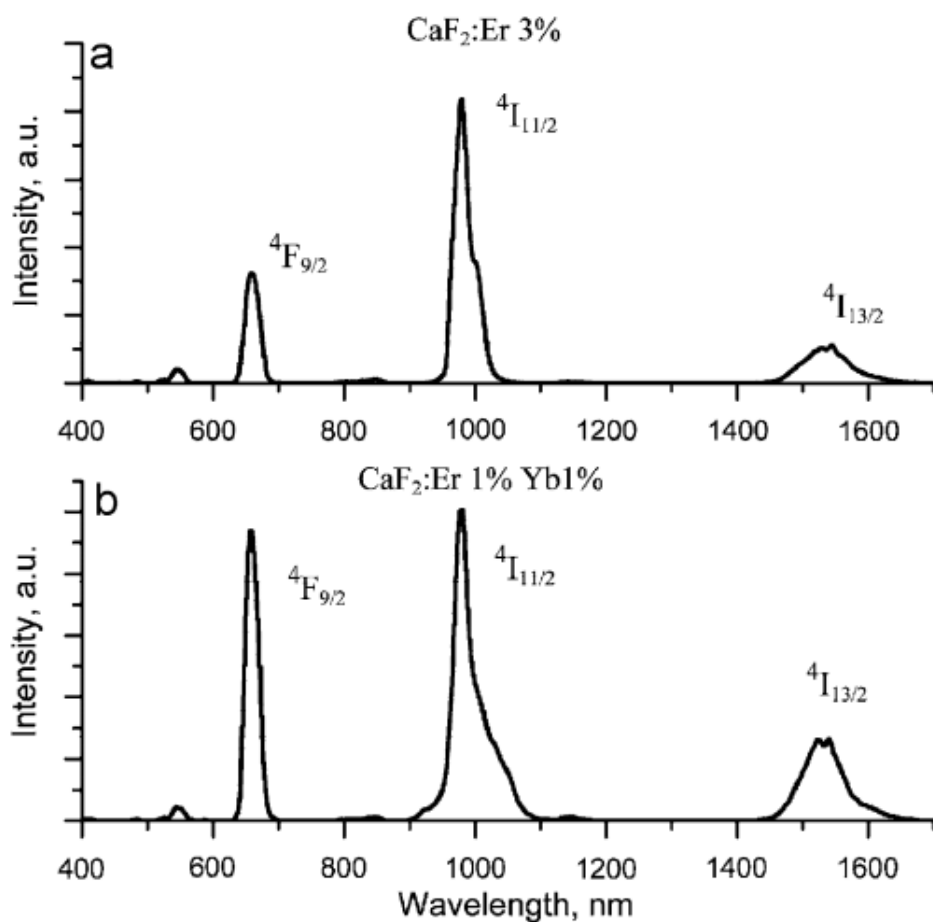


Рис. 1.16 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} для кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Er}(3\%)$ (a) и $\text{CaF}_2:\text{Er}(1\%),\text{Yb}(1\%)$ (b) [37].

В работе [38] было проведено исследование преобразования лазерного излучения в диапазоне 1450-1522 нм в видимую люминесценцию в кристаллах со структурой флюорита (CaF_2), легированных ионами Er^{3+} с постоянной концентрацией 4 мол.%. Исследования проводились при температурах 77 К и 300 К с плотностью мощностью возбуждения 1 Вт/см². В результате были зарегистрированы люминесценция в зеленой, красной и ближней ИК области спектра, соответствующая переходам $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} (рис. 1.17). Однако авторами было получено, что при температуре 77 К в излучении преобладает зеленая область спектра, а при 300 К – красная область. На основе полученных данных были предложены схемы энергетических уровней с учетом преобладающей люминесценции при разных температурах для ионов Er^{3+} (рис. 1.18).

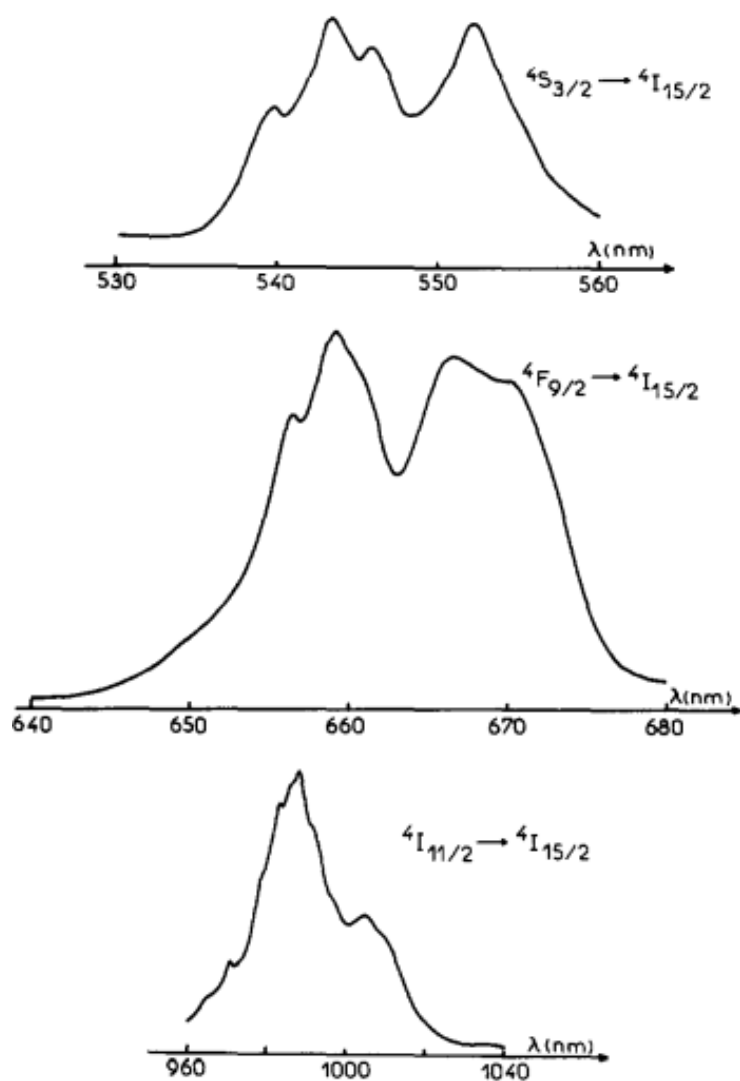


Рис. 1.17 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} для кристалла CdF_2 [38].

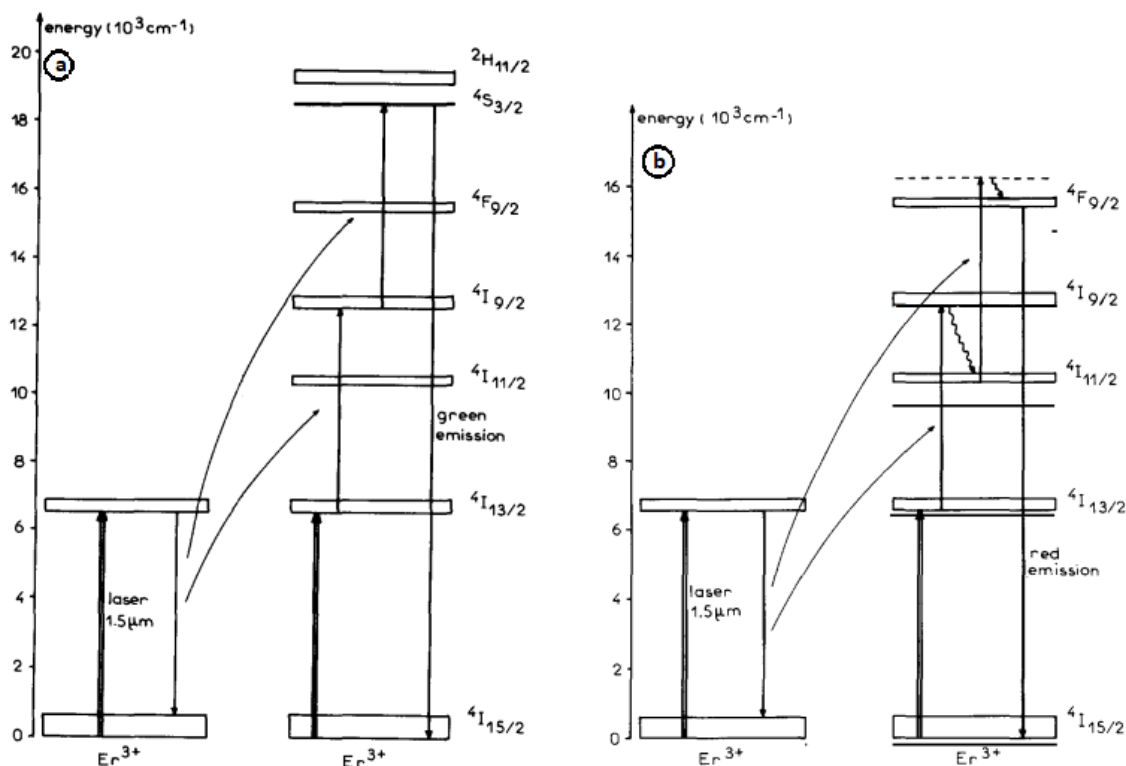


Рис. 1.18 Схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} : для зеленой области спектра (а) при $T=77$ К и красной области спектра (б) при $T=300$ К [38].

В работе [39] была исследована апконверсионная люминесценция фторидных кристаллов CaF_2 , легированных ионами Er^{3+} . Возбуждение данных образцов осуществлялось эрбиевым лазером с длиной волны $1.5 \mu\text{m}$. В результате была зарегистрирована апконверсионная люминесценция на длинах волн 550 , 670 , 805 и 980 нм (рис. 1.19). Наибольшая интенсивность достигалась в ближней ИК области спектра. Также проводилось исследование по выявлению оптимальной концентрации ионов Er^{3+} . Полученные результаты представлены на рисунке 1.20. Как видно из полученных данных, самой интенсивной люминесценцией обладает образец с $C_{\text{Er}}=10$ мол.%. Также авторами работы было установлено, что при генерации люминесценций с длинами волн 805 нм и 980 нм преобладают двухфотонные апконверсионные процессы, а для 550 нм и 670 нм – трехфотонные. Соответствующая диаграмма энергетических уровней ионов Er^{3+} с указанием данных процессов апконверсии представлена на рисунке 1.21.

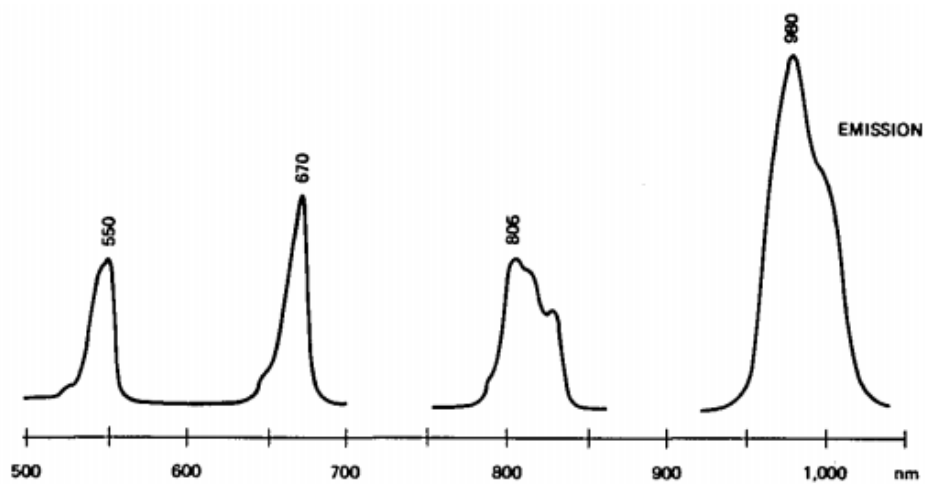


Рис. 1.19 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} для кристалла CaF_2 [39].

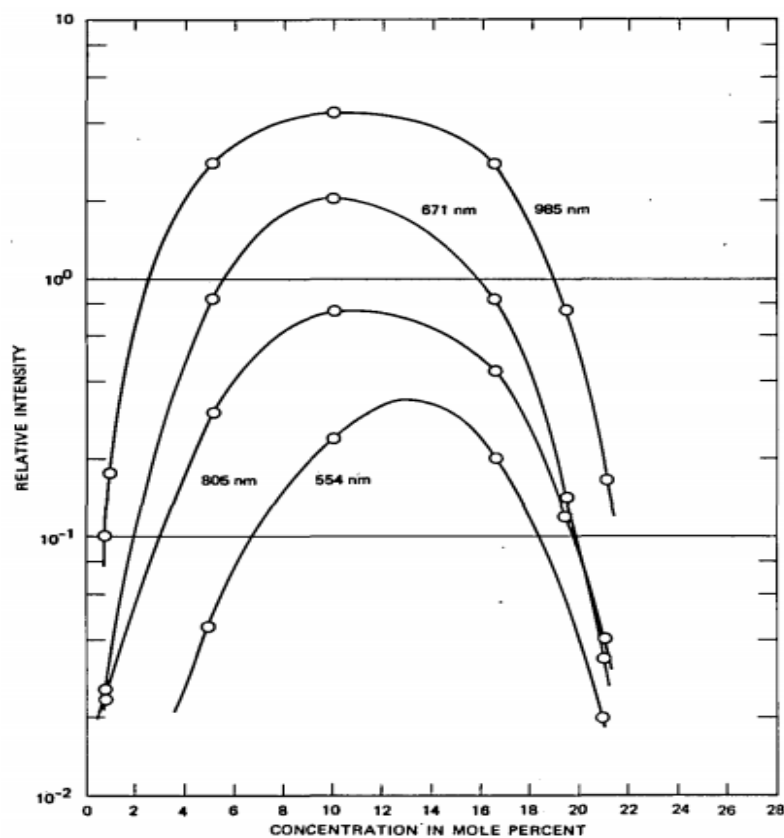


Рис. 1.20 Зависимость апконверсионной люминесценции от концентрации ионов Er^{3+} в кристаллах CaF_2 [39].

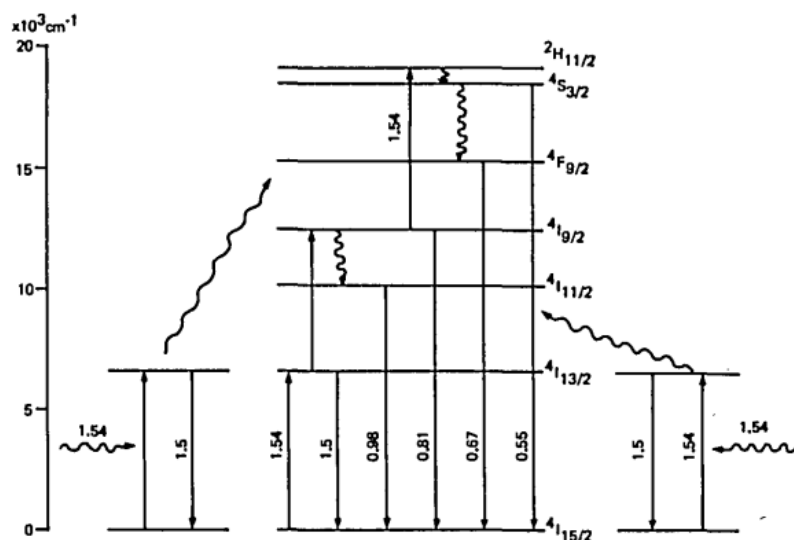


Рис. 1.21 Схемы энергетических уровней ионов Er^{3+} с учетом двух- и трех-фотонных апконверсионных процессов преобразования энергии [39].

Также исследование апконверсионной люминесценции во фторидных люминофорах SrF_2 , легированных ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , было проведено в работе [40]. Образцы фторидов стронция были получены методом осаждения из водных растворов нитратов стронция, иттербия и эрбия, а для предотвращения пирогидролита использовали фторид аммония. Зарегистрированные спектры апконверсионной люминесценции для люминофора $\text{SrF}_2: \text{Er}, \text{Yb}$ представлены на рисунке 1.22. Полученные спектры соответствуют переходам ${}^4\text{G}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+} и ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ионов Yb^{3+} . Из полученных данных видно, что интенсивность люминесценции, соответствующая красной области спектра (переход ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ионов Er^{3+}) выше интенсивности в зеленой и синей областях спектра (переходы ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ соответственно). Авторами статьи было отмечено, что для определения оптимального состава люминофора и его применения в различных областях науки и техники, требуется знание количественных характеристик материала: квантового выхода люминесценции, координат цветности и цветовых температур. Расчет соответствующих характеристик представлен в таблице 1.1. Также в работе была получена зависимость

спектральной мощности люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}, \text{Yb}$ от концентрации ионов Er^{3+} и Yb^{3+} , представленная на рисунке 1.23. На основе полученных результатов было получено, что наиболее оптимальными характеристиками для применения в качестве визуализатора лазерного излучения обладает образец с $C_{\text{Er}}=5$ мол.% и $C_{\text{Yb}}=1$ мол.%. Также было отмечено, что значение абсолютного квантового выхода апконверсионной люминесценции в видимом диапазоне спектра при возбуждении излучением в области 1.5 мкм для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}, \text{Yb}$ изменяется незначительно и является близкими по величине для люминофора $\text{SrF}_2:\text{Er}$. Авторами статьи было предположено, что данный факт связан с особенностями образования кластеров из РЗ ионов в материалах $\text{MF}_2:\text{RE}$ (где $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$). Это свидетельствует о том, что солегирование $\text{SrF}_2:\text{Er}$ ионами Yb^{3+} не приводит к уменьшению эффективности преобразования лазерного излучения в области 1.5 мкм, но в то же время позволяет также преобразовывать лазерное излучение в области 1 мкм в видимую люминесценцию. Также авторами статьи была представлена схема энергетических уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} с указанием всех переходов, для которых была зарегистрирована апконверсионная люминесценция (рис. 1.24).

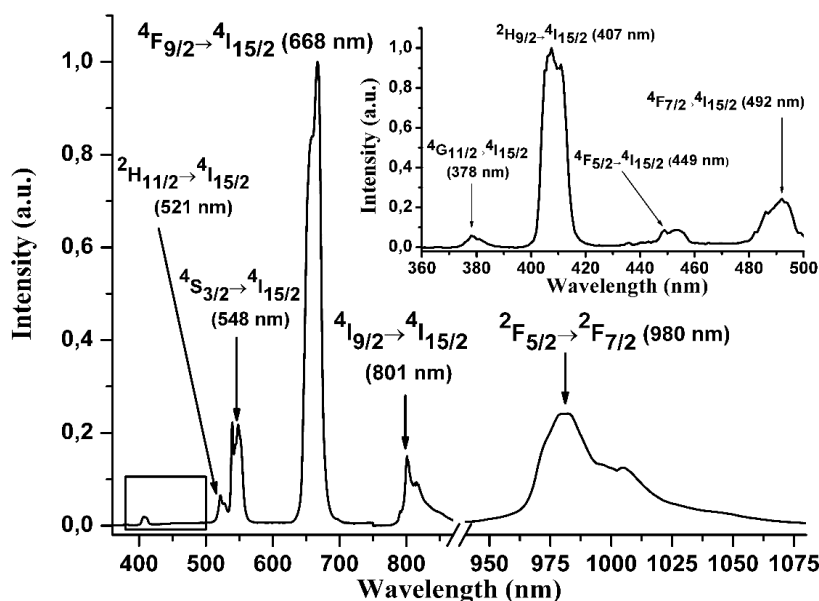


Рис. 1.22 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} и Yb^{3+} для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}(5\%), \text{Yb}(1\%)$ [40].

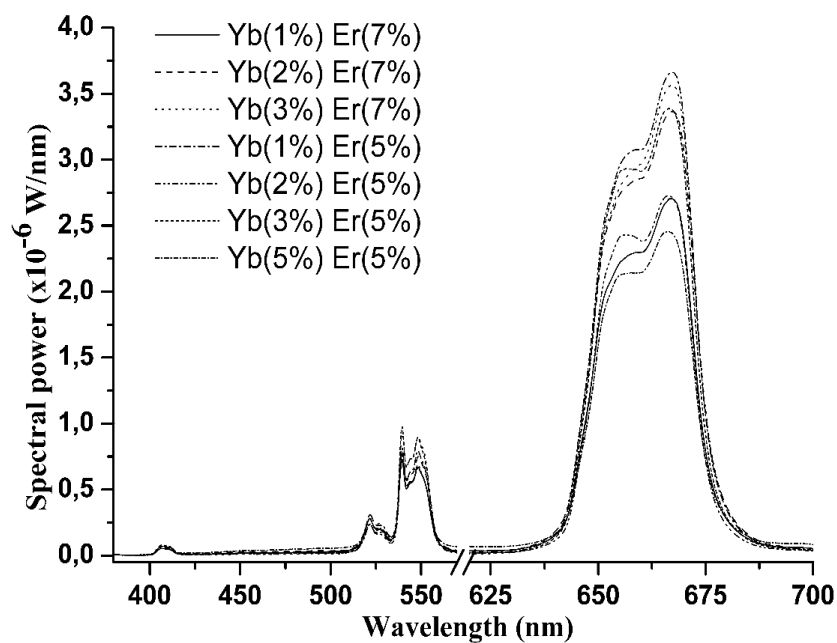


Рис. 1.23 Зависимость спектральной мощности от концентрации ионов Er^{3+} и Yb^{3+} для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}, \text{Yb}$ [40].

Таблица 1.1 - Абсолютный квантовый выход, координаты цветности и цветовые температуры излучения люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}, \text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er}$ [40].

Состав $\text{SrF}_2:\text{RE}$	$\Phi_{\text{UC}}, \%$	X	Y	T, K
Yb (1%), Er (7%)	0.17	0.451	0.493	3393
Yb (2%), Er (7%)	0.17	0.454	0.479	3270
Yb (3%), Er (7%)	0.18	0.455	0.512	3431
Yb (1%), Er (5%)	0.20	0.471	0.481	3037
Yb (2%), Er (5%)	0.14	0.455	0.493	3329
Yb (3%), Er (5%)	0.19	0.456	0.501	3366
Yb (5%), Er (5%)	0.15	0.435	0.475	3526
Er (8.8%)	0.19	0.407	0.553	4305

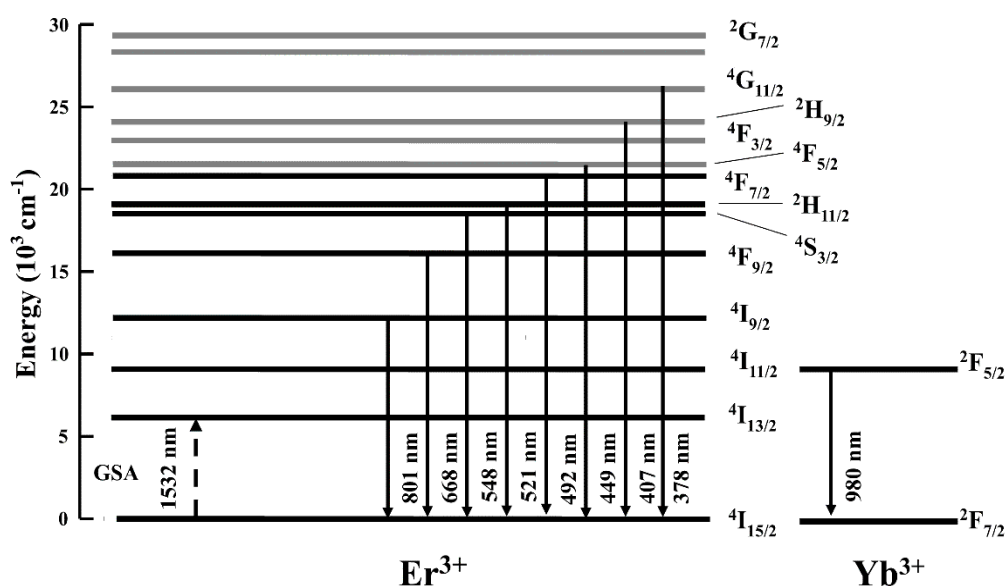


Рис. 1.24 Схема энергетических уровней ионов Er^{3+} и Yb^{3+} для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Er}, \text{Yb}$ [40].

В статье [41] проводилось исследование спектрально-люминесцентных характеристики порошков SrF_2 , легированных ионами Er^{3+} . Исследуемые составы ($C_{\text{Er}} = 1.58, 3.16, 5.25, 7.35, 11.52, 13.60$ и 15.68 мол.% по EDX) были получены методами соосаждения из водных растворов с использованием в качестве исходных компонентов нитрата стронция, нитрат пентагидрат эрбия, фторида аммония и бидистиллированной воды. Возбуждение на уровень $4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} осуществлялось эрбиевым волоконным лазером с длиной волны 1531.8 мкм. На рисунке 1.25 представлена апконверсионная люминесценция в видимой (рис. 1.25 (а)) и ближней ИК (рис. 1.25 (б)) областях спектра, соответствующая переходам $4G_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $2H_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4F_{5/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ и $4I_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} . Было установлено, что наиболее интенсивная люминесценция соответствует красной области спектра (630-700 нм).

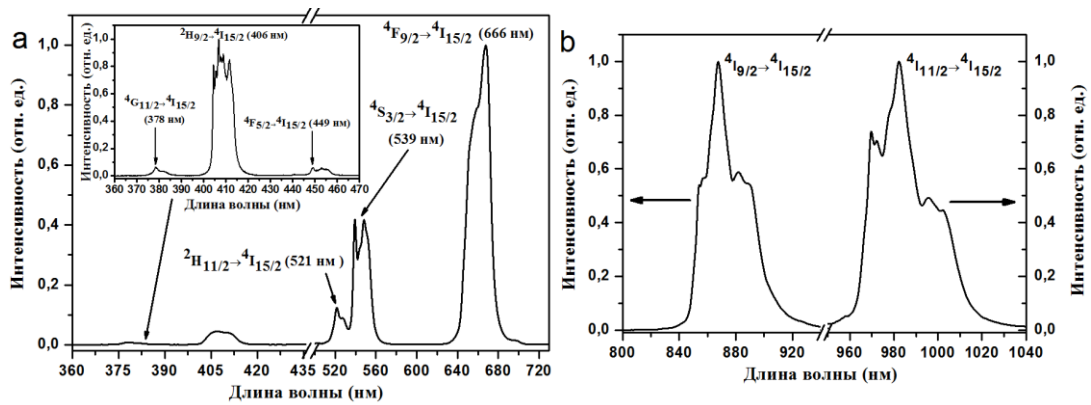


Рис. 1.25 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в порошках SrF_2 в видимой (а) и ближней ИК (b) областях спектра [41].

Авторами статьи была получена зависимость спектральной мощности исследуемых порошков SrF_2 от концентрации ионов Er^{3+} , представленная на рисунке 1.26. Видно, что интенсивность апконверсионной люминесценции в диапазоне 360-700 нм возрастает с увеличением концентрации ионов Er^{3+} до 8.8 мол.%, после чего наблюдается концентрационное тушение. Также были рассчитаны значения квантового выхода люминесценции, координат цветности и цветовых температур для концентрационной серии $\text{SrF}_2:\text{Er}$, представленные в таблице 1.2. Было получено, что для использования в качестве визуализаторов лазерного излучения наиболее оптимальными характеристиками обладает образец с $C_{\text{Er}}=8.8$ мол. %.

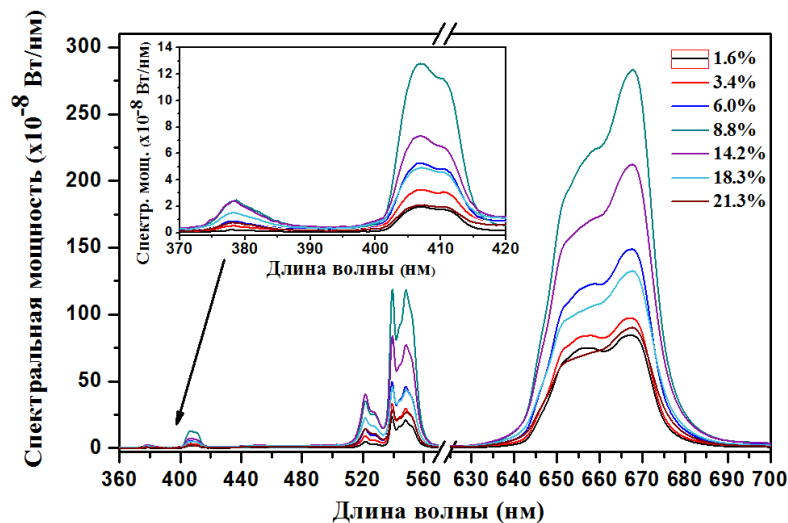


Рис. 1.26 Зависимость спектральной мощности от концентрации ионов Er^{3+} для порошков $\text{SrF}_2:\text{Er}$ [41].

Таблица 1.2 - Абсолютный квантовый выход, координаты цветности и цветовые температуры излучения люминофоров SrF₂:Er [41].

Состав SrF ₂ :RE	Φ_{UC} , %	X	Y	T, K
Er (1.6%)	0.10	0.456	0.475	3221
Er (3.4%)	0.11	0.440	0.500	3589
Er (6%)	0.13	0.432	0.519	3792
Er (8.8%)	0.19	0.407	0.553	4305
Er (14.2%)	0.15	0.400	0.542	4389
Er (18.3%)	0.08	0.411	0.532	4178
Er (21.3%)	0.05	0.414	0.519	4082

На основе полученных данных была представлена схема энергетических уровней ионов Er³⁺ (рис. 1.27) с указанием переходов, для которых зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции, возможных процессов передачи энергии и перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, на который осуществлялось возбуждение люминесценции.

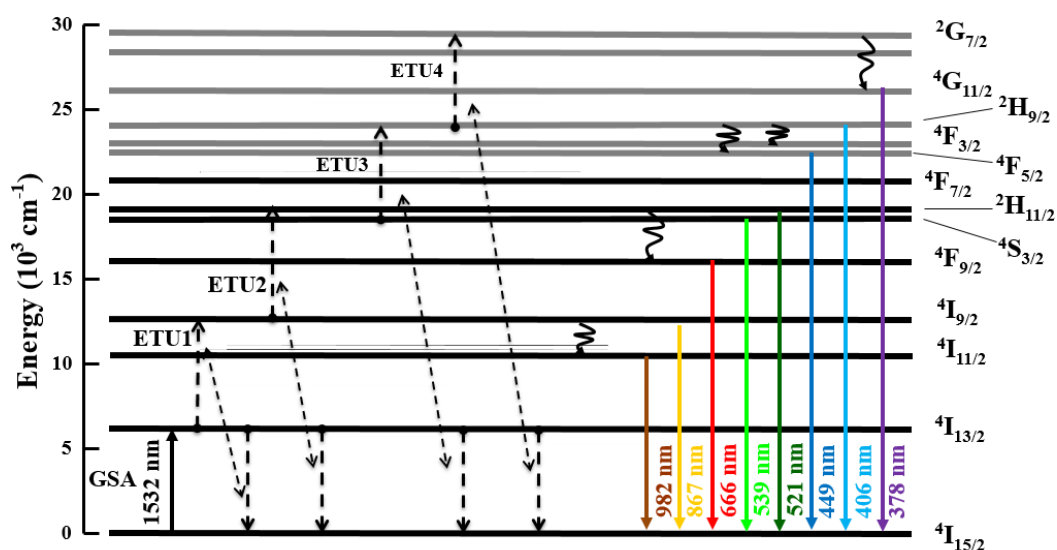


Рис. 1.27 Диаграмма энергетических уровней ионов Er³⁺ с указанием возможных механизмов передачи энергии [41]

1.4 Разновидности визуализаторов лазерного излучения.

Основная проблема работы с лазерами ИК диапазона состоит в том, что их излучение невидимо для человеческого глаза. Из-за этого правильная юстировка и работа с лазером невозможна без специальных приспособлений – визуализаторов. Визуализаторы лазерного излучения разработаны для преобразования излучения ближнего ИК и УФ диапазонов непрерывных и импульсных лазеров в видимый спектральный диапазон.

В мире существует большое количество визуализаторов, отличающихся не только размерами и формами, но и механизмами, обуславливающих их работу. Например, к ним можно отнести следующие:

- 1) Термографические жидкие кристаллы;
- 2) Вспышечные люминофоры;
- 3) Апконверсионные люминофоры и т.д.

Далее разберем более подробно указанные выше разновидности визуализаторов.

1) Термографические жидкие кристаллы

Впервые упоминания об жидких кристаллах можно найти в работах Фридриха Рейницера, датированными от 1888 года. Однако до 1893 года их называли «текучими кристаллами», и только потом уже Отто Леманом было введено понятие «жидких» кристаллов [42].

Итак, жидкими кристаллами принято называть особое агрегатное состояние, в котором вещество может сочетать в себе свойства как кристаллов, так и жидкостей, т.е., к примеру, может одновременно обладать как текучестью (свойство вещества в жидкой фазе), так и анизотропией (свойство вещества в твердой фазе). Для жидких кристаллов свойственна структура вязких жидкостей, обусловленная дискообразной формой молекул вещества [43].

Однако, вплоть до 20-30 годов XX века существование «жидких» кристаллов подвергалось сомнению, однако после начался бурный период исследования данного явления. Большой вклад внес Форленд за счет синтеза новых ЖК-соединений и введения классификации жидких кристаллов. Он выделял следующие группы:

1) Нематические (отсутствуют дальний порядок, слоистая структура, в основном ведут себя подобно обыкновенным жидкостям);

2) Смектические (свойственна слоистая структура, слои могут перемещаться относительно друг друга, вязкость намного выше, чем у нематических ЖК);

3) Холестерические (схожи с нематическими ЖК, однако их оси образуют «спирали», имеют высокую чувствительность к температуре).

Основное преимущество данных визуализаторов – широкий спектральный диапазон работы, достигающий до средней ИК области спектра.

Одним из важных направлений по применению жидких кристаллов является термография. Правильно подбирая состав ЖК-вещества можно создавать индикаторы для разных температур и конструкций. В качестве примера можно привести жидкокристаллические пленки, наносимые на транзисторы, печатные и интегральные схемы. Если элемент, покрытый такой пленкой, сильно нагрет или наоборот, холодный, то это становится очень заметно по яркому цветовому пятну.

Однако, данные визуализаторы имеют и ряд недостатков. К ним можно отнести низкий порог разрушения, долгое время отклика и труднооценимое распределение интенсивности лазерного излучения.

2) Вспышечные люминофоры

Некоторые ионные кристаллы с определенными примесями играют важную роль в детектировании высокоэнергичной радиации. Они могут преобразовывать энергию первичной заряженной частицы (или рентгеновского излучения) в фотоны ближнего УФ- или видимого диапазона

(т.е. сцинтиллируют). Однако, некоторые люминофоры могут запасать часть поглощенной энергии в кристаллической структуре [44]. Далее эта энергия освобождается оптической (или термической) стимуляцией, которая приводит к свечению в видимом или близком диапазоне энергий. Это явление получило название фотостимулированной люминесценции (а материалы, обладающие данной особенностью – вспышечными люминофорами). К достоинствам данных люминофоров можно отнести широкий спектральный диапазон работы, высокую чувствительность и короткое время отклика.

Одним из таких кристаллов является BaFBr:Eu^{2+} , который обладает способностью к фотостимулированной люминесценции. Несмотря на то, что эти особенности в нем известны уже с 1985 года, он до сих пор применяется для изготовления запоминающих рентгеновских экранов в физике, медицине и биологии. Фторбромид бария с примесью европия является важным люминофором, в котором созданное рентгеновским излучением изображение стабильно в темноте при комнатной температуре. Данный люминофор стимулируется оптически (часто - He-Ne лазером на длине волны 632,8 нм) и это приводит к свечению в диапазоне 390 нм [45].

Однако, к основным недостаткам данных визуализаторов можно отнести труднооценимое распределение интенсивности лазерного излучения и периодическую необходимость в «зарядке» люминофором для их работы.

3) Апконверсионные люминофоры

Апконверсия – это процесс конвертирования нескольких фотонов с более низкой энергией (большой длины волны) в один фотон с более высокой энергией (короткой длины волны).

Можно выделить следующие основные процессы, отвечающие за возникновение апконверсионной (антистоксовой) люминесценции:

1) Поглощение фотонов с возбужденного состояния (первый механизм; был предложен Бломбергом в 1959 году. Суть данного

механизма: атом последовательно поглощает два фотона и переходит в возбужденное состояние, далее происходит излучение кванта света посредством перехода возбужденного атома на основной уровень) [46];

2) Последовательная передача энергии (был предложен Озелем в 1966 году; заключается в последовательной передаче энергии между ионами, находящимися в возбужденном состоянии) [47,48];

3) Кооперативные процессы взаимодействия (Предложили Феофилов П.П. и Овсянкин В.В. в 1966 году; Исследуя спектры и кинетики затухания люминесценции люминофоров, они показали, что в ряде систем суммирование энергии происходит посредством кооперативного механизма взаимодействия возбужденных частиц, приводящего к кумуляции энергии возбуждения на одной из них) [2].

Важным применением апконверсионных люминофоров является их использование в качестве визуализаторов инфракрасного лазерного излучения благодаря таким особенностям, как короткое время отклика, хорошая оцениваемость распределения интенсивности лазерного излучения и высокая чувствительность. Однако, анализ коммерческих инфракрасных визуализаторов показывает, что в настоящее время на рынке отсутствуют визуализаторы, обеспечивающие визуализацию излучения в спектральном диапазоне более 1700 нм и это является их основным недостатком перед другими типами визуализаторов. При этом следует заметить, что в настоящее время разработаны и активно используются лазеры, генерирующие излучение в диапазоне длин волн 1700-2150 нм, для которых также требуются эффективные визуализаторы [8-12]. Таким образом, проблема поиска новых апконверсионных люминофоров является актуальной, так как ее решение позволит повысить энергоэффективность многих устройств на основе данных материалов и расширит область их применений.

2. Объекты и методы исследования.

2.1 Объекты исследования.

Объектами исследования в настоящей работе являлись концентрационные серии фторидных люминофоров со структурой флюорита $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Er}$, полученные методом осаждения из водных растворов [49-53] в Институте общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук. Апконверсионное преобразование инфракрасного лазерного излучения было исследовано в 29 образцах (таблицы 2.1-2.3). Концентрация ионов Ho^{3+} в порошках $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ изменялась в пределах 1-12 мол.%. В порошках $\text{SrF}_2:\text{Yb},\text{Ho}$ концентрации ионов Yb^{3+} изменялись в пределах 0,1-1,5 мол.%, а ионов Ho^{3+} - 2,5-3,5 мол.%. Также концентрация ионов Ho^{3+} в порошках $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ варьировалась в пределах 0,5-10 мол.%

Таблица 2.1 - Состав исследованных образцов фторидных порошков со структурой флюорита $\text{SrF}_2:\text{Ho}$

№	Состав	Сокращение	Состав по EDX
1	$\text{Sr}_{0,99}\text{Ho}_{0,01}\text{F}_{2,01}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(1\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(1.3\%)$
2	$\text{Sr}_{0,97}\text{Ho}_{0,03}\text{F}_{2,03}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(3\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%)$
3	$\text{Sr}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{F}_{2,05}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(5\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.8\%)$
4	$\text{Sr}_{0,93}\text{Ho}_{0,07}\text{F}_{2,07}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(7\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(7.4\%)$
5	$\text{Sr}_{0,92}\text{Ho}_{0,08}\text{F}_{2,08}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(8\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(8.9\%)$
6	$\text{Sr}_{0,91}\text{Ho}_{0,09}\text{F}_{2,09}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(9\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(10.8\%)$
7	$\text{Sr}_{0,9}\text{Ho}_{0,1}\text{F}_{2,1}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(10\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(11.9\%)$
8	$\text{Sr}_{0,89}\text{Ho}_{0,11}\text{F}_{2,11}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(11\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(13.6\%)$
9	$\text{Sr}_{0,88}\text{Ho}_{0,12}\text{F}_{2,12}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(12\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(13\%)$
10	$\text{Sr}_{0,975}\text{Ho}_{0,025}\text{F}_{2,025}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(2.5\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(3\%)$
11	$\text{Sr}_{0,965}\text{Ho}_{0,035}\text{F}_{2,035}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$
12	$\text{Sr}_{0,96}\text{Ho}_{0,04}\text{F}_{2,04}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(4\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.7\%)$
13	$\text{Sr}_{0,955}\text{Ho}_{0,045}\text{F}_{2,045}$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.5\%)$	$\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.9\%)$

Таблица 2.2 - Состав исследованных образцов фторидных порошков со структурой флюорита SrF₂:Ho, Yb

№	Состав	Сокращение	Состав по EDX
14	Sr _{0,97} Yb _{0,005} Ho _{0,025} F _{2,03}	SrF ₂ :Ho(2.5%), Yb(0.5%)	SrF ₂ :Ho(2.8%), Yb(0.5%)
15	Sr _{0,965} Yb _{0,01} Ho _{0,025} F _{2,035}	SrF ₂ :Ho(2.5%), Yb(1%)	SrF ₂ :Ho(2.9%), Yb(1%)
16	Sr _{0,968} Yb _{0,002} Ho _{0,03} F _{2,032}	SrF ₂ :Ho(3%), Yb(0.2%)	SrF ₂ :Ho(3.5%), Yb(0.2%)
17	Sr _{0,965} Yb _{0,005} Ho _{0,03} F _{2,035}	SrF ₂ :Ho(3%), Yb(0.5%)	SrF ₂ :Ho(3.5%), Yb(0.5%)
18	Sr _{0,96} Yb _{0,01} Ho _{0,03} F _{2,04}	SrF ₂ :Ho(3%), Yb(1%)	SrF ₂ :Ho(3.4%), Yb(1%)
19	Sr _{0,955} Yb _{0,015} Ho _{0,03} F _{2,045}	SrF ₂ :Ho(3%), Yb(1.5%)	SrF ₂ :Ho(3.3%), Yb(1.5%)
20	Sr _{0,964} Yb _{0,001} Ho _{0,035} F _{2,036}	SrF ₂ :Ho(3.5%), Yb(0.1%)	SrF ₂ :Ho(3.8%), Yb(0.1%)
21	Sr _{0,96} Yb _{0,005} Ho _{0,035} F _{2,04}	SrF ₂ :Ho(3.5%), Yb(0.5%)	SrF ₂ :Ho(4.1%), Yb(0.5%)
22	Sr _{0,955} Yb _{0,01} Ho _{0,035} F _{2,045}	SrF ₂ :Ho(3.5%), Yb(1%)	SrF ₂ :Ho(3.9%), Yb(1%)
23	Sr _{0,95} Yb _{0,015} Ho _{0,035} F _{2,05}	SrF ₂ :Ho(3.5%), Yb(1.5%)	SrF ₂ :Ho(3.9%), Yb(2%)

Таблица 2.3 - Состав исследованных образцов фторидных порошков со структурой флюорита SrF₂:Ho, Er

№	Состав	Сокращение
24	Sr _{0,975} Er _{0,02} Ho _{0,005} F _{2,025}	SrF ₂ :Ho(0.5%), Er(2%)
25	Sr _{0,96} Er _{0,02} Ho _{0,02} F _{2,04}	SrF ₂ :Ho(2%), Er(2%)
26	Sr _{0,94} Er _{0,02} Ho _{0,04} F _{2,06}	SrF ₂ :Ho(4%), Er(2%)
27	Sr _{0,92} Er _{0,02} Ho _{0,06} F _{2,08}	SrF ₂ :Ho(6%), Er(2%)
28	Sr _{0,9} Er _{0,02} Ho _{0,08} F _{2,1}	SrF ₂ :Ho(8%), Er(2%)
29	Sr _{0,88} Er _{0,02} Ho _{0,1} F _{2,12}	SrF ₂ :Ho(10%), Er(2%)

На рисунках 2.1-2.2 представлены рентгенограммы для порошков SrF₂, легированных редкоземельными ионами Ho, Yb и Er. Сравнительный анализ с базой рентгенографических данных JCPDS выявил соответствие карточке № 06-0262 SrF₂ (a = 5.800 Å), дополнительных рефлексов не обнаружено, следовательно, были синтезированы однофазные образцы с

гранцентрированной кубической решеткой, свойственной фториду стронция.

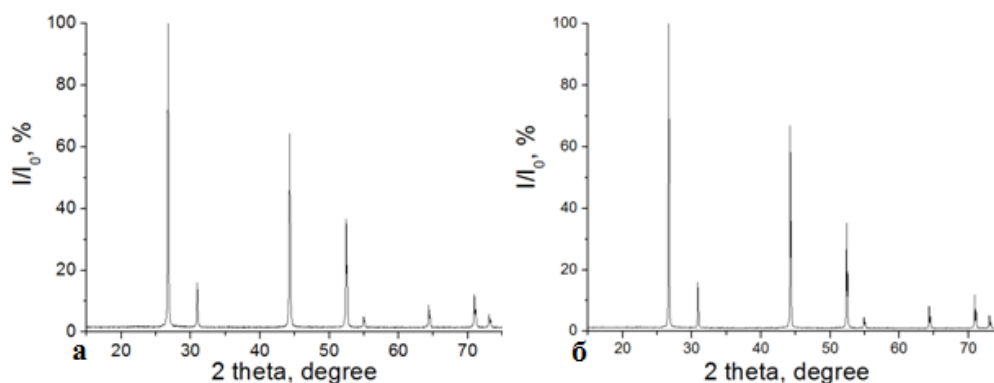


Рис. 2.1 Рентгенограммы для синтезированных фторидных люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ (а) и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%),\text{Yb}(0.5\%)$ (б).

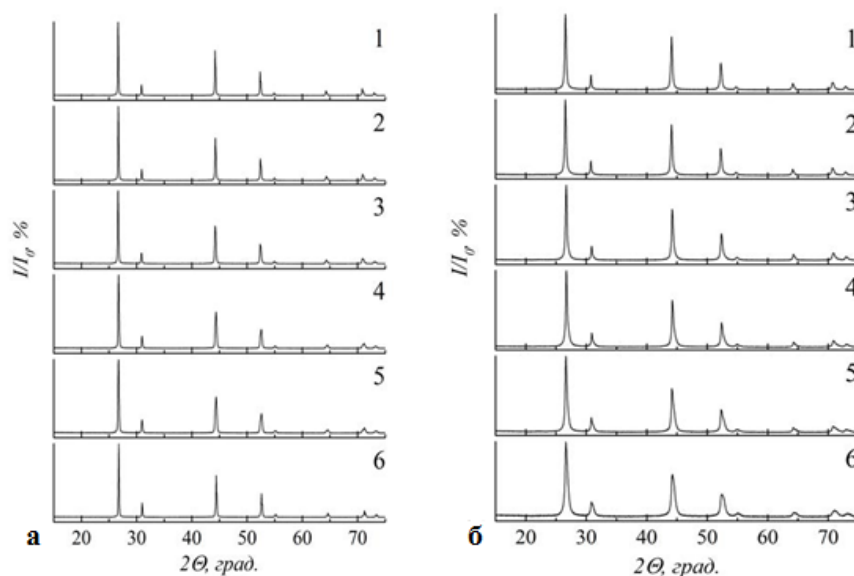


Рис. 2.2 Рентгенограммы синтезированных порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ после сушки при 45°C (а) и после термообработки при 600°C (б) при различном содержании ионов Ho^{3+} : 1) 0.5%, 2) 2%, 3) 4%, 4) 6%, 5) 8%, 6) 10%.

Также образцы $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%),\text{Yb}(0.5\%)$ были дополнительно исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В результате на рисунке 2.3 видно, что синтезированные сферические частицы люминофоров имеют однородную морфологию со средним размером частиц 55 нм для $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ и 150-190 нм для $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%),\text{Yb}(0.5\%)$.

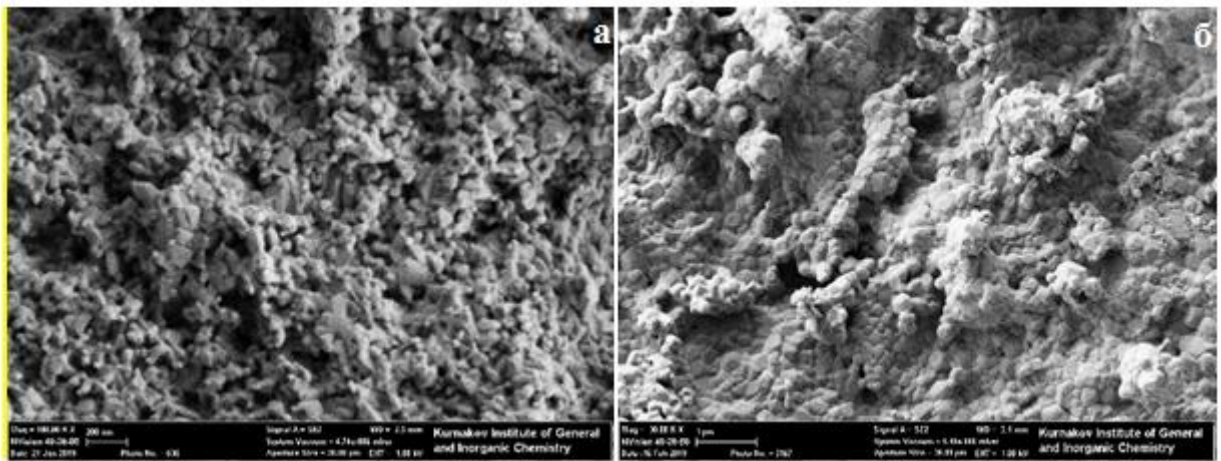


Рис. 2.3 Изображения, полученные методами СЭМ для синтезированных фторидных люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4,1\%)$ (а) и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3,5\%),\text{Yb}(0,5\%)$ (б).

2.2 Спектрально-люминесцентные методы исследования.

Для регистрации спектров отражения в диапазоне 300-2150 нм редкоземельных ионов Er^{3+} , Yb^{3+} и Ho^{3+} применялся двухлучевой сканирующий спектрофотометр с двойным монохроматором PerkinElmer Lambda 950 с приставкой в виде интегрирующей сферы 150 мм.

Спектры апконверсионной люминесценции в видимом диапазоне длин волн редкоземельных ионов Er^{3+} , Yb^{3+} и Ho^{3+} во фторидных порошках регистрировались на спектрометре Horiba FHR 1000.

На рисунке 2.4 показана экспериментальная установка на базе интегрирующей сферы OLIS-670-LED для регистрации спектральной плотности мощности излучения и определения энергетического выхода апконверсионной люминесценции. В качестве источника возбуждения использовались волоконный лазер (длина волны 1532 нм) и твердотельный лазер на основе кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ (длина волны 1910 нм). Система призм (2) и собирающая линза (3) использовались для фокусировки лазерного излучения на образец (4), закрепленный в держатель (5). Держатель с образцом помещался в интегрирующую сферу OLIS-670-LED (6). Она позволяет собирать все излучение от образца в оптическом центре, расположенном в месте соединения сферы с волноводом (7). Он, в свою очередь, передает излучение в спектрорадиометр: OL-770 VIS (для наблюдения люминесценции только в видимом диапазоне спектра) или OL-770 VIS/NIR (для наблюдения люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра) (Gooch&Housego) (8). Мощность падающего на образец лазерного излучения измерялась с помощью измерителя мощности UP19K-110F-N9-D0. Погрешность определения энергетического выхода составила 5%. Все измерения были проведены при комнатной температуре.

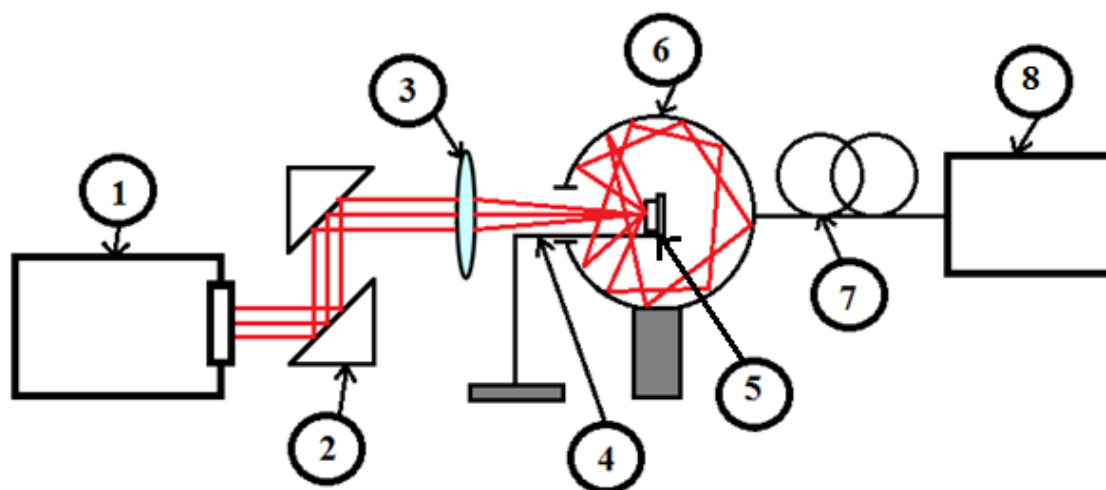


Рис. 2.4 Схема экспериментальной установки: 1) источник лазерного излучения, 2) система призм, 3) фокусирующая линза, 4) держатель образца, 5) образец, 6) интегрирующая сфера OLIS-670-LED, 7) волновод, 8) спектрорадиометр OL-770 VIS или OL-770 VIS/NIR (Gooch&Housego).

Энергетический выход апконверсионной люминесценции определялся по формуле:

$$V_{en} = \frac{P_{lum}}{P_{abs}} \quad (2.1)$$

где P_{lum} – мощность апконверсионной люминесценции в определённом спектральном диапазоне, P_{abs} – поглощенная образцом мощность падающего лазерного излучения, измеряемая как разность мощности рассеянного лазерного излучения от референсного непоглощающего образца P_{ref} и исследуемого образца P_{sample} . В качестве референсного непоглощающего образца использовался порошок SrF_2 .

Цветовые параметры излучения исследуемых образцов определялись координатами цвета в цветовом пространстве МКО 1931 г. $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$, в частности - координатами цветностей на цветовой диаграмме МКО 1931 г. (x, y) . Для заданного спектрального распределения излучения $P_\lambda(\lambda)$ координаты цвета в цветовом пространстве МКО 1931 г. рассчитываются по формулам [54]:

$$\bar{x} = k_c \int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \quad (2.2)$$

$$\bar{y} = k_c \int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.3)$$

$$\bar{z} = k_c \int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \quad (2.4)$$

где $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ - кривые сложения цветов в \vec{XYZ} системе измерения цвета, k_c - множитель.

Т.к. кривые $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ обычно задаются относительными значениями ординат, то рассчитанные по ним координаты цвета будут иметь относительный характер [55]. В большинстве случаев, когда основная цель – расчет координат цветности, то можно опустить множитель k_c . Но когда данный процесс представляет абсолютная количественная мера цвета, то уже измеряется его яркость. В этом случае, для расчета абсолютных значений яркости используется соотношение, для которого установлено, что 1 Вт монохроматического потока излучения с длиной волны 555 нм равен 683 лм светового потока. Тогда относительную яркость можно оценить [56], рассчитав:

$$k_c = \frac{100}{\int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \quad (2.5)$$

Отсюда следует, что для источника излучения (в нашем случае – для образцов) цветовая координата всегда будет численно равна 100:

$$\bar{y} = \frac{100}{\int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} * \int_0^{\infty} P_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \quad (2.6)$$

При численном определении координат цвета формулы (2.2-2.4) не используется, т.к. в этом случае ни спектральные характеристики излучения, ни кривые сложения, не будут являться 10 простыми функциями, удобными для интегрирования. Поэтому при практических расчетах интегрирование (2.2-2.4) заменяются суммированием соответствующих произведений для ряда длин волн:

$$\bar{x} = k_c \sum_{i=1}^n P_{\lambda}(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \quad (2.7)$$

$$\bar{y} = k_c \sum_{i=1}^n P_{\lambda}(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \quad (2.8)$$

$$\bar{z} = k_c \sum_{i=1}^n P_\lambda(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda \quad (2.9)$$

Также, формула (2.5) приобретет следующий вид:

$$k_c = \frac{100}{\sum_{i=1}^n P_\lambda(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda} \quad (2.10)$$

Далее для упрощения представления определяемых цветов применяют цветовую диаграмму МКО 1931 г. Для её построения используются координаты цветностей x , y и z – относительные цветовые координаты [57]:

$$x = \frac{\bar{x}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (2.11)$$

$$y = \frac{\bar{y}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (2.12)$$

$$z = \frac{\bar{z}}{\bar{x} + \bar{y} + \bar{z}} \quad (2.13)$$

где \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} – координаты цвета в цветовом пространстве МКО 1931 г.

При этом должно учитываться соотношение координат цветностей:

$$x + y + z = 1 \quad (2.14)$$

Расчет коррелированной цветовой температуры исследуемого образца можно найти из следующей формулы [58]:

$$T = T_{c1} + d_1 * \frac{T_{c2} - T_{c1}}{d_1 - d_2} \quad (2.15)$$

где T_{c1} и T_{c2} – значения цветовых температур излучателя Планка ближайших изотермических линий к точке, которая характеризует исследуемый источник излучения, а d_1 и d_2 – расстояния до указанных изотермических линий.

Значения d_1 и d_2 можно рассчитать по формуле:

$$d_j = \frac{(\dot{v}' - \dot{v}'_{0j}) - t_j * (\dot{u}' - \dot{u}'_{0j})}{\sqrt{1 + t_j^2}} \quad (2.16)$$

где \dot{v}' , \dot{u}' – координаты цвета исследуемого образца в специальном цветовом пространстве $L\dot{v}'\dot{u}'$, которые рассчитываются по формулам:

$$\dot{v}' = \frac{6\bar{y}}{\bar{x}+15\bar{y}+3\bar{z}} \quad (2.17)$$

$$\dot{u}' = \frac{4\bar{x}}{\bar{x}+15\bar{y}+3\bar{z}} \quad (2.18)$$

Рассчитанное по формуле (2.15) значение ЦТ получится в миредах – единицах измерения, обратных градусам Кельвина. Чтобы получить значение КЦТ в градусах Кельвина, необходимо пересчитать получившееся значение по следующей формуле:

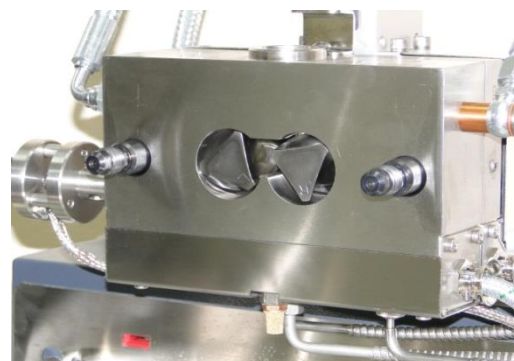
$$T[{}^{\circ}K] = \frac{10^6}{T[{}^{\circ}\mu]} \quad (2.19)$$

2.3 Получение полимерных материалов на основе апконверсионных люминофоров.

Для изготовления полимерной апконверсионной пленки применялись апконверсионный люминофор $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ и гранулы полиэтилена марки ПЭ 273-83. Весь процесс изготовления происходил на базе кафедры механизации переработки сельскохозяйственной продукции Института Механики и Энергетики ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва». Данная смесь помещалась в экструдер Haake Rheomix OS (рис. 2.5) для равномерного смешивания компонентов, после полученную смесь при помощи гидравлического пресса методами горячего формования (рис. 2.6) изготавливали в пленку размерами 20*20 см с толщиной 0.5 мм, готовую к полноценному использованию в качестве визуализатора.



а



б



в

Рис. 2.5 Общий вид лабораторного смесителя HAAKE PolyLab Rheomix 600 OS (а), камеры смешения с роторами (б) и набор роторов (в).

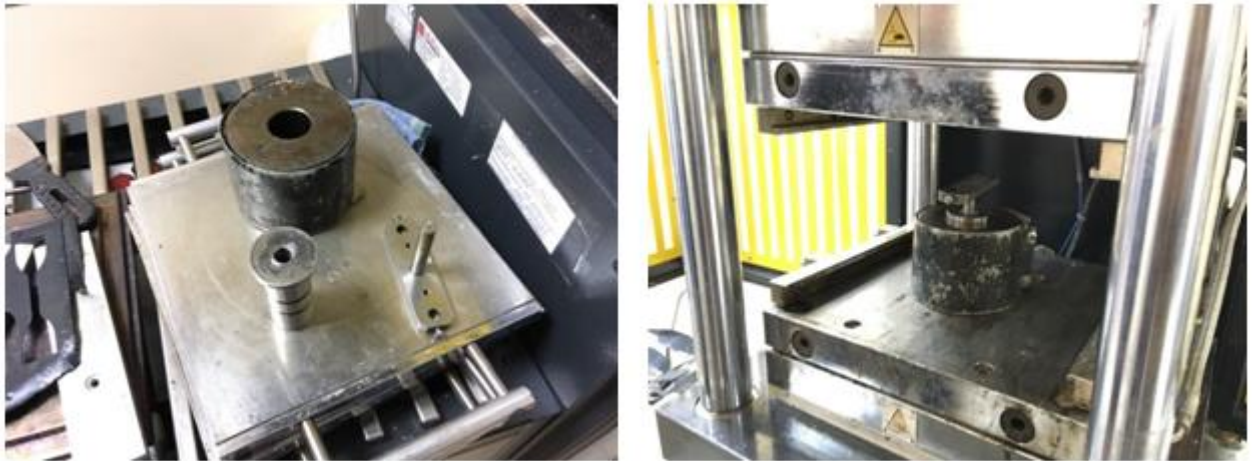


Рис. 2.6 Внешний вид пресс-форм и гидравлический пресс для горячего формования на базе кафедры механизации переработки с.-х. продукции Института Механики и Энергетики ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва».

3. Результаты

3.1 Апконверсионная люминесценция в порошках SrF₂:Ho при возбуждении на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺.

На рисунке 3.1 представлен спектр отражения люминофоров SrF₂:Ho и SrF₂:Ho,Yb в спектральном диапазоне 300 – 2200 нм. На спектре отчетливо видны полосы поглощения, соответствующие переходам ионов Ho³⁺ с основного уровня ⁵I₈ на возбужденные уровни ⁵I₇, ⁵I₆, ⁵I₅, ⁵I₄, ⁵F₅, ⁵S₂ (⁵F₄), ⁵F₃, ⁵G₆, ⁵G₅, ⁵G₄ и ³H₆ и переход ²F_{7/2} → ²F_{5/2} ионов Yb³⁺. Анализируя спектры отражения данных люминофоров, можно предположить, что данный материал способен преобразовывать ИК-излучение в диапазонах 1100-1200 нм и 1850-2150 нм в видимое свечение. Также на рисунке 3.1 штриховая стрелка указывает на возбуждение уровня ⁵I₇ ионов Ho³⁺ при помощи лазера LiYF₄:Tm на длине волны 1910 нм.

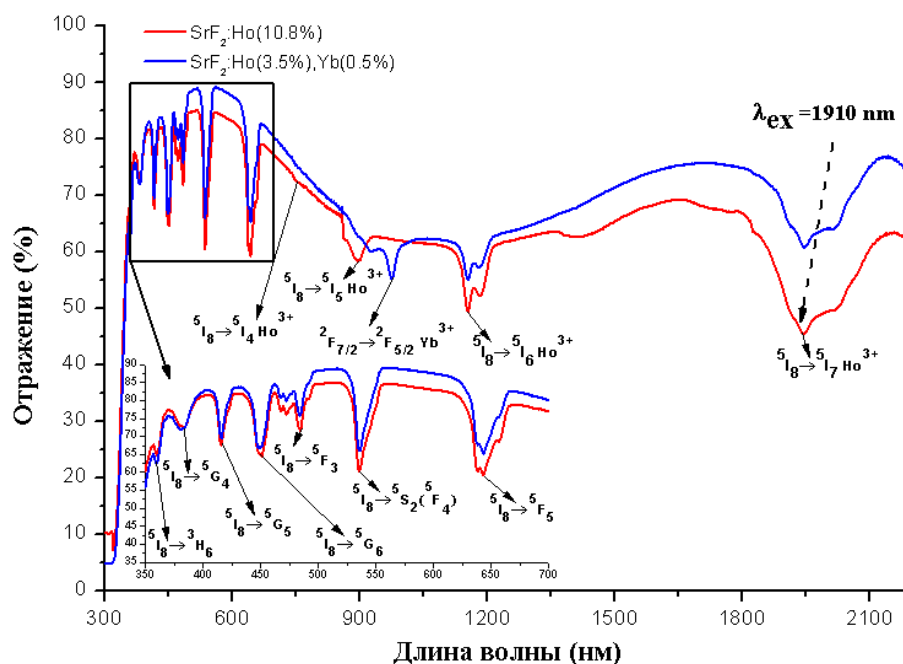


Рис. 3.1 Спектры отражения люминофоров SrF₂:Ho(10.8%) и SrF₂:Ho(3.5%),Yb(1.5%) в спектральном диапазоне 300 – 2200 нм при T=300K.

На рисунке 3.2 показаны спектры апконверсионной люминесценции, обусловленные переходами ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5I_4 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_7$ и ${}^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} для люминофора $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$, зарегистрированные при возбуждения на уровень 5I_7 . Видно, что относительная интенсивность люминесценции, которая соответствует красной области спектра (переход ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+}) значительно выше интенсивности спектральных линий в зеленой и синей областях спектра (переходы ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} , соответственно).

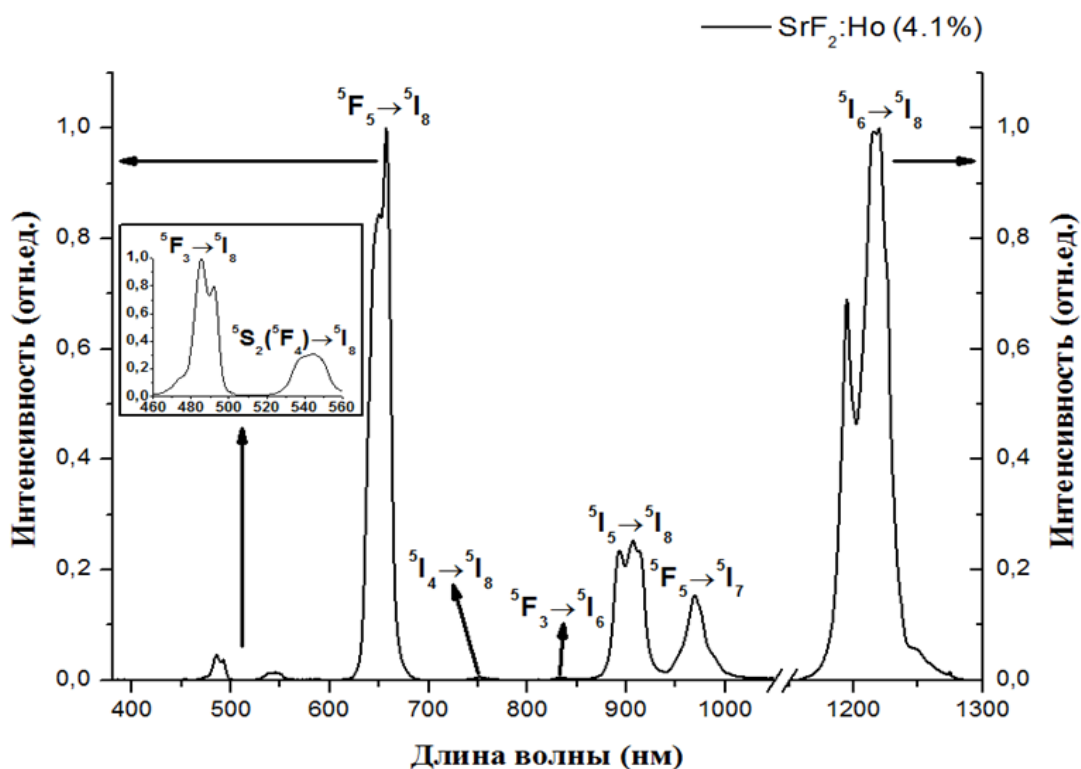


Рис. 3.2 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} для люминофора $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ при $T=300\text{ K}$.

Также были рассчитаны и представлены (рис. 3.3) координаты цветности для концентрационной серии люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ при плотности мощности возбуждения 441.3 Вт/см^2 . Было выявлено, что для всех исследованных составов наблюдается свечение в красной области спектра и что их цветовые температуры находятся в диапазоне $1893\text{ K} - 6306\text{ K}$.

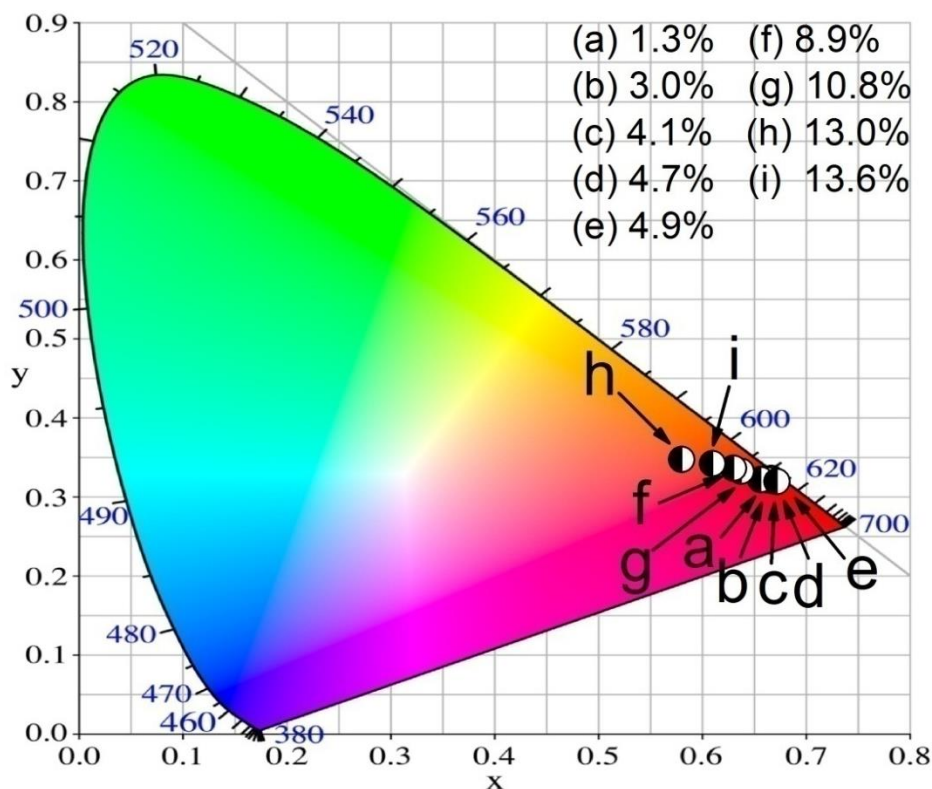


Рис. 3.3 Хроматическая диаграмма апконверсионной люминесценции для люминофоров SrF₂:Ho при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм.

Далее в работе были изучены механизмы, ответственные за возникновение апконверсионной люминесценции ионов Ho³⁺ в люминофорах SrF₂:Ho.

Из литературных данных [59] нам известно, что интенсивность апконверсионной люминесценции I_{uc} связана с плотностью мощности возбуждения P следующей формулой:

$$I \sim P^n \quad (3.1)$$

где n – количество поглощенных фотонов, которые необходимы для заселения верхнего энергетического уровня, с которого наблюдается люминесценция.

Проведя анализ значений n , можно сделать выводы о механизмах, ответственных за апконверсионную люминесценцию в данной серии люминофоров. Для этого, в двойных логарифмических координатах, на

рисунке 3.4 были построены и представлены зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции в красной области спектра (на переходе $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+}) от плотности мощности возбуждения для $\text{SrF}_2:\text{Ho}(1.3\%)$ (а), $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ (б) и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(8.9\%)$ (в). Было получено, что значения n уменьшаются с ростом концентрации ионов Ho^{3+} и составляют 1.9, 1.5 и 1.2 для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}(1.3\%)$, $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(8.9\%)$, соответственно. Это может быть объяснено тем, что при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} уменьшается расстояние между редкоземельными ионами и тем самым увеличивается вероятность процессов межионного взаимодействия, ответственных за загрузку и разгрузку верхних энергетических состояний. На основе полученных данных была представлена диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} с указанием переходов, для которых зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции, возможных процессов передачи энергии и перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ на который осуществлялось возбуждение люминесценции (рис. 3.5).

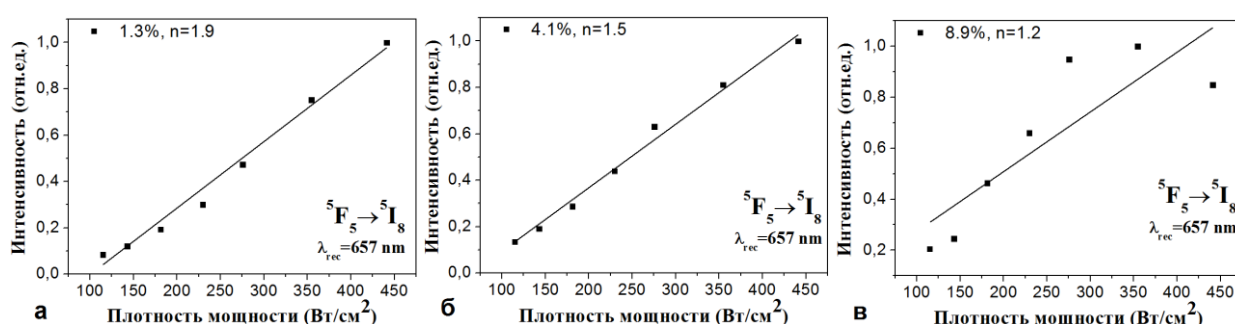


Рис. 3.4 Зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции для перехода $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} от плотности мощности излучения возбуждения лазера на длине волны 1910 нм для порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}(1.3\%)$ (а), $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ (б) и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(8.9\%)$ (в)

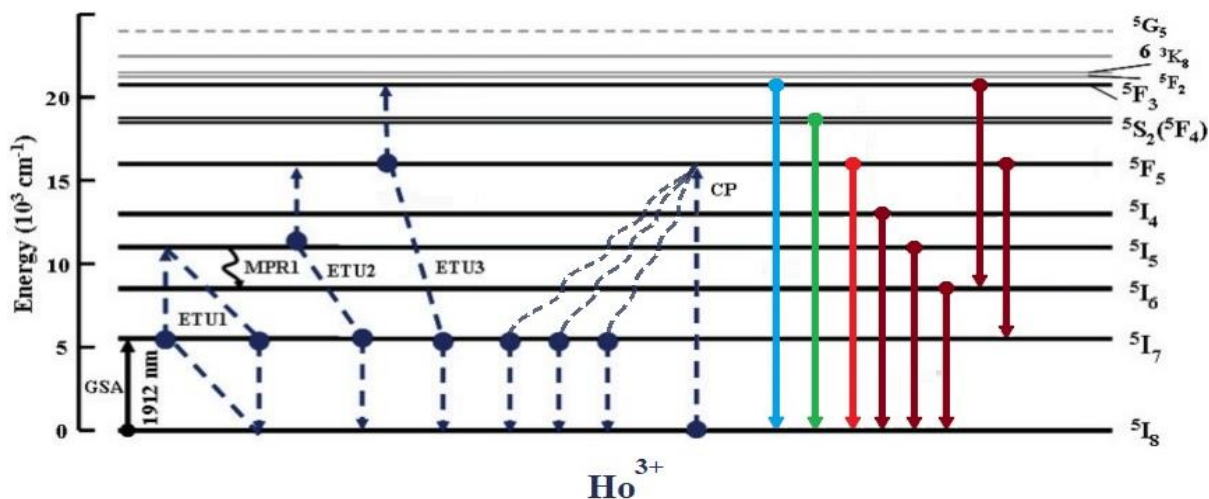


Рис. 3.5 Диаграмма энергетических уровней ионов Ho^{3+} с указанием переходов, для которых зарегистрированы спектры апконверсионной люминесценции, возможных процессов передачи энергии и перехода ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$, на который осуществлялось возбуждение люминесценции.

Наличие интенсивной апконверсионной люминесценции в красном спектральном диапазоне длин волн у люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ при возбуждении двухмикронным лазерным излучением и широкая полоса поглощения (переход ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$), позволяют использовать их в качестве визуализаторов лазерного излучения. В связи с этим важно определить оптимальный состав люминофора.

Далее были исследованы и представлены зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ от концентрации ионов Ho^{3+} в диапазоне длин волн 380 – 1100 нм (рис. 3.6). Как видно из полученных данных, интенсивность люминесценции увеличивается во всем спектральном диапазоне при увеличении концентрации до 4.1 мол.% ионов Ho^{3+} , однако, при дальнейшем увеличении концентрации интенсивность начинает уменьшаться. Также были получены и рассчитаны зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции от плотности мощности возбуждения для люминофора $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ с указанием КЦТ (рис. 3.7). На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что, несмотря на

изменение плотности мощности, у данного образца изменение цветовой температуры незначительно.

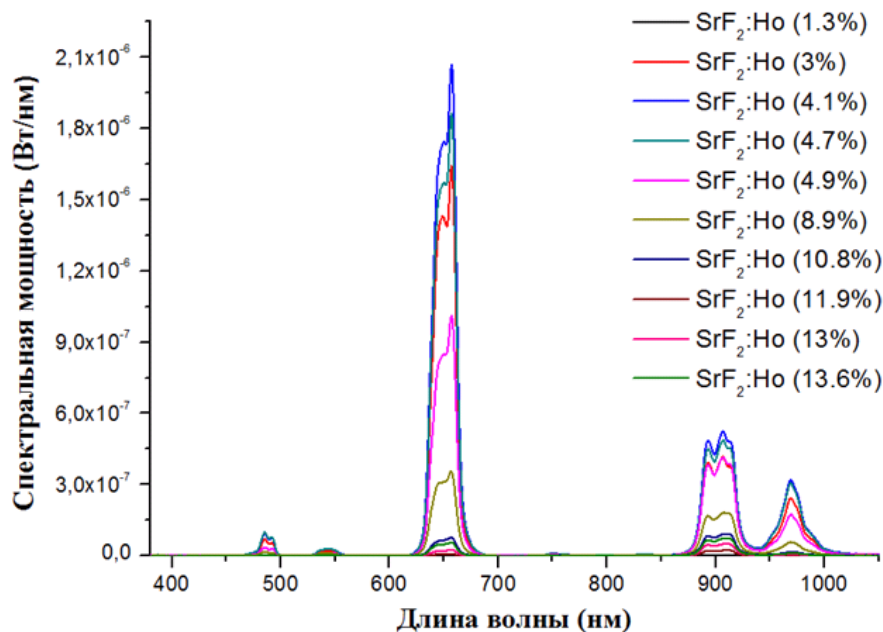


Рис. 3.6 Спектральная мощность апконверсионной люминесценции для люминофоров SrF₂:Ho при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм.

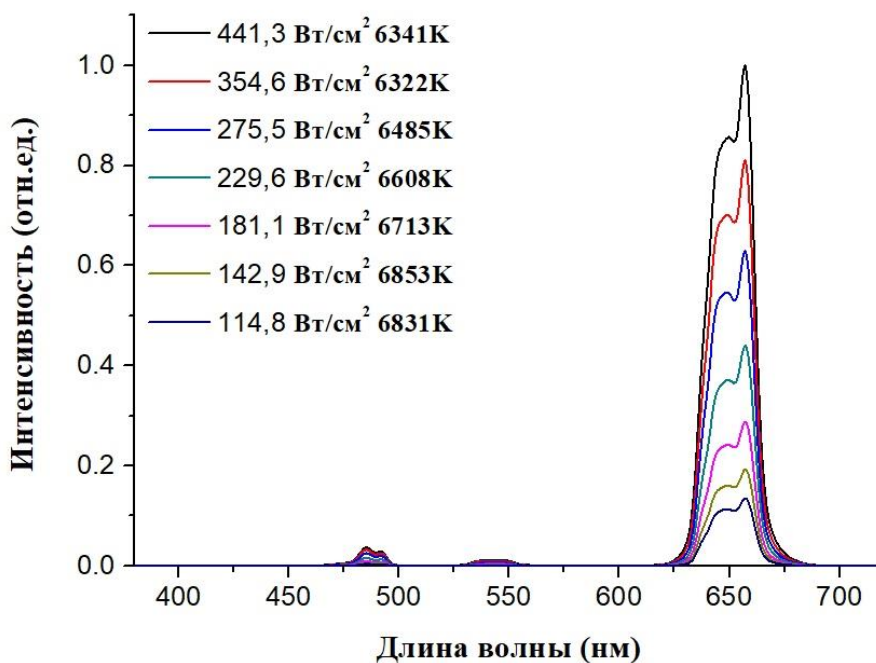


Рис. 3.7 Зависимость апконверсионной люминесценции люминофора SrF₂:Ho(4.1%) от плотности мощности возбуждения.

Таким образом можно сделать вывод, что люминофоры $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ могут быть использованы в качестве визуализаторов лазерного излучения в ИК-области спектра.

3.2 Апконверсионная люминесценция в порошках SrF₂:Yb, Ho при возбуждении на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺.

В предыдущем разделе было показано, что образец SrF₂:Ho(4.1%) характеризуется самой интенсивной люминесценцией в видимой области спектра во всем исследованном концентрационном ряду. Далее, с целью увеличения эффективности преобразования лазерного излучения в диапазоне 2 мкм порошками SrF₂:Ho было проведено исследование влияния солегирования ионами Yb³⁺ люминофоров SrF₂:Ho на их апконверсионную люминесценцию.

При возбуждении на уровень ⁵I₇ ионов Ho³⁺ порошки SrF₂:Ho обладают интенсивной люминесценцией в ИК-области спектра, соответствующей переходу ⁵I₆→⁵I₈ (область 1.1-1.2 мкм). Как известно, данный переход является одним из каналов потерь для апконверсионной люминесценции с уровней, расположенных в видимой спектральной области (⁵F₅, ⁵S₂, ⁵F₃) ионов Ho³⁺. Соответственно, для уменьшения канала потерь и передачи энергии с уровня ⁵I₆ ионов Ho³⁺ на верхние уровни было предложено солегировать порошки SrF₂:Ho ионами Yb³⁺, т.к. они обладают «простой» схемой энергетических уровней с одним возбужденным состоянием ²F_{5/2}, энергия которого близка к энергии уровня ⁵I₆ ионов Ho³⁺ (между ними возможно будет происходить межионное взаимодействие ETU2). Далее, за счет процессов ETU3 и ETU4 будет осуществляться передача энергии на верхние уровни ионов Ho³⁺. Предполагаемая энергетическая диаграмма уровней ионов Ho³⁺ и Yb³⁺ со схемой передачи энергии представлена на рисунке 3.8.

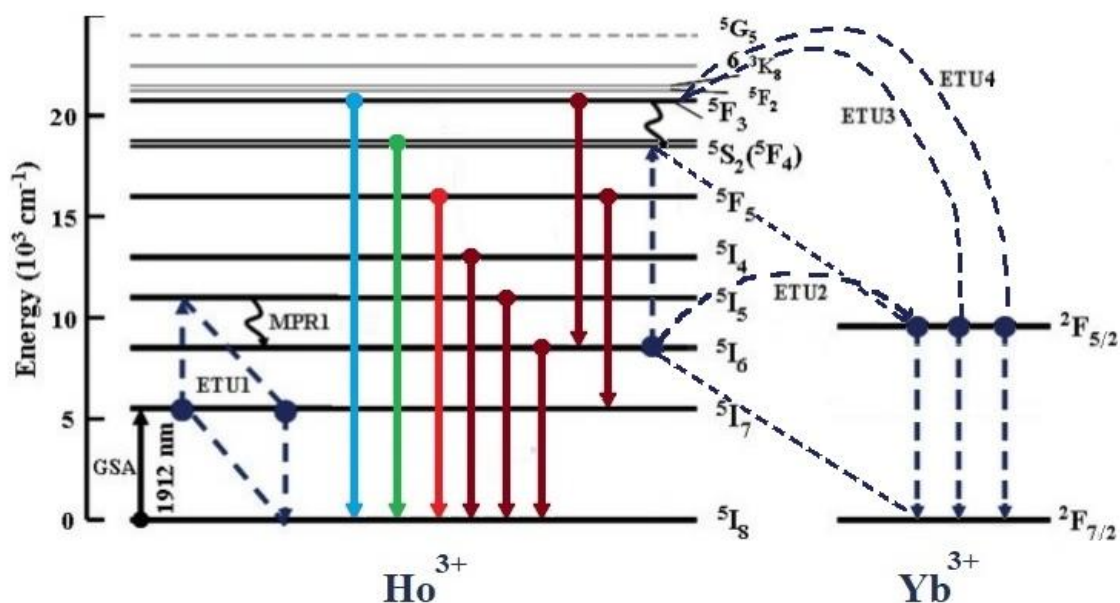


Рис. 3.8 Энергетическая диаграмма ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} с указанием люминесцентных переходов и процессов передачи энергии.

На рисунке 3.9 представлены спектры апконверсионной люминесценции, обусловленные переходами ${}^5\text{F}_3 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{S}_2({}^5\text{F}_4) \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{I}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{I}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ и ${}^5\text{I}_6 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} и ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ ионов Yb^{3+} для люминофора $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%),\text{Yb}(0.5\%)$, зарегистрированные при возбуждения на уровень ${}^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Все исследованные люминофоры $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ также, как и $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, обладают интенсивной апконверсионной люминесценцией в красной области длин волн. Расчет цветовых координат для всех образцов $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ (рис. 3.10) также показал, что их свечение расположено в красной области спектра и коррелированные цветовые температуры находятся в диапазоне 1971 К - 5827 К, соответственно.

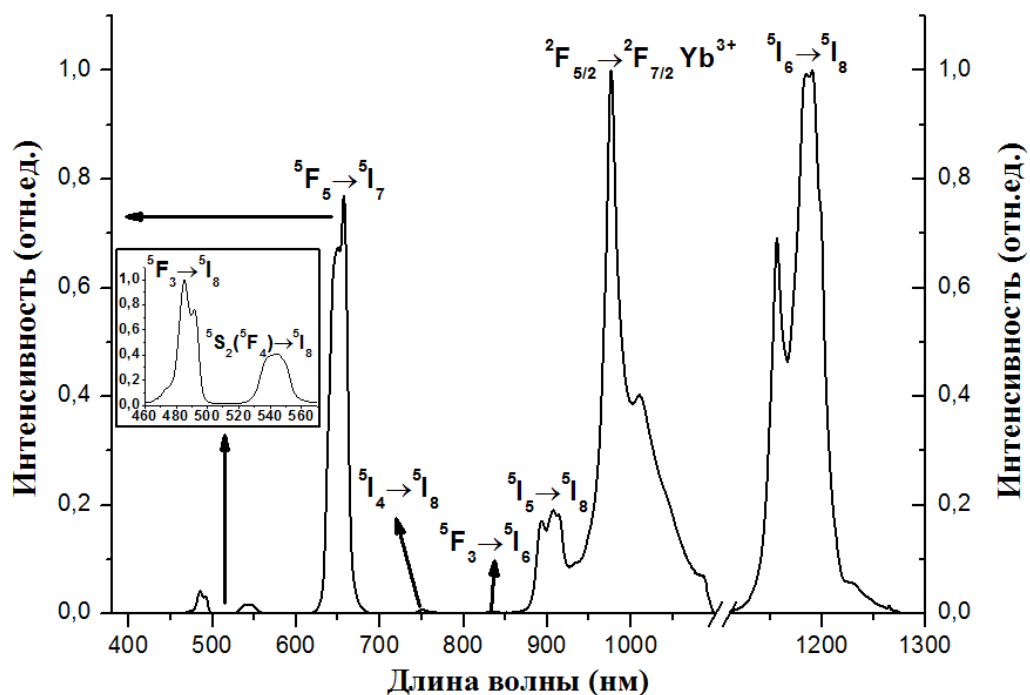


Рис. 3.9 Спектры апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} для люминофора $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%),\text{Yb}(0.5\%)$ при $T=300\text{ K}$.

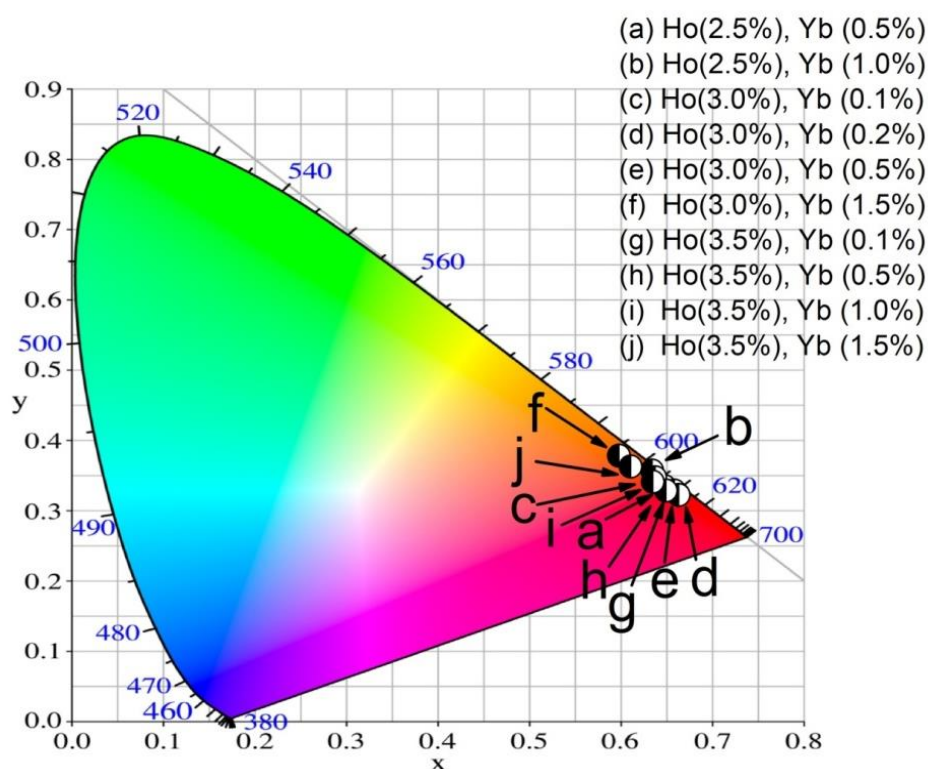


Рис. 3.10 Хроматическая диаграмма апконверсионной люминесценции для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм.

Далее было проведено исследование зависимости интенсивности апконверсионной люминесценции порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}, \text{Yb}$ от концентрации ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} , результаты которого представлены на рисунке 3.11. Наиболее интенсивная люминесценция в видимом спектральном диапазоне длин волн наблюдается для состава $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%), \text{Yb}(0.5\%)$.

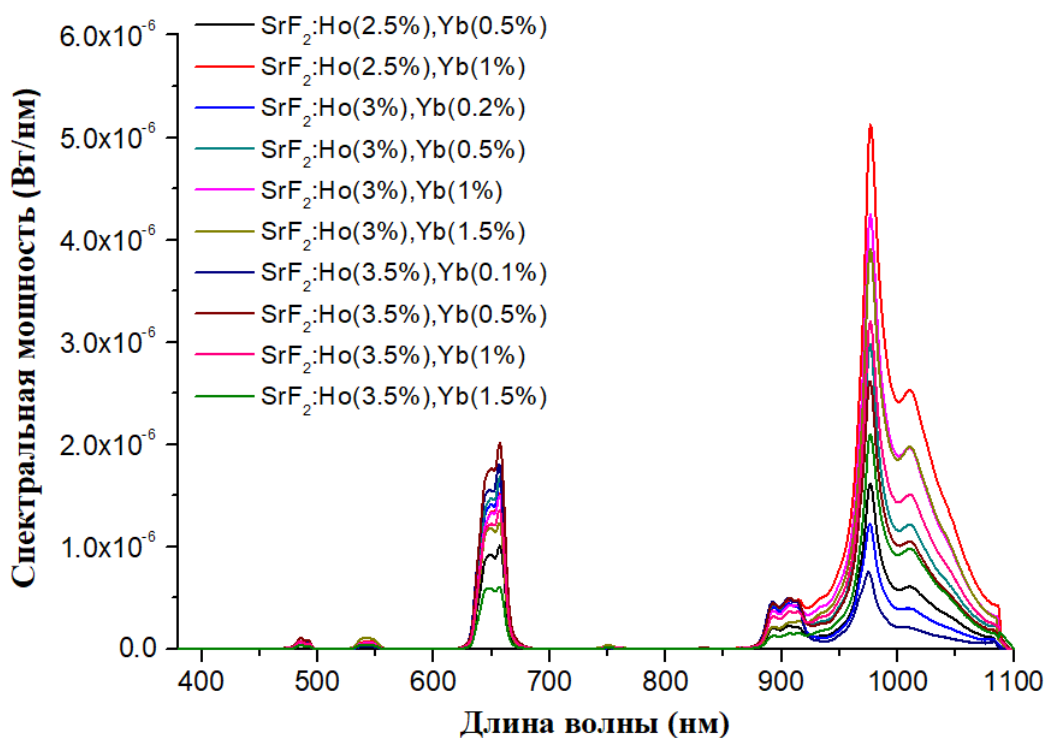


Рис. 3.11 Спектральная мощность апконверсионной люминесценции для люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}, \text{Yb}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм.

На рисунке 3.12 представлены спектры апконверсионной люминесценции для порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%), \text{Yb}(0.5\%)$ в спектральном диапазоне длин волн 380-1100 нм. Анализ данных показывает, что оба порошка обладают близкой по интенсивности апконверсионной люминесценцией в видимом спектральном диапазоне длин волн. Таким образом, солегирование ионами Yb^{3+} порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ не приводит к увеличению интенсивности апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм. Данный факт

может быть объяснен механизмами передачи энергии в порошках SrF₂:Ho и SrF₂:Ho,Yb.

На рисунке 3.13 показана энергетическая диаграмма ионов Ho³⁺ и Yb³⁺. Как видно, уровень ²F_{5/2} ионов Yb³⁺ заселяется за счет взаимодействия ионов Ho³⁺, находящихся на уровне ⁵I₆ и ионов Yb³⁺, находящихся в основном состоянии ²F_{7/2} (процесс ETU4). Однако, если бы вероятность процесса ETU1 была высокой, то и населенность уровня ⁵I₆ ионов Ho³⁺, а, следовательно, и уровня ²F_{5/2} ионов Yb³⁺ были бы также высокими. В результате, влияние солегирования ионами Yb³⁺ на апконверсионную люминесценцию люминофоров SrF₂:Ho было бы более значительным. Но в результате проведенного исследования было выявлено, что этого не происходит. Этот факт можно объяснить большой вероятностью процесса кооперативного взаимодействия (CP) в люминофорах SrF₂:Ho, который непосредственно заселяет уровень ⁵F₅, минуя уровень ⁵I₆.

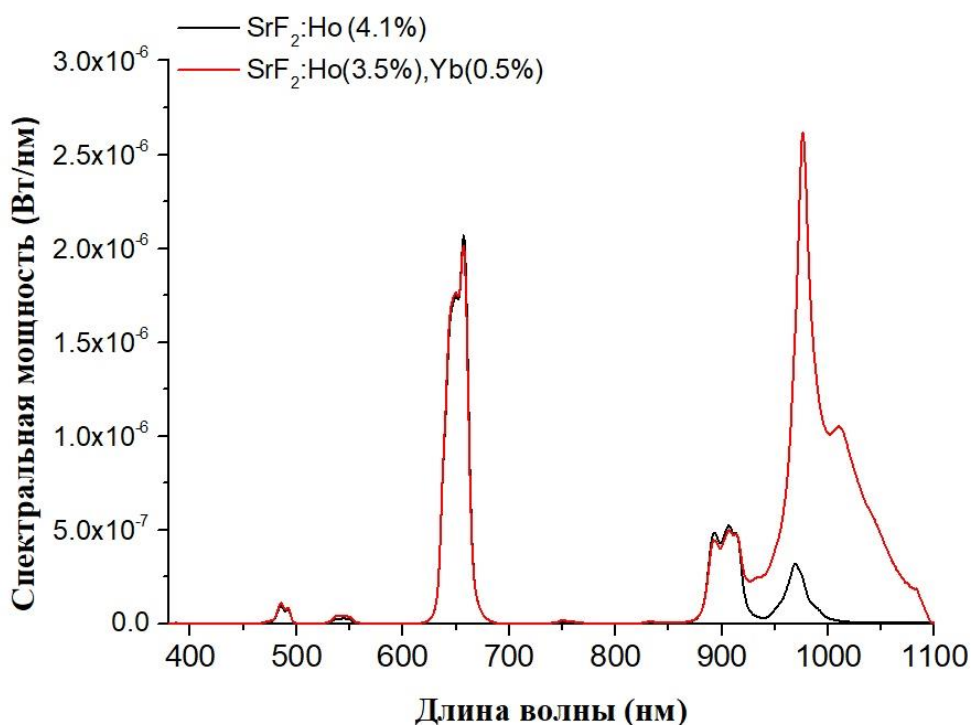


Рис. 3.12 Спектры апконверсионной люминесценции для порошков SrF₂:Ho(4.1%) и SrF₂:Ho(3.5%),Yb(0.5%) в спектральном диапазоне длин волн 380-1100 нм.

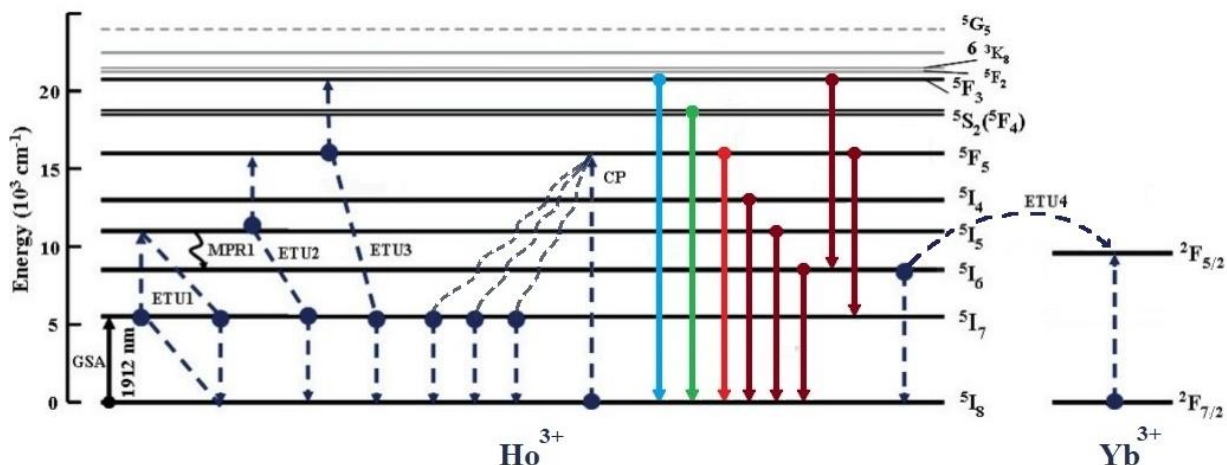


Рис. 3.13 Энергетическая диаграмма ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} с указанием люминесцентных переходов и процессов передачи энергии.

Сравнительный анализ порошков $\text{SrF}_2:\text{Ho}(4.1\%)$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho}(3.5\%),\text{Yb}(0.5\%)$ показал, что солегирование ионами Yb^{3+} в диапазоне концентраций 0.1 - 1.5% не приводит к увеличению интенсивности люминесценции в видимом диапазоне длин волн, как было предположено ранее. Однако солегирование люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ ионами Yb^{3+} позволяет не только эффективно преобразовывать лазерное излучение в области 2 мкм, но и благодаря широкой полосе поглощения ионов Yb^{3+} и их эффективному взаимодействию с ионами Ho^{3+} , преобразовывать излучение в области 1 мкм.

3.3 Апконверсионная люминесценция в порошках SrF₂:Er,Ho при возбуждении на уровни ⁵I₇ ионов Ho³⁺ и ⁴I_{13/2} и ионов Er³⁺.

Для увеличения диапазона поглощения апконверсионных люминофоров в ИК области было выдвинуто предположение, что в качестве визуализатора может использоваться порошок SrF₂, одновременно солегированный ионами Ho³⁺ и Er³⁺.

На рисунке 3.14 представлены спектры отражения ионов Ho³⁺ и Er³⁺ в спектральном диапазоне 300-2150 нм для порошков SrF₂:Er,Ho и SrF₂:Er. Эти спектры соответствуют переходам ионов Er³⁺ (⁴I_{15/2}→⁴I_{13/2}, ⁴I_{15/2}→⁴I_{11/2} и ⁴I_{15/2}→⁴I_{9/2}) и ионов Ho³⁺ (⁵I₈→⁵I₇, ⁵I₈→⁵I₆, ⁵I₈→⁵I₅ и ⁵I₈→⁵I₄). Селегированные порошки ионами Er³⁺ и Ho³⁺ обладают полосами поглощения в диапазонах 800-1000, 1100-1200, 1500-1600 и 1850-2150 нм, что существенно расширяет спектральный диапазон преобразования ИК-излучения данными материалами. Стрелками на рисунке 3.14 указаны длины волн возбуждения на уровни ⁵I₇ и ⁴I_{13/2} в исследуемых порошках.

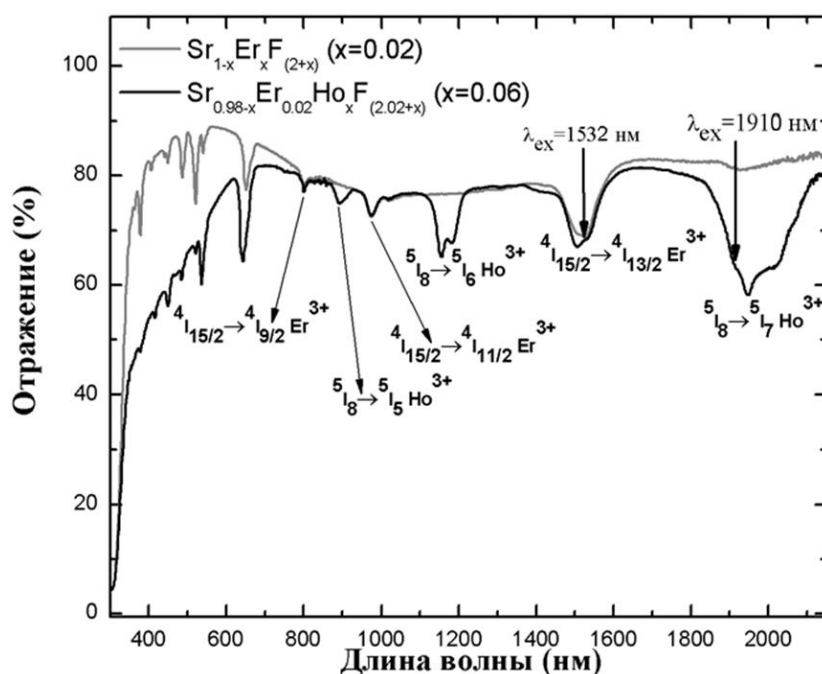


Рис. 3.14 Спектры отражения ионов Ho³⁺ и Er³⁺ в спектральном диапазоне 300-2150 нм для порошков Sr_{0.98-x}Er_{0.02}Ho_xF_{2.02+x} (x=0.06) и Sr_{1-x}Er_xF_{2+x} (x=0.02)

На рисунке 3.15 приведены энергетические диаграммы ионов Er^{3+} и Ho^{3+} для порошка $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$. Переход ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ в ионах Er^{3+} при возбуждении лазерным излучением на длине волны 1532 нм (рисунок 3.15(а)), переход ${}^5\text{I}_8 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ в ионах Ho^{3+} при возбуждении лазерным излучением на длине волны 1910 нм (рисунок 3.15(б)) и возможные люминесцентные переходы при накачке на уровни ${}^4\text{I}_{13/2}$ и ${}^5\text{I}_7$ ионов Er^{3+} и Ho^{3+} обозначены стрелками.

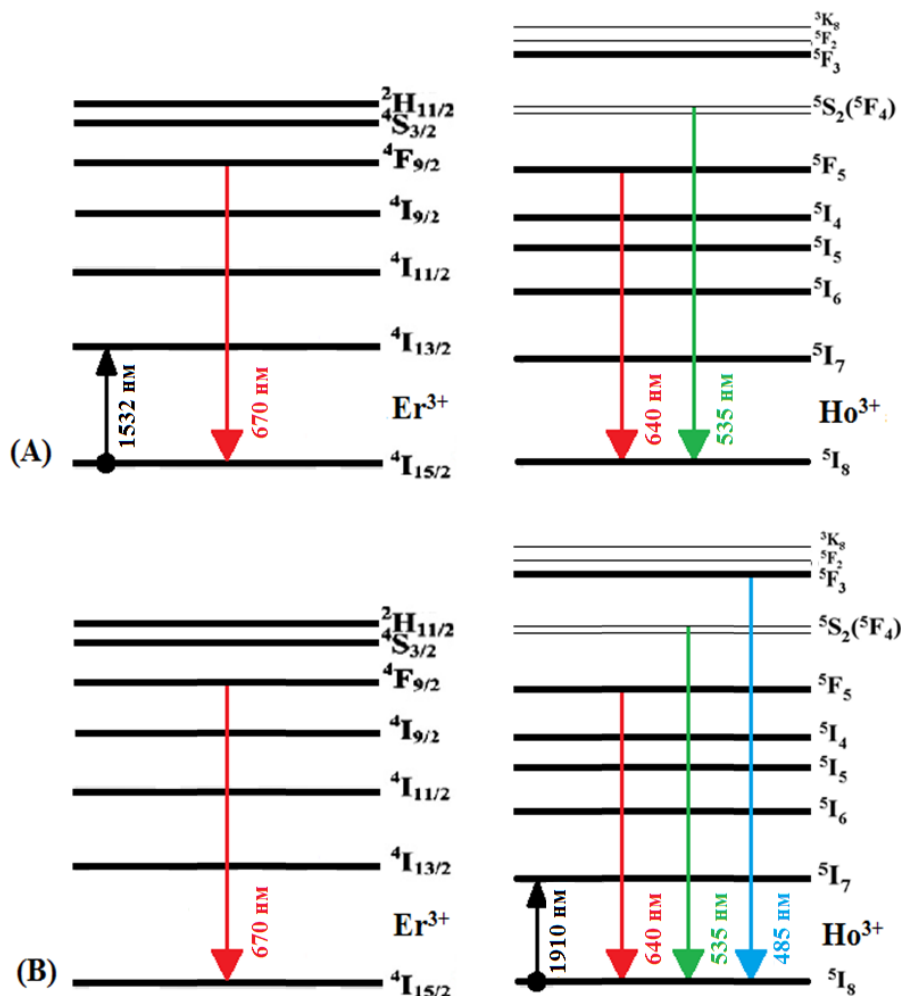


Рис. 3.15 - Схема энергетических уровней Ho^{3+} и Er^{3+} в порошке $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при накачке на 1532 нм (а) и 1910 нм (б)

При возбуждении порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ лазерным излучением с длиной волны 1910 нм и 1532 нм наблюдается свечение в красном диапазоне спектра. На рисунке 3.16(а) представлен спектр апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в порошке $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении на

уровень $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} . На рисунке 3.16(б) представлен спектр апконверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} и Er^{3+} в порошке $SrF_2:Er, Ho$ при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} . Наиболее интенсивная люминесценция находится в красной области спектра, соответствующая длинам волн в диапазоне 620-680 нм.

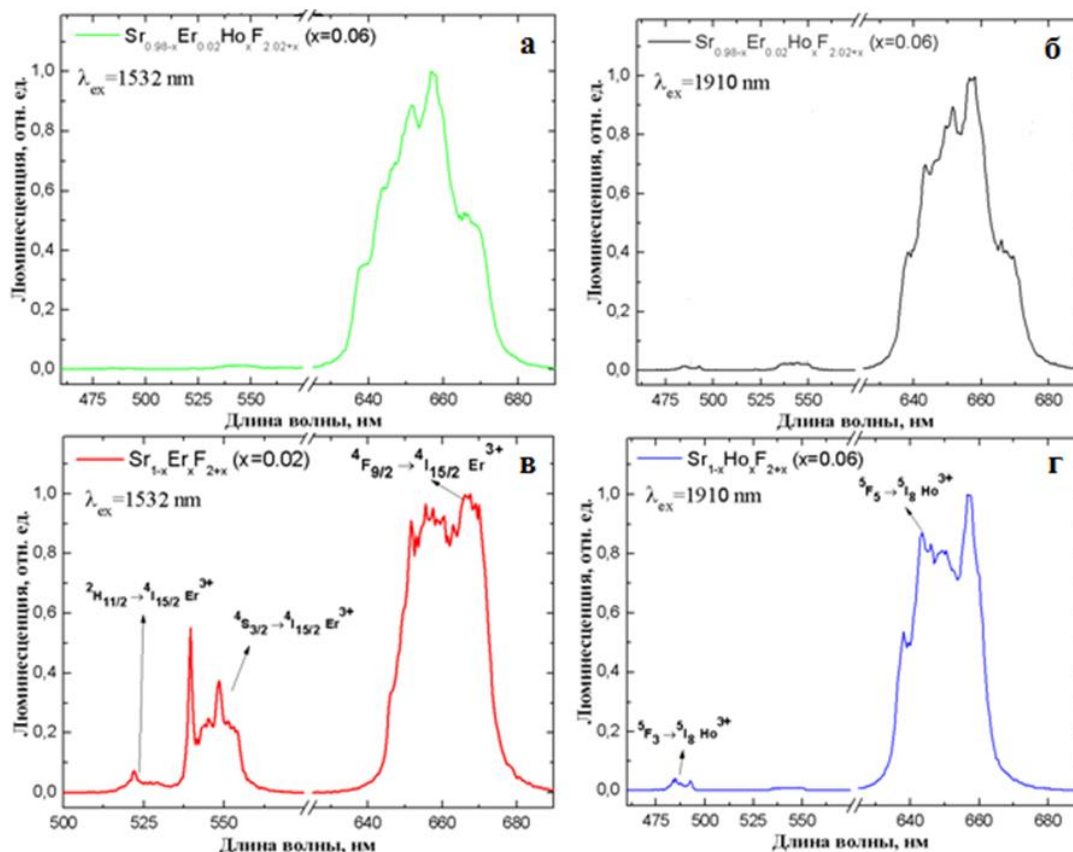


Рис. 3.16 - Спектры апконверсионной люминесценции для порошков $SrF_2:Er, Ho$, $SrF_2:Er$ и $SrF_2:Ho$

Для определения электронных переходов ионов Ho^{3+} и Er^{3+} , ответственных за апконверсионную люминесценцию в порошках $SrF_2:Er, Ho$ представленную на рисунках 3.16(а) и 3.16(б), в работе были зарегистрированы спектры люминесценции в порошке $SrF_2:Er$ при возбуждении на уровень $^4I_{13/2}$ ионов Er^{3+} и спектры люминесценции в порошке $SrF_2:Ho$ при возбуждении на уровень 5I_7 ионов Ho^{3+} (рисунки 3.16(в) и 3.16(г)). Из приведенных спектров можно сделать вывод, что люминесценция порошка $SrF_2:Er, Ho$ при возбуждении лазерным излучением

с длиной волны 1532 нм соответствует переходам ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} (рисунок 3.17(а)). В свою очередь, люминесценция порошка $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1912 нм соответствует переходам ${}^5F_3 \rightarrow {}^5I_8$, ${}^5S_2({}^5F_4) \rightarrow {}^5I_8$ и ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ ионов Ho^{3+} и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ионов Er^{3+} (рисунок 3.17(б)).

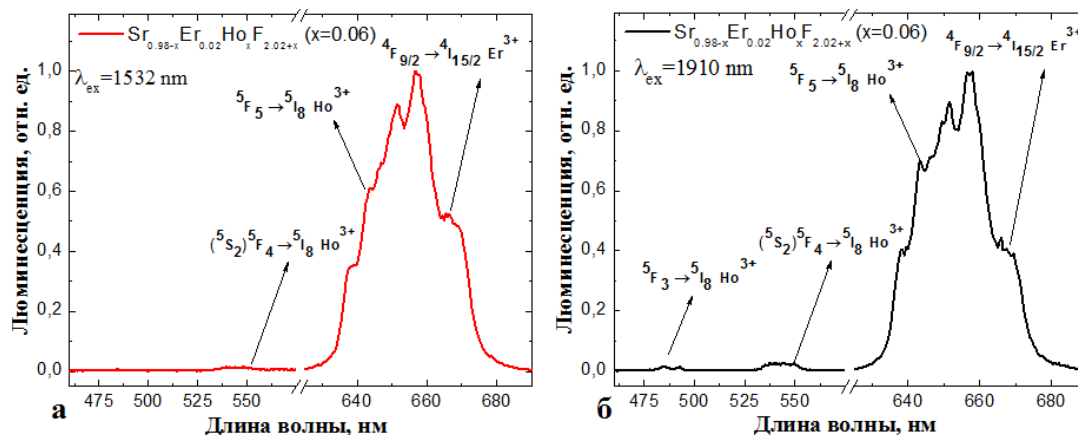


Рис. 3.17 Спектры апконверсионной люминесценции для порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$.

Для определения оптимальной концентрации легирующей примеси были произведены измерения спектральной плотности мощности люминесценции порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении на уровень ионов Ho^{3+} (5I_7) и уровень ионов Er^{3+} (${}^4I_{13/2}$) в красном спектральном диапазоне. На рисунке 3.18 показана спектральная плотность мощности порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ с разной концентрацией ионов Ho^{3+} при возбуждении на уровень 5I_7 (возбуждение лазером $\text{LiYF}_4:\text{Tm}$ на длине волны 1910 нм).

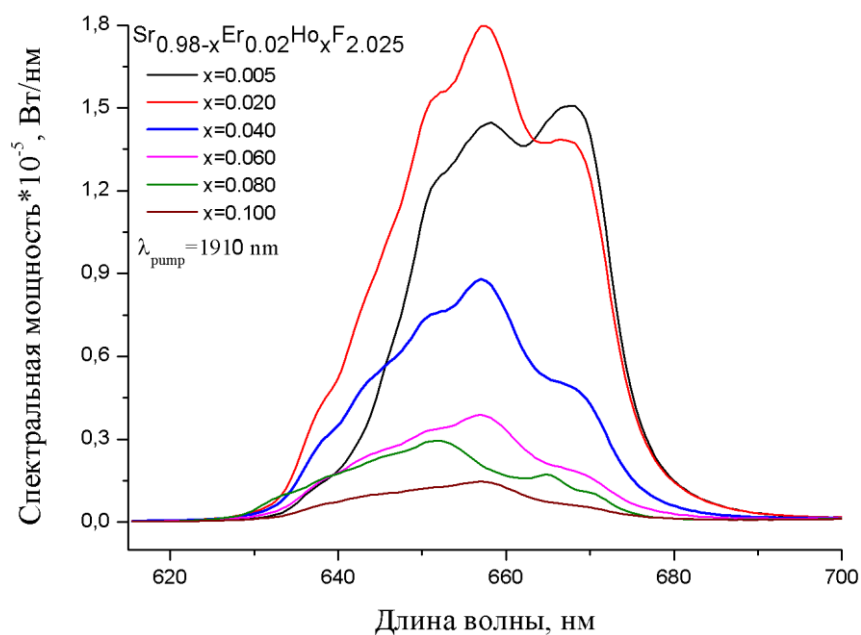


Рис. 3.18 Спектральная плотность мощности люминесценции порошков $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_x\text{F}_{2.02+x}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны накачки 1910 нм.

Анализируя полученные спектры, можно сделать вывод, что спектральная мощность люминесценции порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ увеличивается при увеличении концентрации ионов Ho^{3+} до 2 мол.%. При дальнейшем увеличении концентрации ионов Ho^{3+} интенсивность люминесценции резко уменьшается. Возможно это связано с концентрационным тушением люминесценции.

На рисунке 3.19 представлена спектральная плотность мощность люминесценции порошков $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} (возбуждение волоконным лазером Er-6.0 на длине волны 1532 нм). Максимум люминесценции соответствует наименьшей концентрации ионов Ho^{3+} - 0.5 мол.%.

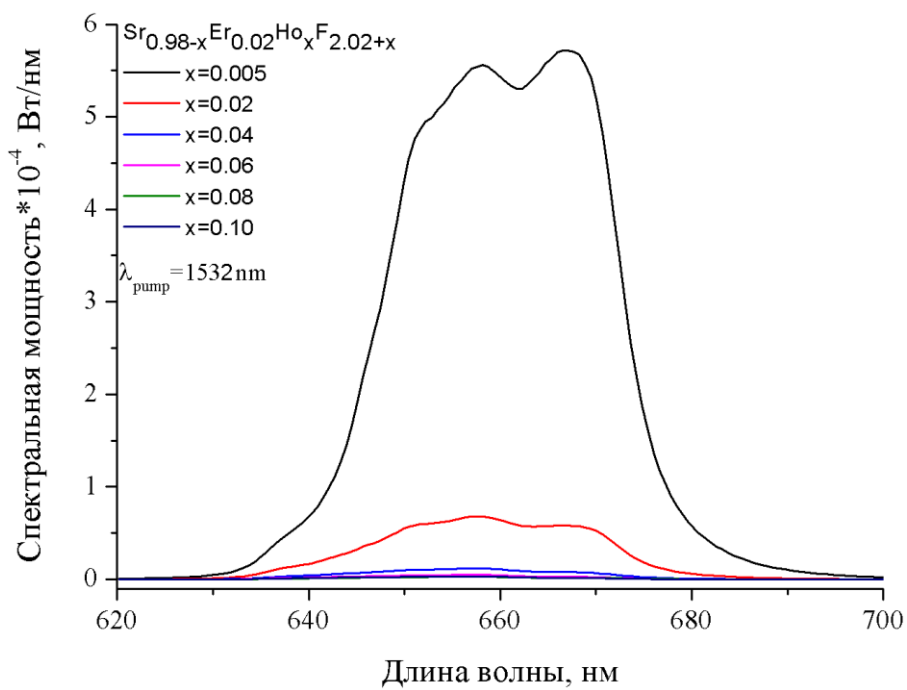


Рис. 3.19 Спектральная плотность мощности люминесценции порошков $\text{Sr}_{0.98-x}\text{Er}_{0.02}\text{Ho}_x\text{F}_{2.02+x}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны накачки 1532 нм.

3.4 Применение фторидных апконверсионных люминофоров в качестве визуализаторов лазерного излучения.

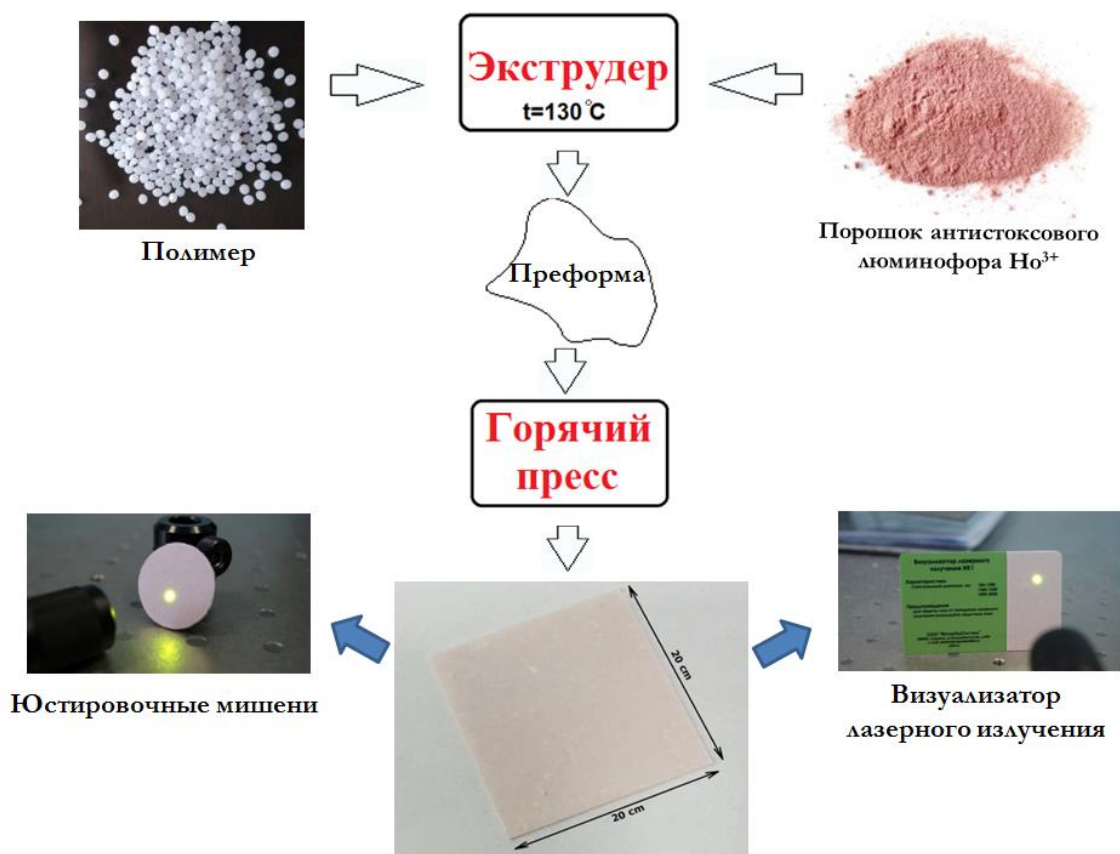
Как уже было замечено в работах [16,17], апконверсионные фторидные порошки со структурой флюорита, легированные редкоземельными ионами, являются потенциальными кандидатами для использования их в качестве визуализаторов лазерного ИК-излучения.

На основе апконверсионных люминофоров, результаты исследования которых приведены ранее в данной главе, благодаря совместной работе сотрудников лаборатории оптической спектроскопии лазерных материалов Института Физики и Химии и кафедры механизации переработки сельскохозяйственной продукции Института Механики и Энергетики ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва» была разработана методика изготовления полимерной пленки, которая может быть использована в качестве визуализатора.

Кратко методику и особенности изготовления данного материала можно описать следующим образом:

1. Для изготовления данного полимера используются апконверсионный люминофор и гранулированный полиэтилен.
2. Данная смесь помещается в экструдер для равномерного смешивания компонентов, нагрева и последующего получения однородной массы (процесс экструзии).
3. Далее из полученной смеси при помощи горячего формования изготавливается пленка, готовая к полноценному использованию в качестве визуализатора.

Абстрактная схема всех процессов представлена на рисунке 3.20.



Апконверсионная люминесцентная пленка

Рис. 3.20 Схема процессов получения полимерной апконверсионной пленки.

Далее более подробно разберем процессы экструзии и горячего формования:

1. Экструзия представляет собой непрерывный технологический процесс, заключающийся в продавливании материала, обладающего высокой вязкостью в жидком состоянии (в нашем случае – смесь полиэтилена и порошка люминофора), через формующий инструмент (экструзионную головку) с целью получения изделия нужной формы.

Общая технология экструзии всегда одна и та же, но некоторые факторы изменяются в зависимости от используемого материала, а также от формы или толщины, которую необходимо получить.

Смешение компонентов производили в лабораторном смесителе НААКЕ PolyLab Rheomix 600 OS с роторами Roller при температуре 150 °С. Операция смешения проходила в два этапа. I этап – плавление полимера (30 об/мин, 5 мин.); II этап – ввод наполнителя (50 об/мин, 10 мин.); III этап –

компаундирование с ростом температуры расплава и крутящего момента (50 об/мин, до достижения постоянных значений последних). Полученная смесь выгружалась в лоток и охлаждалась до комнатной температуры.

На рисунке 3.21 представлены графики изменения крутящего момента на роторах и температуры композиции в течение времени смешения. Величина крутящего момента в стационарном периоде характеризует относительную величину вязкости композиции в течение времени смешения.

Согласно графикам, процесс компаундирования включает следующие периоды по времени: 0-1 – загрузка полиэтилена в смесительную камеру; 1-2 – плавление и пластикация термопласта со снижением крутящего момента до постоянного значения 2-3, соответствующего относительной вязкости расплава; 3-4 – изменение частоты вращения роторов с 30 до 50 об/мин и ввод наполнителя с протеканием процессов диспергирования наполнителя и значительным ростом температуры и крутящего момента; 4-5 – протекание процессов простого смешения с распределением наполнителя в массиве термопласта и достижением однородной концентрации (т. 5).

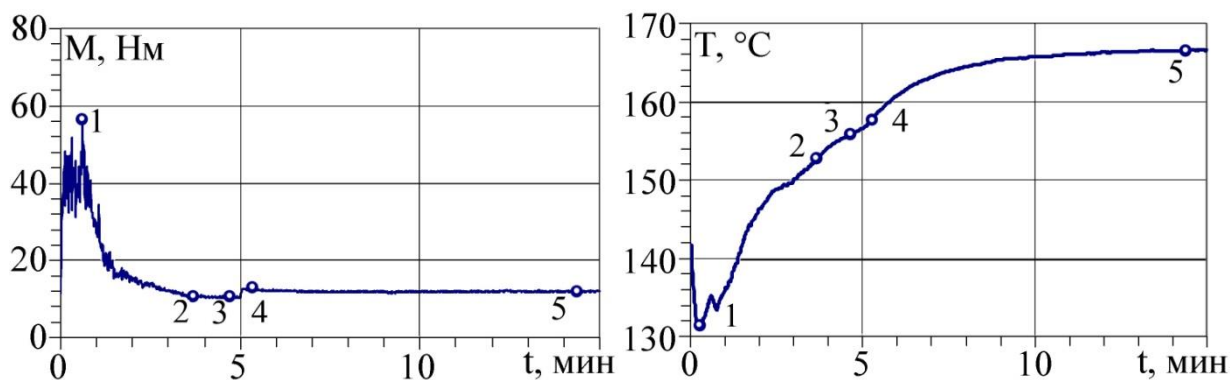


Рис. 3.21 Изменение крутящего момента и температуры $T(t)$ композиции в течение времени смешения: гранулят ПЭ 273-83 + наполнитель.

2. Горячее формование осуществляется преимущественно на гидравлических прессах. Оно производится в пресс-формах, изготовляемых из жаропрочных сплавов (для низких температур прессования – до 1000°C), либо из графита для высокотемпературного прессования. Горячее

формование применяется только в ряде специальных случаев: при производстве твердых и жаропрочных материалов, алмазно-металлических сплавов и крупных изделий весом до 500 кг. Кроме того, оно применяется при производстве тонких пластин, дисков и других деталей, которые коробятся при спекании и поэтому изготовление их холодным формованием затруднительно.

После охлаждения смеси до комнатной температуры методом горячего прессования на прессе Gibitre при температуре 150 °С и усилии прессы 100 кН изготавливались пластины размером 200*200*0.5 мм.

Спектрально-люминесцентные исследования полученного материала представлены на рисунке 3.22. Как можно увидеть, полученный полимер обладает широкими полосами поглощения в диапазонах 1100-1200 нм и 1850-2150 нм длин волн (рис.3.22 (а)) и интенсивной апконверсионной люминесценцией в красном диапазоне спектра при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм (рис.3.22 (б)), что позволяет эффективно применять его для визуализации. Также основные спектральные характеристики полученной полимерной апконверсионной пленки представлены в таблице 3.1.

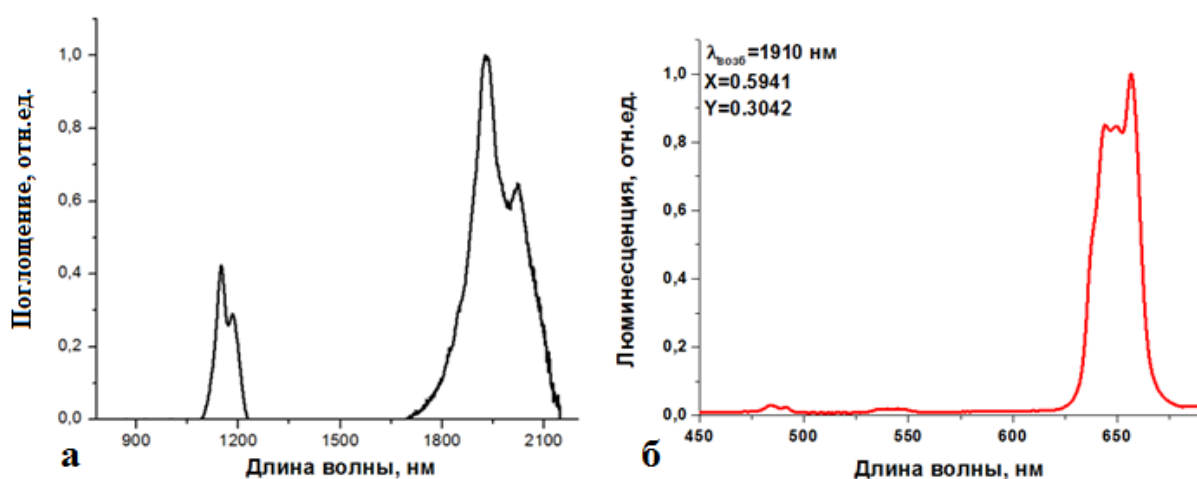


Рис. 3.22 Спектры поглощения (а) и апконверсионной люминесценции при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1910 нм (б) полученного полимера.

Таблица 3.1 – Основные спектральные характеристики полученной полимерной апконверсионной пленки.

Спектральные характеристики	
Спектральный диапазон, нм	750-1200 1880-2100
Чувствительность, Вт/см ²	3
Порог разрушения, кВт/см ²	3
CIE	x= 0.5941 y= 0.3042

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовалась апконверсионная люминесценция видимого диапазона спектра в люминофорах $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Er},\text{Ho}$ и разработана методика создания визуализаторов лазерного излучения на их основе при возбуждении на уровень $^4\text{I}_{13/2}$ ионов Er^{3+} и на уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} . Была изучена зависимость интенсивности апконверсионной люминесценции от концентрации редкоземельных ионов.

В работе получены следующие основные результаты и выводы:

1) Люминофоры $\text{SrF}_2:\text{Ho}$, $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Er}$ обладают интенсивной апконверсионной люминесценцией в видимом спектральном диапазоне длин волн при возбуждении лазерным излучением в области 2 мкм, что позволяет их использовать в качестве визуализаторов лазерного излучения.

2) Процессы межионного взаимодействия ответственны за возникновения апконверсионной люминесценции в порошках $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ и $\text{SrF}_2:\text{Ho},\text{Yb}$ при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1912 нм на энергетический уровень $^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} .

3) Солегирирование люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ ионами Yb^{3+} не приводит к увеличению интенсивности апконверсионной люминесценции в видимом спектральном диапазоне длин волн при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 1912 нм.

4) Солегирирование люминофоров $\text{SrF}_2:\text{Ho}$ ионами Er^{3+} позволяет увеличить спектральную область (1450-1650 нм и 1880-2090 нм) преобразования ИК лазерного излучения в люминесценцию видимого диапазона длин волн.

5) Разработана методика получения апконверсионной полимерной пленки методами экструзии и горячего прессования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bloembergen N., Solid state infrared quantum counters, Phys. Rev. Letters 2(3), 84 (1959)
2. Овсянкин В.В. О механизме суммирования электронных возбуждений в активированных кристаллах / В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов // Письма в ЖЭТФ. - 1966 - Т. 3. - С. 494-497.
3. Auzel F., Comterguantique par transfertd'energie entre deux ions de terresraresdansun tungstate mixteetdansunferre, C.R. Acad. Se. Paris B. 262, 1016 (1966)
4. Auzel F., Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, Chem. Rev. 104(1), 139 (2004)
5. Bullock S.R., Reddy B.R., Venkateswarlu P., Site-selective energy upconversion in $\text{CaF}_2:\text{Ho}^{3+}$, J. Opt. Soc. Am. B. 14, 553 (1997)
6. Pollnau M., Gamelin D. R., Luthi S. R., Gudel H. U., Hehlen M. P., Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems, Phys. Rev. B. 61, 3337 (2000)
7. Goldschmidt J.C., Fischer S., Upconversion for Photovoltaics – a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement, Advanced Optical Materials 3(11), 1487 (2015)
8. <http://www.thorlabs.de>
9. <http://www.polironik.ru>
10. <http://www.scitc.ru>.
11. <http://www.roithner-laser.com>
12. <http://www.newport.com>
13. Kazanskii S. A., Ryskin A. I., Nikiforov A. E., Zaharov A. Yu., Ougrumov M. Yu., Shakurov G. S., EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites, Phys.Rev.B. 72, 014127 (2005)
14. Greis O., Haschke J. M., Rare earth fluorides, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth 5(55), 387 (1985)

15. Fedorov P. P., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Osiko V. V., Nanofluorides, *J. Fluorine Chem.* 132, 1012 (2011)
16. Lyapin A. A., Ryabochkina P. A., Ushakov S. N., Fedorov P. P., Visualiser of two-micron laser radiation based on Ho:CaF₂ crystals, *Quantum Electronics* 44, 602 (2014)
17. Lyapin A. A., Ryabochkina P. A., Chabushkin A. N., Ushakov S. N., Fedorov P. P., Investigation of the mechanisms of upconversion luminescence in Ho³⁺ doped CaF₂ crystals and ceramics upon excitation of ⁵I₇ level, *Journal of Luminescence* 167, 120 (2015)
18. Щеулин А.С. Голографические среды на основе кристаллов со структурой флюорита с центрами окраски / А.С. Щеулин, А.Е. Ангервакс, А.И. Рыскин - СПб: СПбГУ ИТМО. - 2009.
19. <http://www.geologycafe.com>
20. <https://www.pandia.ru>
21. Козловский Е. А. Горная энциклопедия / Е.А. Козловский - М.: Советская энциклопедия, 1984.
22. Миловский А. В. Минералогия / А. В. Миловский, О.В.Кононов – М. :Изд-во МГУ, 1982.
23. Булах А. Г. Минералогия с основами кристаллографии / А. Г. Булаг - М. : Недра, 1989.
24. Ландау Л. Д. Теоретическая физика, том 5: Статистическая физика. Часть 1 / Л. Д. Ландау, Е. М.Лифшиц - М. :Физматлит, 2002.
25. Савельев И. В. Курс общей физики, том 3: Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц. / И. В. Савельев - М. : Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987.
26. Кудин В. И. Электрические свойства металлов и полупроводников / В.И. Кудин, В.А. Мартинович - Минск: БНТУ, 2008.
27. Маделунг О. Теория твердого тела / О. Маделунг – М.:Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980.

28. Zeng F., Ren G., Qiu X., Yang Q., Chen J., The effect of PbF₂ content on the microstructure and upconversion luminescence of Er³⁺-doped SiO₂–PbF₂–PbO glass ceramics, *J. Non-Cryst. Sol.* 354, 3428 (2008)
29. Richman I., Longitudinal Optical Phonons in CaF₂, SrF₂, and BaF₂, *J. Chem. Phys.* 41(9) , 2836 (1964)
30. Прохоров А. М. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами; Проблемы современной кристаллографии. Сборник статей памяти академика А.В. Шубникова. / А. М. Прохоров, В. В. Осико - М.: Наука, 1975.
31. Казанский С. А. Кластеры ионов III группы в активированных кристаллах типа флюорита / С. А. Казанский, А. И. Рыскин // ФТТ. - 2002. - Т. 44(8). - С. 1356-1366.
32. F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chemical Reviews* 104(1), 139 (2004)
33. Savikin A. P., Perunin I. Yu., Kurashkin S. V., Budruev A. V., Grishin I. A., Anti-Stokes Luminescence in LiYF₄:Ho³⁺, Yb³⁺ Ceramics Excited at 1.93 μm, *Optics and Spectroscopy* 124(3), 307 (2018)
34. Savikin A. P., Perunin I. Yu., Kurashkin S. V., Budruev A. V., Grishin I. A., Study of Anti-Stokes Luminescence of ZBLAN:Ho³⁺ Ceramics Excited at 1908 nm, *Optics and Spectroscopy* 125(4), 487 (2018)
35. Savikin A. P., Egorov A. S., Budruev A. V., Perunin I. Yu., Krasheninnikova O. V., Grishin I. A., Spectral Properties and Anti-Stokes Luminescence of TeO₂–BaF₂:Ho³⁺, Ho³⁺/Yb³⁺ Ceramics and Glass Excited by 1.9-μm Radiation of a Tm:LiYF₄ Laser, *Technical Physics Letters* 43(7), 652 (2017)
36. Guhur A., Jackson S. D., Efficient holmium-doped fluoride fiber laser emitting 2.1 μm and blue upconversion fluorescence upon excitation at 2 μm, *Optics Express* 18(19), 20164 (2010)
37. Ivanova S., Pelle F., Tkachuk A., Joubert M.-F., Guyot Y., Gapontzev V.P., Upconversion luminescence dynamics of Er-doped fluoride crystals for optical converters, *Journal of Luminescence* 128, 914 (2008)

38. Jouart J. P., Mary G., Upconversion in Er^{3+} -doped fluorite-type crystals pumped by 1.5 μm tunable diode laser, *Journal of Luminescence* 46, 39 (1990)
39. Pollack S. A., Chang D. B., Shih I-Fu, Tzeng R., Upconversion use for viewing and recording infrared images, *Applied Optics* 26(20), 4400 (1987)
40. Lyapin A. A., Ryabochkina P. A., Gushchin S. V., Kuznetsov S. V., Chernov M. V., Proydakova V. Yu., Voronov V. V., Fedorov P. P., Upconversion Luminescence of Fluoride Phosphors $\text{SrF}_2:\text{Er}, \text{Yb}$ under Laser Excitation at 1.5 μm , *Optics and Spectroscopy* 125(4), 537 (2018)
41. Lyapin A. A., Gushchin S. V., Kuznetsov S. V., Ryabochkina P. A., Ermakov A. S., Proydakova V. Yu., Voronov V. V., Fedorov P. P., Artemov S. A., Yaprlyntsev A. D., Ivanov V.K., Infrared-to-visible upconversion luminescence in $\text{SrF}_2:\text{Er}$ powders upon excitation of the $^4\text{I}_{13/2}$ level, *Optical Materials Express* 8(7), 1863 (2018)
42. Пикин С. А. Жидкие кристаллы / С. А. Пикин, Л. М. Блинов - М.: Наука, Гл. ред. физ.-мат. лит. - 1982.
43. Де Жен П. Физика жидких кристаллов / П. Де Жен - М.: Мир, 1977.
44. Парфианович И. А. Люминесценция кристаллических веществ: Учеб. пособие / И. А. Парфианович, В.Н. Саломатов - Иркутск: [б. и.], 1975.
45. Шалаев А. А. Взаимодействие дефектов и фотостимулированная люминесценция во фторидах бария: дис. ... канд. физ.-мат. наук, Сибирское отдел. РАН, Ин-т геохим. им. А. П. Виноградова – Иркутск, 2003.
46. Bloembergen N. Solid State Infrared Quantum Counters, *Phys. Rev. Letters* 2(3), 84 (1959)
47. Auzel F. Compteur quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans un tungstate mixte et dans un verre / F. Auzel // C. R. Acad. Se. Paris B. 262, 1016 (1966)

48. Auzel F. Compteur quantique par transfert d'énergie de Yb^{3+} à Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germinate, C. R. Acad. Se. Paris B. 262, 819 (1966)

49. Rozhnova Yu .A., Kuznetsov S. V., Luginina A. A., Voronov V. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Ermakov R. P., Usachev V. A., Kononenko N. E., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Fedorov P. P., New $\text{Sr}_{1-x-z}\text{R}_x(\text{NH}_4)_z\text{F}_{2+x-z}$ (R = Yb, Er) solid solution as precursor for high efficiency up-conversion luminophor and optical ceramics on the base of strontium fluoride, Mat. Chem. Phys. 172, 150 (2016)

50. Рожнова Ю. А. Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида стронция, легированного Ho^{3+} и Er^{3+} , для визуализаторов двухмикронного излучения / Ю. А. Рожнова, С. В. Кузнецов, В. В. Воронов, П. П. Федоров // Конденсированные среды и межфазные границы. - 2016 - Т. 18(3). - С. 408-413.

51. Федоров П. П. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов / П. П. Федоров, С. В. Кузнецов, М. Н. Маякова, В. В. Воронов, Р. П. Ермаков, А. Е. Баранчиков, В. В. Осико // Журнал неорганической химии. - 2011 - Т. 56(10) - С. 1604-1610.

52. Mayakova M. N., Luginina A. A., Kuznetsov S. V., Voronov V. V., Ermakov R. P., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Karban O. V., Fedorov P. P., Synthesis of $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ nanopowders by co-precipitation from aqueous solutions, Mendeleev Commun. 24(6), 360 (2014)

53. Rozhnova Yu. A., A. A. Luginina, Voronov V. V., Ermakov R. P., Kuznetsov S. V., Ryabova A. V., Pominova D. V., Arbenina V. V., Osiko V. V., Fedorov P.P., White light luminophores based on $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ - coactivated strontium fluoride powders, Mat. Chem. Phys. 148, 201 (2014)

54. Кривошеев М. И. Цветовые измерения / М. И. Кривошеев, А. К. Кустарев - М.: Энергоатомиздат, 1990.

55. Кравков С. В. Цветовое зрение / С. В. Кравков – М.: изд-во АН СССР, 1951.

56. Нюберг Н. Д. Измерение цвета и цветовые стандарты / Н. Д. Нюберг – М.: Гос. изд-во Стандартизация и рационализация, 1933.
57. Юстова Е. Н. Цветовые измерения (Колориметрия) / Е. Н. Юстова ; Науч. ред. Ю. Н. Демков - СПб.гос. ун-т, 2000.
58. Домасев М. В. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения / М. В. Домасев, С. П. Гнатюк - СПб.: Питер, 2009.
59. Pollnau M., Gamelin D. R., Lüthi S. R., Güdel H. U., Hühner M. P., Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems, *Phys. Rev. B* 61, 3337 (2000)