

Министерство образования и науки Российской Федерации
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Специальность: 010800.62 — радиофизика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(Бакалаврская работа)

АП-КОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛА

$\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$

Работа завершена:

"__" _____ 2015 г. _____ (А.Д. Козюров)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель

нс, к.ф.-м.н.

"__" _____ 2015 г. _____ (Б.Н. Казаков)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

"__" _____ 2015 г. _____ (М.С. Тагиров)

Казань — 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Литературный обзор.....	6
1.1. Редкоземельные элементы.....	6
1.2. Люминесценция.....	8
1.3. Ап-конверсия.....	11
1.4. Пара ионов Ho^{3+} - Yb^{3+}	15
2. Эксперимент.....	18
2.1. Экспериментальная установка.....	18
3. Результаты эксперимента.....	20
3.1. Спектры поглощения и люминесценции.....	20
3.2. Кинетика люминесценции.....	24
Выводы.....	29
Список литературы.....	30

Введение

Одной из самых актуальных задач в медицине и биологии на сегодняшний день является поиск новых люминесцирующих агентов для решения задач биовизуализации и ранней диагностики заболеваний. В большинстве используемых материалов люминесценция происходит по обычному механизму: поглощается излучение с короткой длиной волны, а излучается люминесцирует в длинноволновой части спектра. Существует, однако, принципиально новый класс материалов, которые способны преобразовывать инфракрасное излучение в видимое за счет явления ап-конверсии (up-conversion). Преобразование происходит за счет сложения двух и более длинноволновых фотонов с низкой энергией в один, обладающий более высокой энергией.

Применение комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) уже сегодня довольно заметно: достаточно отметить, что красное свечение, которое мы видим, светя на купюры ультрафиолетовым светом, - это люминесценция комплексов европия. Впрочем, как раз в этом случае требования к комплексам довольно просты, и, поскольку потенциал этих соединений гораздо шире, множество ученых пытаются развивать и другие применения.

Явление ап-конверсионной люминесценции планируется использовать в области биовизуализации. Дело в том, что инфракрасное излучение проникает в биоткани на максимальную глубину, не повреждая их. Так, одно из окон прозрачности биологических тканей приходится на участок спектра между 700 и 1200 нм. Также при ИК-возбуждении минимизируется автолюминесценция биотканей. Ап-конверсионно люминесцирующие наночастицы обеспечивают высокую фотохимическую стабильность, узкие полосы излучения, и большое расстояние (до 500 нм) между отдельными пиками люминесценции и возбуждающей длиной волны в инфракрасном диапазоне, что позволяет легко разделять люминесцентный сигнал от возбуждающего излучения. Дополнительным преимуществом является возможность использования для

возбуждения ап-конверсионной люминесценции коммерчески доступных диодных лазеров, которые являются компактными, недорогими и достаточно мощными. Все это делает ап-конверсионно люминесцирующие наночастицы весьма перспективными для использования в качестве люминесцентных зондов в биологических исследованиях и для флуоресцентной диагностики.

Одним из применений является также переизлучение света в нужном диапазоне (преобразование спектра излучения). Такая потребность, например, существует в случае солнечных батарей. Наиболее часто используемые в качестве активных элементов полупроводники – кремний и оксид титана – имеют запрещенные зоны шириной 1.4 ($\lambda_{\text{красн.гран.}}=885 \text{ нм}$) и 3.22 eV ($\lambda_{\text{красн.гран.}}=385 \text{ нм}$). Это обозначает, что только небольшая часть солнечной энергии способна преобразовываться в электричество. Но возможно заставить и остальную часть солнечного спектра преобразовываться в электричество, если использовать переизлучатели (конвертеры) [1]. При этом соединения, например, те же комплексы лантанидов, будут поглощать свет в ранее не используемом диапазоне, а излучать его в диапазоне, который полупроводниковое ядро уже способно поглощать и преобразовывать в электричество.

Таким образом удастся повысить эффективность работы кремниевой солнечной батарейки с 31% до 49%. При этом для ап-конверсии используются комплексы эрбия, гольмия, тулия, иттербия палладия и платины и другие. С использованием тулиевых и иттербиевых соединений удастся получить свет с длиной волны 350 нм и 460 нм, который уже может преобразовывать диоксид титана.

Разработаны ап-конверсионные схемы возбуждения эффективной многополосной люминесценции видимого и УФ диапазонов спектра при использовании в качестве источников накачки серийных лазерных диодов.

Ап-конверсионная схема накачки заключается в поглощении активной средой нескольких фотонов, вследствие чего энергия перехода с конечного энергетического уровня превышает энергию каждого из поглощённых фотонов. Ап-конверсия используется в тулий-, эрбий- и празеодим/иттербий-легированных

лазерах. Ап-конверсия представляет значительный интерес, так как позволяет создавать лазеры, работающие в синей области спектра при использовании накачки в красном или инфракрасном диапазоне.

Цель работы — изучение люминесцентных свойств ионов: Ho^{3+} в монокристалле LiYbF_4 для возможного использования этой системы в качестве преобразователя инфракрасного (ИК) излучения в видимое излучение и влияния концентрации ионов Ho^{3+} на эффективность этого преобразования.

Задачи:

— зарегистрировать спектры люминесценции монокристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ и исследовать их зависимости от мощности излучения, ориентации кристалла.

— изучить кинетику люминесценции ионов Ho^{3+} при возбуждении в область собственного поглощения ионов Yb^{3+} и качественно оценить эффективность преобразования ИК энергии возбуждения в энергию люминесценции в видимой области.

1. Литературный обзор

1.1. Редкоземельные элементы

Редкоземельные элементы — химические элементы III группы периодической системы Менделеева: Sc (атомный номер 21), Y(39), La(57) и 14 элементов семейства лантаноидов — Ce(58), Pr (59), Nd(60), Pm(61), Sm(62), Eu(63), Gd(64), Tb(65), Dy(66), Ho(67), Er(68), Tm(69), Yb(70), Lu(71).

В свободном виде РЗЭ представляют собой типичные металлы. Наиболее характерная степень окисления +3.

У лантаноидов увеличение атомного номера приводит к уменьшению размеров атомов и ионов. Это происходит из-за неполного экранирования добавочными 4f-электронами уже имеющихся 4f-электронов. С увеличением атомного номера РЗЭ эффективный заряд ядра становится больше, который воздействует на каждый из f-электронов, а частичное экранирование последних способствует смещению электронных оболочек атомов ближе к ядру.

Электронная конфигурация иона определяется количеством электронов на электронных оболочках. Для трехзарядных свободных ионов РЗЭ электронной конфигурацией является $4f^n 6s^2$, $0 < n < 14$, где n характеризует число электронов на частично заполненной 4f-электронной оболочке. При низких энергиях возбуждения (не более 5 эВ) спектры ионов РЗЭ обусловлены переходами между энергетическими уровнями $4f^n$ -конфигурации. Для свободных ионов и находящихся в сферически симметричном окружении эти уровни определяются в большей мере межэлектронным отталкиванием и спин-орбитальным взаимодействием 4f-электронов. Присутствие анионов в окружении редкоземельных ионов слабо влияет на 4f-электроны, которые экранированы заполненными 5s- и 5p-оболочками, но все же приводит к некоторому штарковскому расщеплению энергетических уровней $4f^n$ -электронной

конфигурации. Также важно, что взаимодействие редкоземельных ионов с окружающими их элементами в основном является ионным (электростатическим). В таком случае, 4f-электронные орбитали вносят незначительный вклад в образование связей РЗЭ-лиганд в комплексах лантаноидов. Поэтому в оптических спектрах соединений РЗЭ сдвиги линии незначительны, а их интенсивность под влиянием окружающих элементов претерпевает несущественное изменение.

1.2. Люминесценция

Люминесценция — это излучение, которое представляет собой избыток над тепловым излучением тела и продолжается в течение времени, существенно превышающего период световых колебаний.

По виду возбуждения различают несколько видов люминесценции: фотолюминесценцию (возбуждение светом), радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией), электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем), катодлюминесценцию (возбуждение при механических воздействиях), хемилюминесценцию (возбуждение при химической реакции).

По длительности свечения различают флуоресценцию (быстрозатухающую люминесценцию) и фосфоресценцию (длительная люминесценция).

Механизм люминесценции. Из-за различных механизмов протекания люминесценции её делят на резонансную, спонтанную, вынужденную, и рекомбинационную люминесценцию. При возбуждении люминесценции атом (молекула), осуществляет переход с основного уровня энергии 1 (рис. 1) на возбуждённый уровень 3, поглощая энергию. В некоторых веществах люминесценция может происходить при переходе $3 \rightarrow 1$.

В этом случае частоты люминесценции и возбуждающего света совпадают, а люминесценцию называют резонансной. Возбуждённый атом может взаимодействовать с окружающими атомами и способен передать им часть энергии в результате чего он перейдет на уровень 2, при излучательном переходе с которого и происходит люминесценция. Обычно, уровень испускания 2 находится ниже уровня 3, значит при возбуждении энергия частично тратится на тепло, а длина волны возбуждающего света меньше, чем испущенного.

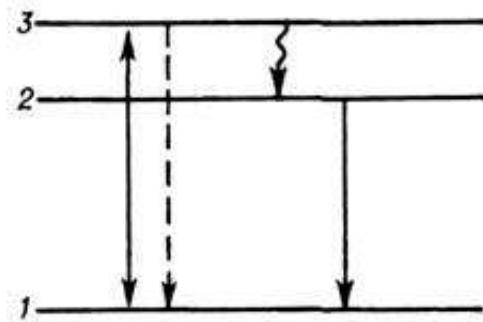


Рисунок 1 - Схема квантовых переходов при элементарном процессе люминесценции: 1 - основной уровень энергии; 2 - уровень испускания; 3 - уровень возбуждения. Пунктирной линией обозначен переход, соответствующий резонансной люминесценции, волнистой - безызлучательный переход

Иногда атом, перед тем как перейти на уровень испускания 2 (рис. 2), оказывается на метастабильном уровне 4. Значит для перехода на уровень 2 ему необходимо сообщить дополнительную энергию. Люминесценция, возникающая в таких случаях, называется метастабильной.

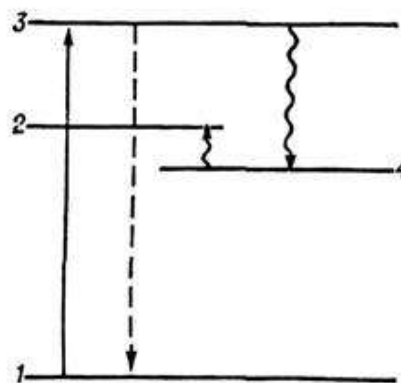


Рисунок 2 - Схема квантовых переходов при метастабильной люминесценции: 1, 2, 3 - то же, что на рис. 1; 4 - метастабильный уровень

Бывает, что уровень испускания принадлежит как атому, который поглотил энергию возбуждения, так и другой частице. Другим атомам и молекулам энергия передается электронами при электронно-ионных ударах, при процессах ионизации и рекомбинации, обменным путём, при столкновении возбуждённого атома с невозбуждённым. В разреженных газах из-за маленькой концентрации атомов процессы резонансной и обменной передачи энергии не играют значительной роли. Они проявляются в конденсированных средах, где энергия возбуждения может передаваться с помощью колебаний ядер. Ключевой

передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар (экситонов) становится в кристаллах. В случае, когда заключительным актом передачи энергии является рекомбинация, то сопровождающая этот процесс люминесценция называется рекомбинационной.

Рост вероятности безызлучательных переходов приводит к тушению люминесценции. Эта вероятность зависит от многих факторов, возрастает при повышении температуры, концентрации люминесцирующих молекул или примесей.

Более вероятны безызлучательные переходы энергии электронного возбуждения в колебательную и распределение этой энергии между множеством молекул в результате их взаимодействия, в конденсированных средах. После чего система оказывается в состоянии термодинамического равновесия. Поэтому люминесценция наблюдается не у всех веществ, а лишь у тех, для которых отношение вероятностей излучательных и безызлучательных переходов высоко. У ярко люминесцирующих веществ - люминофоров - квантовый выход фотолюминесценции составляет десятки процентов, а у некоторых приближается к единице.

1.3. Ап-конверсия

Внутри атома вещества электроны могут занимать состояния с разной энергией. Причем для того, чтобы вещество могло люминесцировать, эти состояния должны иметь дискретный характер. То есть, есть некоторые уровни, соответствующие определенному значению энергии, на которых могут находиться электроны. Эти уровни разделены зонами запрещенных энергий, где электрон находиться не может. То состояние, на котором изначально находится электрон, называется основным. Если электрон поглотил внешнее излучение, то к его энергии добавляется энергия поглощенного излучения, и он переходит в так называемое возбужденное состояние. Из возбужденного состояния электрон через некоторое время должен вернуться в основное, для этого ему надо понизить свою энергию и он как бы возвращает поглощенное назад.

Однако часть энергии, поглощенной электроном, теряется из-за безызлучательных процессов, например за счет выделения тепла. В результате излучается меньше энергии, чем поглотилось, и излучение люминесценции всегда имеет большую длину волны, чем поглощенное излучение. Это так называемый Стоксов сдвиг. То есть длина волны люминесценции всегда больше, чем длина волны возбуждающего излучения, или, другими словами, энергия люминесценции всегда меньше поглощенной. По такому механизму работают все традиционные люминофоры.

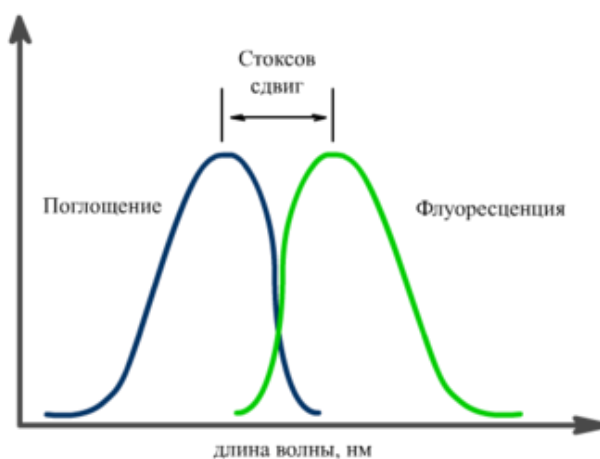


Рисунок 3 - Схематическое изображение Стоксова сдвига

Последнее время все больше внимания уделяют явлению ап-конверсии. Ап-конверсия была впервые открыта Озелем, Овсянкиным и Феофиловым в 1960 году [2-5]. Ап-конверсионные материалы могут поглощать несколько фотонов в инфракрасной части спектра с последующей люминесценцией в видимой области. Процессы преобразования длинноволнового излучения в коротковолновое являются сложными многофотонными процессами, когда происходит поглощение 2-х, 3-х и более фотонов с низкой энергией и последующая эмиссия высокоэнергетичных фотонов. Это позволяет существенно расширить диапазон эффективно используемого спектра.

Редкоземельные ионы имеют подходящую структуру электронных уровней для осуществления многофотонных преобразований. В качестве матриц чаще всего используют фториды, оксиды, галиды и другие материалы, обладающие низкой энергией фононов. Низкая энергия фононов (то есть тепловых колебаний атомов кристаллической решетки матрицы) позволяет минимизировать безызлучательные процессы, за счет которых теряется энергия.

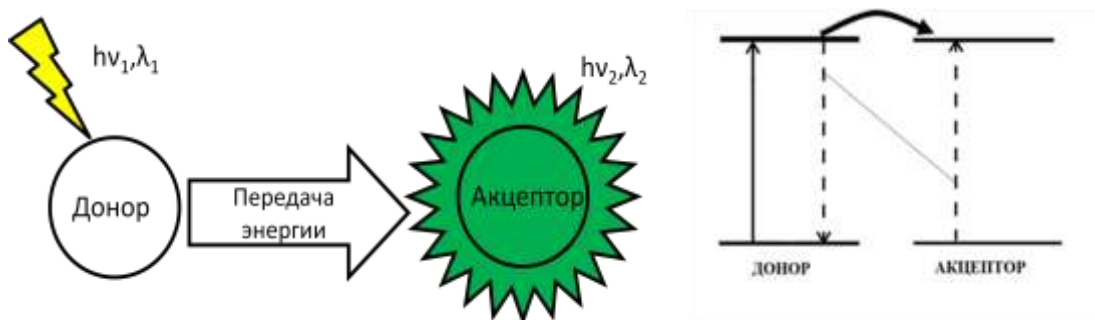


Рисунок 4 - Общая схема процесса ап-конверсии

Для того чтобы описать процесс ап-конверсии, необходимо ввести такие понятия, как ион-донор и ион-акцептор. Ион-донор, это ион хорошо поглощающий возбуждающее излучение. При облучении, ион-донор поглощает энергию и передает ее иону-акцептору. Сам ион-акцептор плохо поглощает возбуждающее излучение, но имеет много электронных состояний, в которых электроны могут находиться длительное время. Таким образом, когда ион-донор передает следующую «порцию» энергии, электрон иона акцептора уже находится в возбужденном состоянии и может подняться еще выше. Когда же электроны иона-акцептора будут возвращаться в основное состояние, энергия испускаемого излучения будет равна сумме всех последовательно поглощенных энергий. Следовательно, длина волны излучения будет меньше, чем длина волны поглощения.

Кинетика люминесценции — зависимость интенсивности люминесценции от времени. Кинетика люминесценции сильно зависит от способов возбуждения и температуры. Кинетика затухания резонансной люминесценции при небольшой концентрации возбуждённых атомов имеет экспоненциальный характер:

$$I = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}},$$

где I_0 — начальная интенсивность излучения, τ — время жизни на возбужденном уровне, t — длительность свечения. Иногда, возможно несоответствие с экспоненциальным законом затухания. Это отклонение происходит при большой интенсивности излучения и процессах вынужденного излучения. Квантовый выход резонансной люминесценции чаще всего близок к 1. Кинетика затухания

спонтанной люминесценции также носит экспоненциальный характер. Наиболее сложный вид имеет кинетика рекомбинационной люминесценции. Она определяется вероятностями процессов рекомбинации, захвата и освобождения электронов «ловушками», которые, в свою очередь, зависят от температуры. Часто можно увидеть гиперболический закон затухания:

$$I = \frac{I_0}{(1+pt)^a}$$

(p — постоянная величина, a — обычно принимает значение от 1 до 2). Время затухания люминесценции лежит в очень широких пределах от 9-10 секунд до нескольких часов. При процессах тушения, сокращаются и выход, и время затухания. Исследуя кинетику тушения люминесценции мы можем судить о процессах взаимодействия атомов и миграции энергии.

1.4. Пара ионов Ho^{3+} - Yb^{3+}

Процесс ап-конверсии реализуется для пары ионов Ho^{3+} - Yb^{3+} . На рис. 5 приведена схема энергетических уровней ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} . Стрелками показаны возможные механизмы заселения энергетических уровней ионов Ho^{3+} и переходы, которые создают люминесценцию.

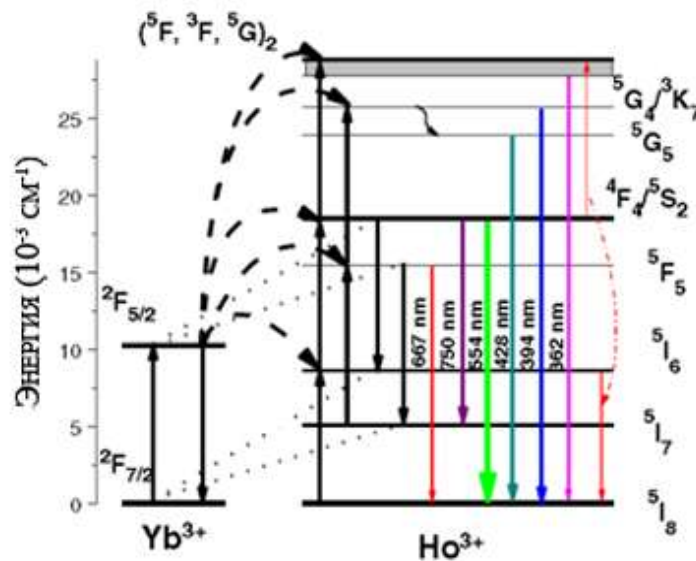


Рисунок 5 - Схема энергетических уровней ионов Ho^{3+} и Yb^{3+} и предполагаемые механизмы возбуждения ап-конверсионной люминесценции ионов Ho^{3+} в УФ, видимой, ближней ИК областях спектра[6]

Ион иттербия обладает высоким эффективным сечением поглощения в инфракрасной области ($\sigma=1,78 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$) и поэтому является перспективным для использования в качестве донора-сенситизатора. Ион гольмия (активатор) обеспечивает большое время жизни метастабильных состояний (миллисекунды), на которые происходит передача энергии. Такая система позволяет существенно улучшить интенсивность излучения ап-конверсионной люминесценции путем передачи энергии от Yb^{3+} в возбужденные состояния гольмия.

В работе Б. М. Антипенко [7] было показано, что $\text{LiYbF}_4 : \text{Ho}^{3+}$ является эффективным конвертором излучения неодимового лазера в ИК диапазон (1,06 мкм — 2,06 мкм). А также впервые при комнатной температуре была реализована каскадная схема генерации твердотельного лазера на ионах Ho^{3+} . В кристалле

$\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ получена генерация в ИК области спектра ($\lambda = 2,06$ мкм и $\lambda = 2,83$ мкм) при возбуждении излучением неодимового лазера. Высокое значение сечения индуцированного перехода на $\lambda = 2,83$ мкм и низкий порог генерации позволили использовать $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ как активную среду для создания миниатюрного лазерного излучателя на $\lambda=2,83$ мкм с полупроводниковой накачкой.

Люминесцентные свойства кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ исследованы в [8]. Обнаружено излучение в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне при возбуждении энергетического уровня $^5\text{I}_6$ иона Ho^{3+} излучением с длиной волны 1150 нм. Концентрация ионов Ho^{3+} варьировалась от 2% до 40% ат. ед., а концентрация ионов Yb^{3+} — от 2% до 10% ат. ед. Наиболее интенсивно ап-конверсионная люминесценция реализуется при 20% концентрации Ho^{3+} (рис.6).

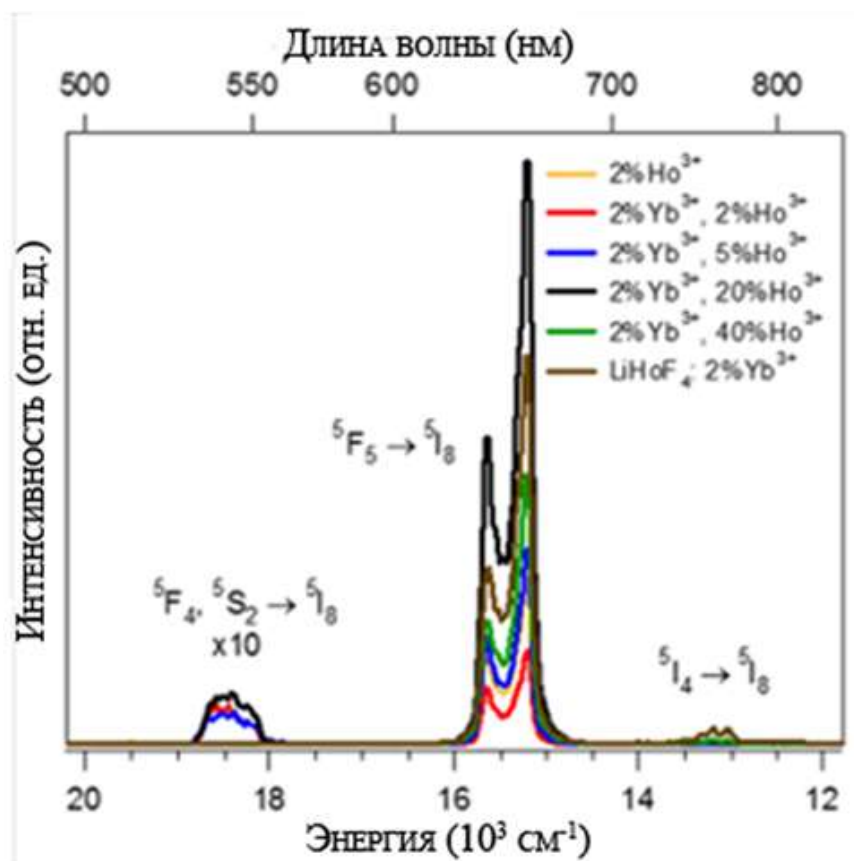


Рисунок 6 - Спектры люминесценции кристалла $\text{LiYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Ho}^{3+}$ при различных концентрациях [8]

Обнаружено красное свечение кристалла, обусловленное переходом ${}^5F_5-{}^5I_8$ ионов Ho^{3+} , а также излучение в ближнем инфракрасном диапазоне ионов Yb^{3+} (переход ${}^2F_{5/2}-{}^2F_{7/2}$) при возбуждении ионов Ho^{3+} (5I_6) излучением с $\lambda = 1150$ нм. Такое преобразование излучения в области 1100-1200 нм в излучение в область 650 нм и 1000 нм, используя ап-конверсионную люминесценцию пары ионов $\text{Yb}^{3+} - \text{Ho}^{3+}$ является перспективным для повышения эффективности кремниевых солнечных элементов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Экспериментальная установка

На рис.7. показана схема экспериментальной установки для регистрации спектров пропускания, спектров и кинетики люминесценции.

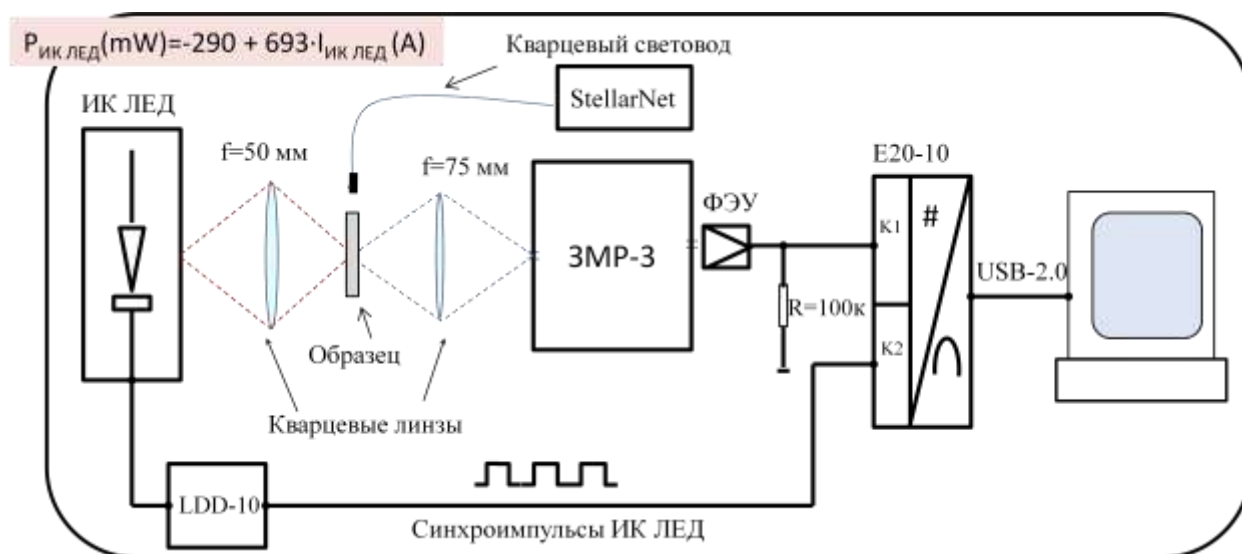


Рисунок 7 - Схема экспериментальной установки. LDD 10 — драйвер ИК ЛД; ЗМР-3 — призменный монохроматор; StellarNet — спектрометр на ПЗС матрице; E20-10 — 14-ти разрядный быстродействующий четырехканальный аналого-цифровой преобразователь L-Card E20-10 с максимальной частотой опроса 10 МГц

Источником излучения при записи спектров поглощения служила лампа SL5. Люминесценция возбуждалась излучением полупроводникового лазерного диода с мощностью 0,1-2Вт и $\lambda=935\text{nm}$. Спектры регистрировались спектрометром фирмы Stellar Net (спектральное разрешение 0,5 нм). Кинетика люминесценции регистрировалась спектрометром на базе призменного монохроматора ЗМР-3 (спектральное разрешение 0,2÷0,5нм.), ФЭУ-79, ФЭУ-62, ФЭУ-39, и модуля АЦП L-Card E20-10. Излучение полупроводникового лазерного диода модулировалось прямоугольными импульсами длительностью $t_{\text{лд}}=0.08-$

90мс с частотой $f_{\text{мод}}=10-100$ Гц. Все исследования проводились при температуре 300К.

Изучены спектры и кинетика люминесценции кристаллов $\text{LiYb}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_4$, где $x=0.2\div 5$ ат.%. Кристаллы выращены методом Бриджмена-Стокбаргера в лаборатории роста кристаллов Казанского федерального университета Кораблевой С.Л. Образцы были вырезаны в виде параллелепипеда со сторонами $\sim 5 \times 2 \times 3$ мм и ориентированы так, чтобы оптическая ось С была параллельна одной из его плоскостей (рис.8).

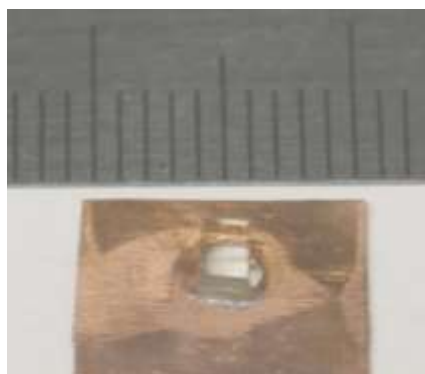


Рисунок 8- Фотография кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ на медной подложке с отверстием

Поскольку лазерное излучение полупроводникового лазерного диода поляризовано, устанавливалась взаимная ориентация оптической оси кристалла и плоскости поляризации излучения лазерного диода (рис.9).

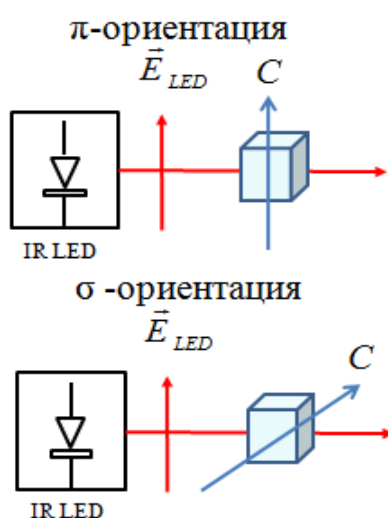


Рисунок 9 - Способы взаимной ориентации оптической оси кристалла С и плоскости поляризации излучения лазерного диода, \vec{E}_{LED} — плоскость поляризации лазерного диода

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1. Спектры поглощения и люминесценции

В спектрах поглощения и люминесценции монокристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ проявляются линии, обусловленные ионами Ho^{3+} и Yb^{3+} . Фрагменты этих спектров ионов Ho^{3+} (переходы: $^5\text{S}_2 + ^5\text{F}_4 \leftrightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_5 \leftrightarrow ^5\text{I}_8$) и ионов Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2} \leftrightarrow ^2\text{F}_{5/2}$) показаны на рис.10.

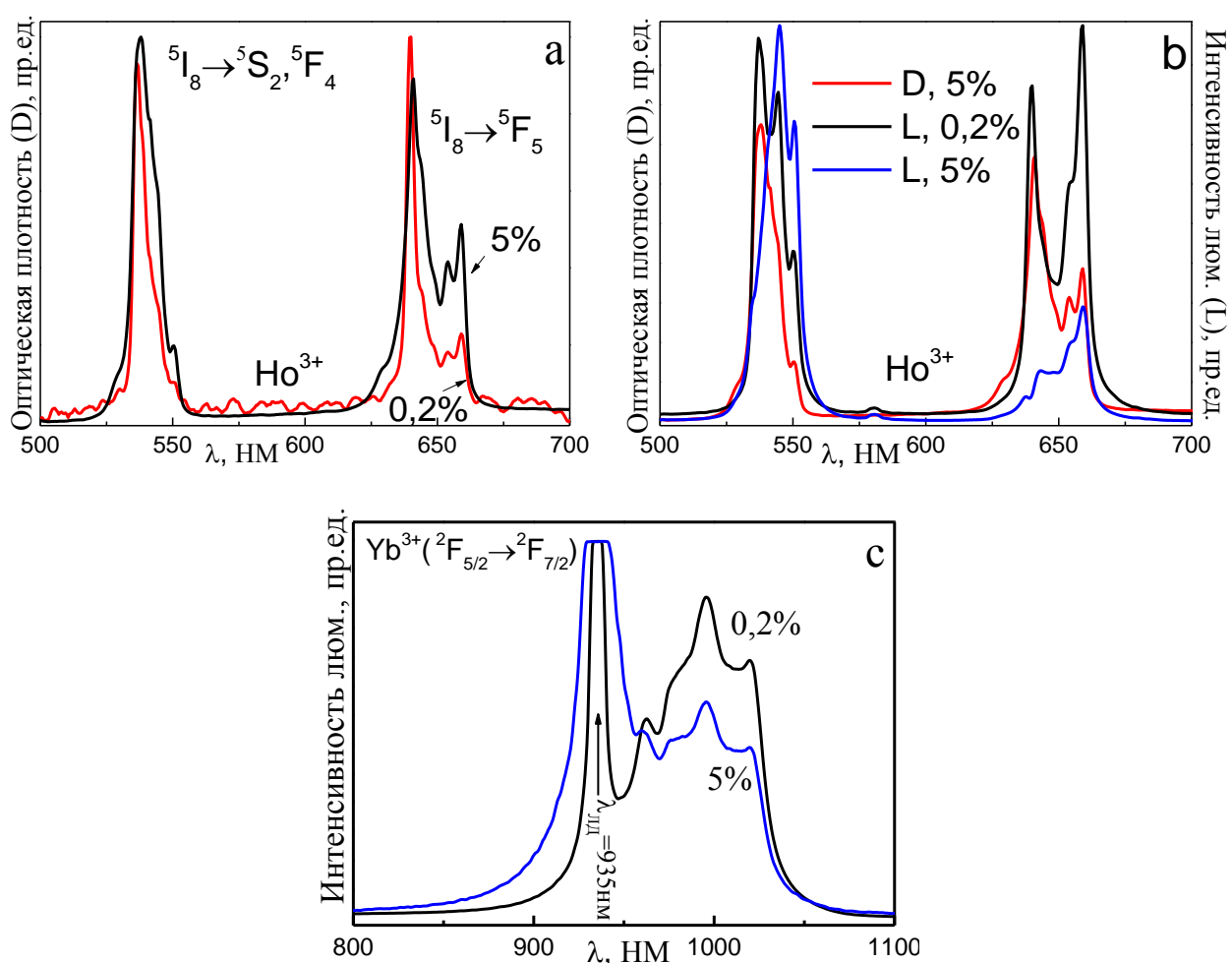


Рисунок 10 - Спектры кристаллов $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0,2% и 5%) при 300К: поглощения ионов Ho^{3+} — (а); поглощения и люминесценции ионов Ho^{3+} — (б); люминесценции ионов Yb^{3+} — (с)

При увеличении концентрации ионов Ho^{3+} в спектрах поглощения наблюдается изменение относительных интенсивностей спектральных линий в каждом из переходов (рис.10а). Из этого можно сделать вывод, что сечения

поглощения с основного состояния на различные штарковские компоненты одного и того же терма не одинаково зависят от концентрации ионов Ho^{3+} . Можно предположить, что отклонения от закона Бугера связано с образованием в кристалле при больших концентрациях не эквивалентных примесных центров.

На рис.10b показаны спектры люминесценции ионов Ho^{3+} на резонансных переходах в области ~ 540 нм (${}^5\text{S}_2+{}^5\text{F}_4 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) и ~ 650 нм (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$) для различных концентраций. При увеличении концентрации ионов Ho^{3+} интенсивность люминесценции уменьшается и внутри каждой группы происходит изменение относительных интенсивностей линий, что можно объяснить явлением реабсорбции.

Обнаружено, что спектры люминесценции ионов Ho^{3+} зависят не только от концентрации, но и от мощности и поляризации излучения полупроводникового лазерного диода. Зависимости спектров люминесценции ионов Ho^{3+} (0,2% и 5%) от мощности излучения полупроводникового диода ($P_{\text{ЛД}}=0,2 \div 1,108$ Вт) показаны на рис.11.

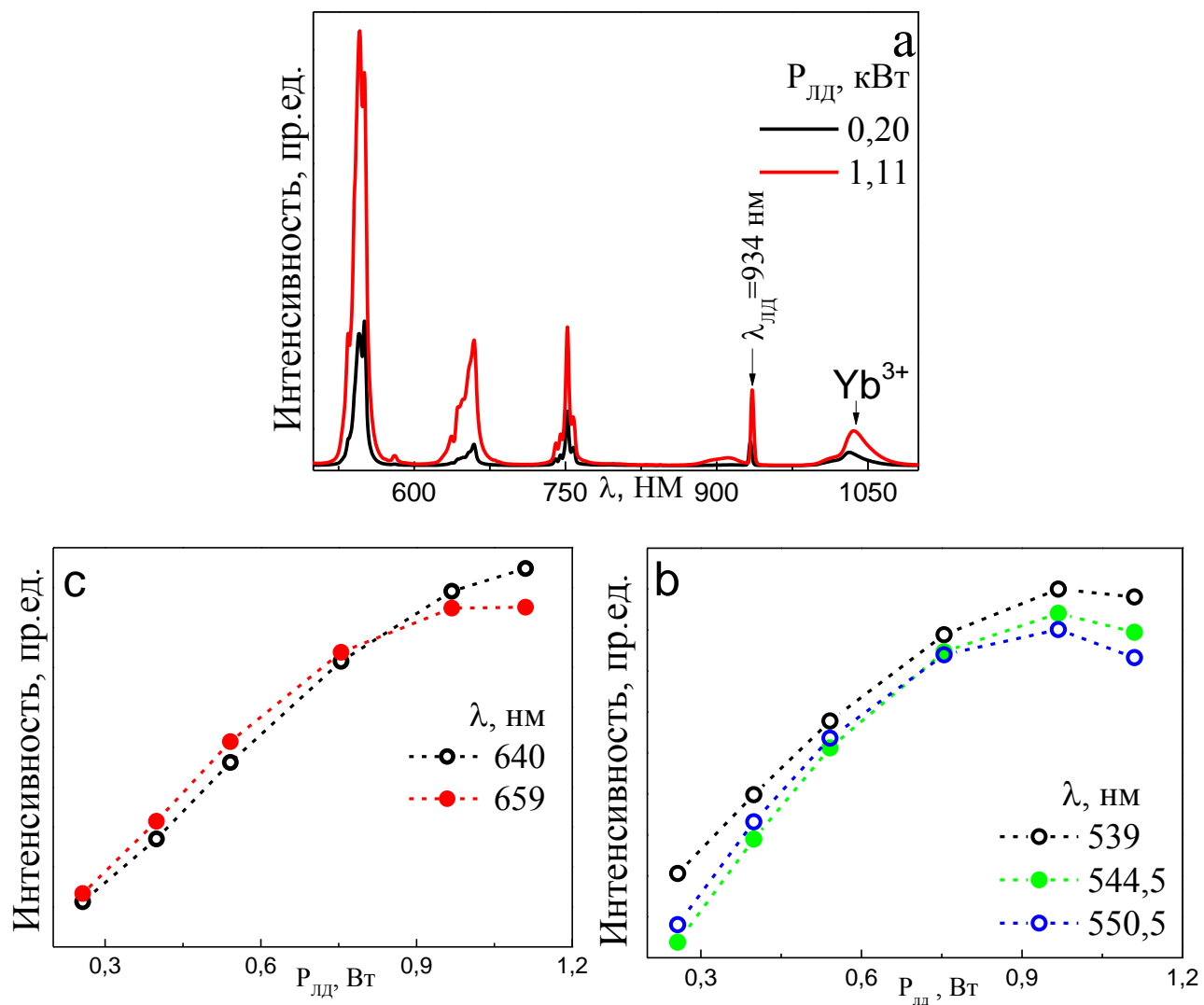


Рисунок 11 - Спектры люминесценции кристалла LiYbF₄:Ho³⁺(5%) при различных значениях мощности излучения ИК ЛД — (а) и зависимости интенсивности спектральных линий ионов Ho³⁺ от мощности: переход $^5S_2+^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ — (b); переход $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ —(c)

При увеличении мощности возбуждения лазерного диода интенсивность люминесценции кристалла LiYbF₄:Ho³⁺ возрастает во всех областях спектра.

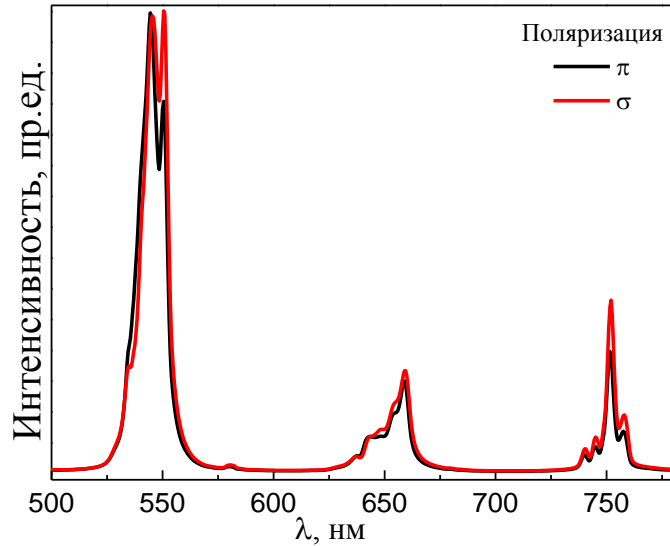


Рисунок 12 - Спектры люминесценции кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (5%) при различных ориентациях оптической оси кристалла относительно возбуждающего излучения полупроводникового лазерного диода ($\lambda_{\text{ЛД}}=934$ нм; $P_{\text{ЛД}}=0,546$ Вт)

В спектрах люминесценции кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ обнаружена передача энергии возбуждения не только от ионов Yb^{3+} к ионам Ho^{3+} при возбуждении $\lambda_{\text{ЛД}}=934$ нм, но и от ионов Ho^{3+} к ионам Yb^{3+} при возбуждении $\lambda_{\text{ЛД}}=473$ нм и $\lambda_{\text{ЛД}}=640$ нм. Кроме того, при возбуждении $\lambda_{\text{ЛД}}=640$ нм наблюдается антистоксова люминесценция в области 480 и 540 нм (рис.13).

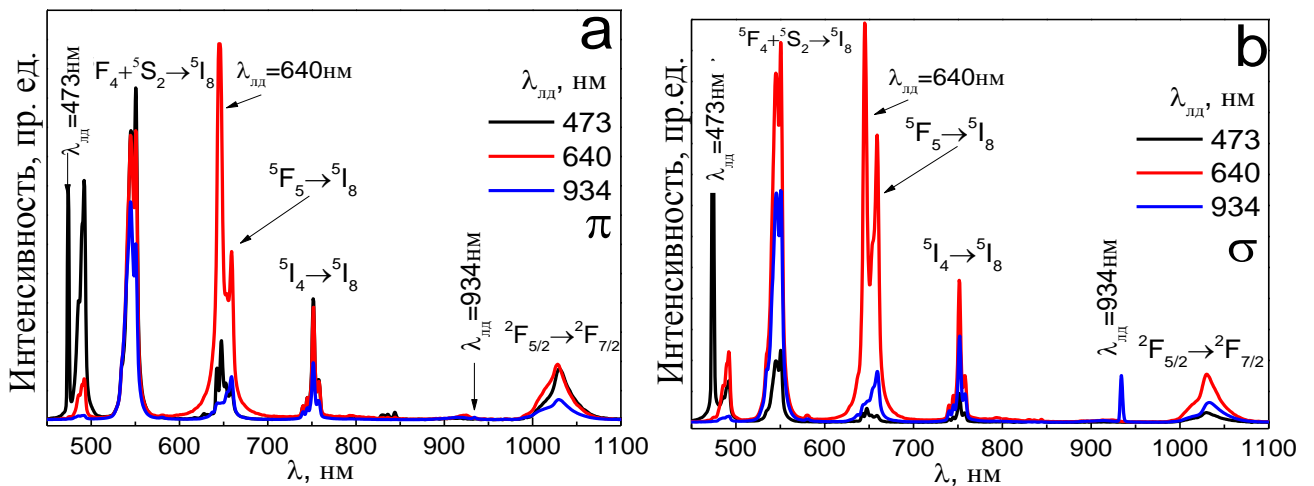


Рисунок 13 - Спектры люминесценции кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ (5%) в двух ориентациях: π - (а) и σ - (б) при возбуждении излучением различных лазеров

3.2. Кинетика люминесценции

Для изучения кинетических особенностей люминесценции кристаллов $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ излучение полупроводникового лазерного диода модулировалось прямоугольными импульсами. Их длительность ($t_{\text{ЛД}}=0.08-90$ мс) и частота ($f_{\text{мод}}=10-100$ Гц) подбирались в соответствии временам жизни возбужденных состояний, с которых наблюдалась люминесценция. Применение возбуждающего излучения в виде периодической последовательности прямоугольных импульсов позволяет выявить динамику процессов заселения и распада возбужденных энергетических уровней [9].

На рисунках 14-18 представлена зависимость кинетики люминесценции ионов Ho^{3+} (0,2% и 5%) с возбужденного энергетического уровня $^5\text{F}_5$ (переход $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $\lambda_{\text{люм}}=659\text{нм}$) от частоты и длительности импульсов возбуждения.

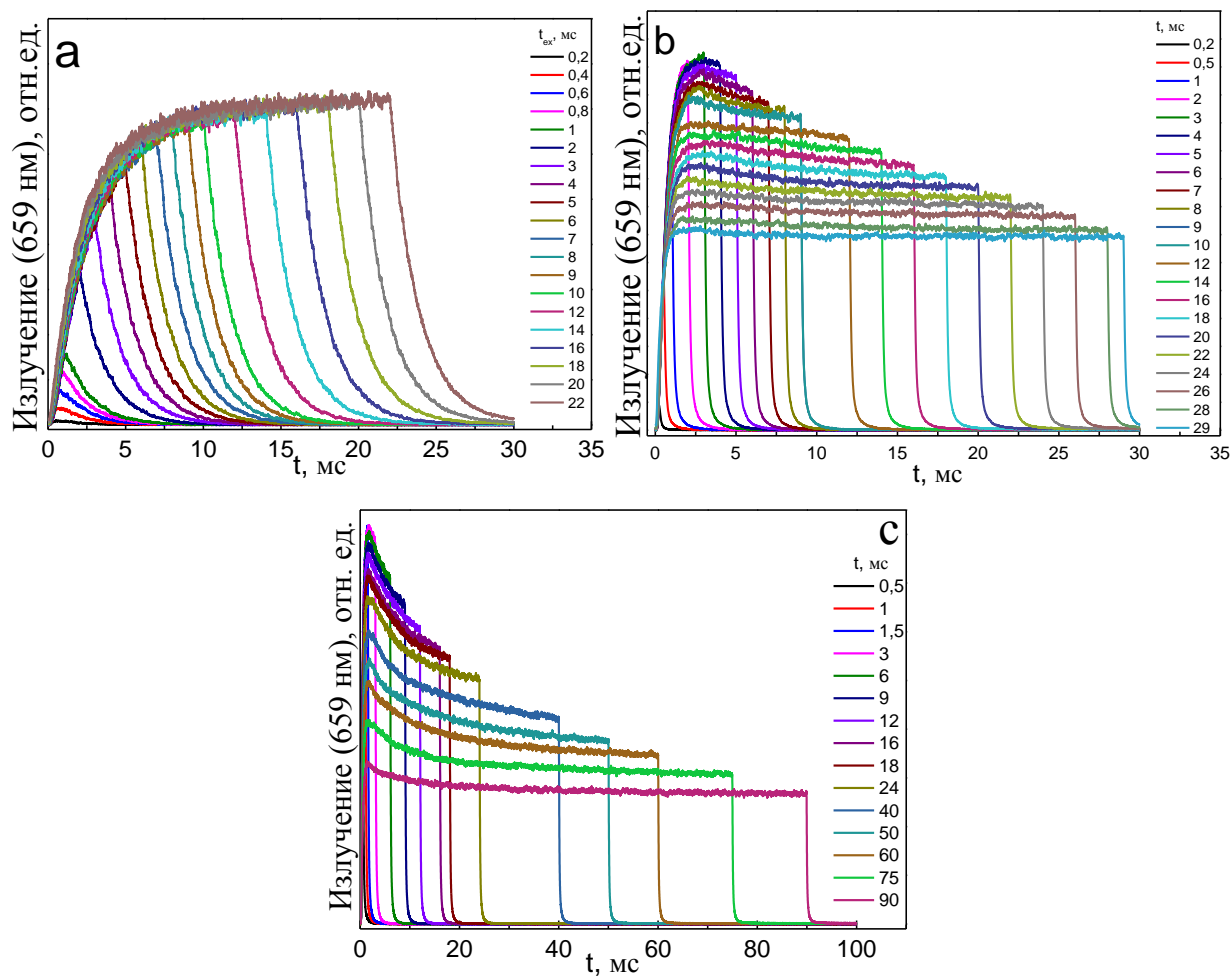


Рисунок 14 - Кинетика люминесценции ионов Ho^{3+} (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$, $\lambda_{\text{люм}}=659\text{нм}$) в кристалле $\text{LiYbF}_4\text{Ho}^{3+}$ при возбуждении излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{ЛД}}=934\text{ нм}$; $P_{\text{ЛД}}=1,108\text{ Вт}$: а) 0,2%; $f_{\text{мод}}=33,3\text{ Гц}$; б) 5%; $f_{\text{мод}}=33,3\text{ Гц}$; в) 5%; $f_{\text{мод}}=10\text{ Гц}$

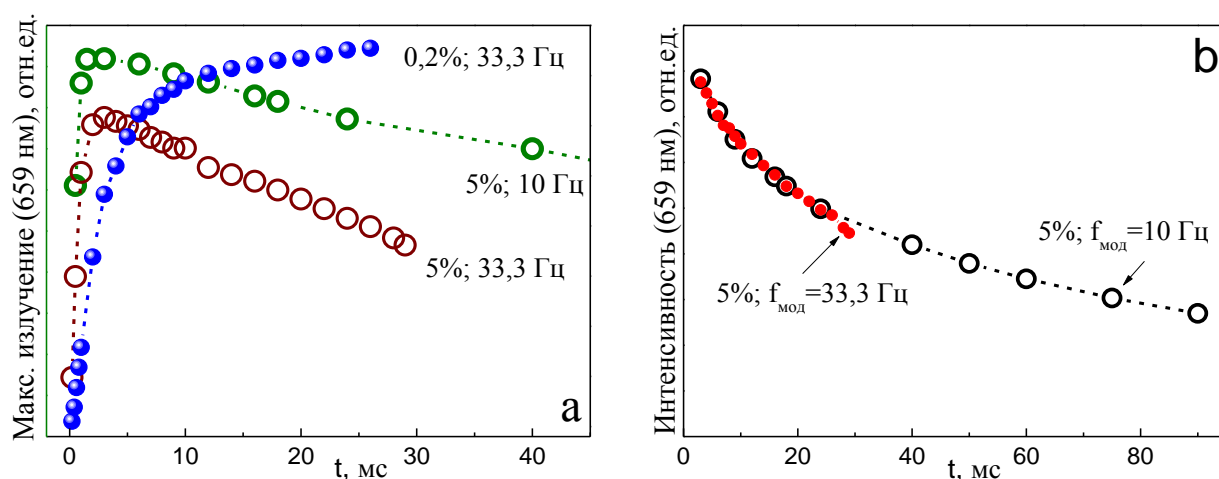


Рисунок 15 - Зависимости значений максимума интенсивности (а) и интенсивности в момент окончания импульса (б) отклика люминесценции от длительности импульса возбуждения в кинетике люминесценции ионов $\text{Ho}^{3+} (^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8, \lambda_{\text{люм}}=659\text{ нм})$ в кристалле $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ при возбуждении излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{ЛД}}=934$ нм; $P_{\text{ЛД}}=1,108$ Вт

Для кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}(0,2\%)$ при частоте $f_{\text{мод}}=33,3$ Гц и значениях длительности импульса возбуждения $t_{\text{ЛД}}=0,2-25$ мс наблюдается монотонное увеличение максимума интенсивности отклика люминесценции (рис.14а и 15а).

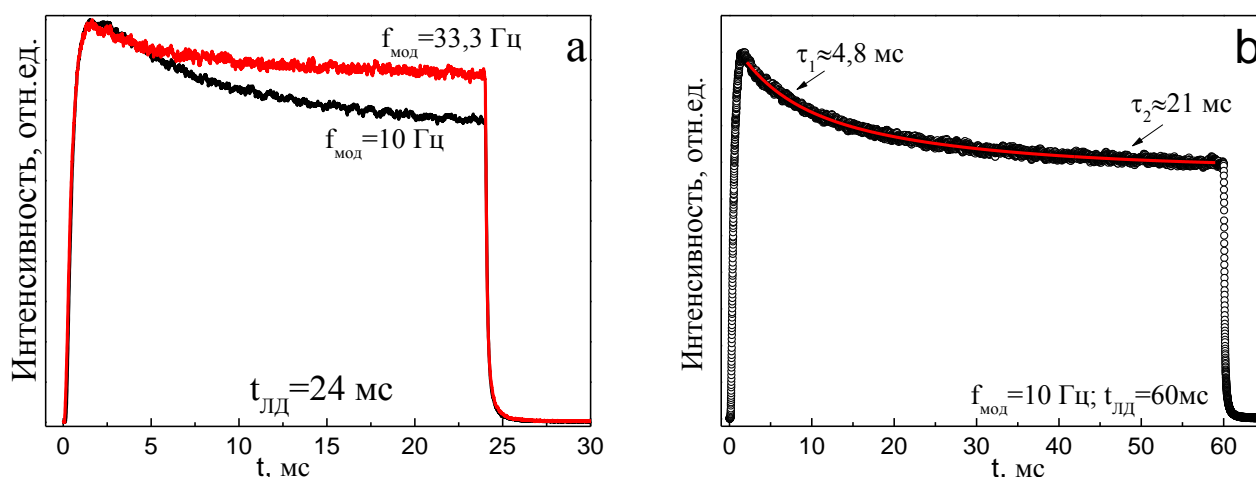


Рисунок 16 - Кинетика люминесценции ионов $\text{Ho}^{3+} (^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8, \lambda_{\text{люм}}=659$ нм) в кристалле $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}(5\%)$: а) $f_{\text{мод}}=10$ Гц и 33,3 Гц; $t_{\text{ЛД}} = 24$ мс; б) $f_{\text{мод}}=10$ Гц; $t_{\text{ЛД}} = 60$ мс, аппроксимированная двухэкспоненциальной функцией при возбуждении излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{ЛД}}=934$ нм; $P_{\text{ЛД}}=1,108$ Вт

Для кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}(5\%)$ при частоте $f_{\text{мод}}=33,3$ Гц и значениях длительности импульса возбуждения $t_{\text{ЛД}}=0.2-3$ мс наблюдается монотонное увеличение, а при $t_{\text{ЛД}} > 3$ мс — монотонное уменьшение максимума

интенсивности отклика люминесценции (рис.14б и рис.15а). При $t_{\text{лд}} > 3$ мс в отклике люминесценции появляется слабо выраженный экстремум и горизонтальный участок. Огибающая значений интенсивности отклика люминесценции в момент окончания каждого из импульсов возбуждения — практически прямая линия.

Из сравнения рис.14б и рис.15б видно, что увеличение концентрации ионов No^{3+} от 0,2% до 5% приводит к резкому различию в зависимостях максимальной интенсивности отклика люминесценции от длительности импульса при одинаковых способах возбуждения и $f_{\text{мод}}=33,3$ Гц.

Начиная с длительности импульса 3 мс процесс нарастания интенсивности отклика люминесценции заканчивается, а далее, несмотря на действие накачки, наблюдается спад интенсивности. На рис.16 показана зависимость интенсивности отклика люминесценции во время действия импульса накачки.

При уменьшении частоты модуляции $f_{\text{мод}}=10$ Гц зависимость максимума интенсивности отклика люминесценции от длительности импульса в интервале $t_{\text{лд}}=0.2-3$ мс такая же, как и при $f_{\text{мод}}=33,3$ Гц. При $t_{\text{лд}} > 3$ мс интенсивность отклика люминесценции уменьшается быстрее, характер изменения похож на экспоненциальный и аппроксимируется двумя экспонентами (рис.16б) с временами $\tau_1 \approx 4,8$ мс и $\tau_2 \approx 21,2$ мс. Горизонтальный участок в кинетике появляется лишь при $t_{\text{лд}} \geq 3$ мс. Кроме того, огибающая значений интенсивности отклика люминесценции в момент окончания каждого из импульсов возбуждения (рис.15б) имеет двухэкспоненциальный вид с параметрами $\tau_1 \approx 8$ мс и $\tau_2 \approx 70$ мс.

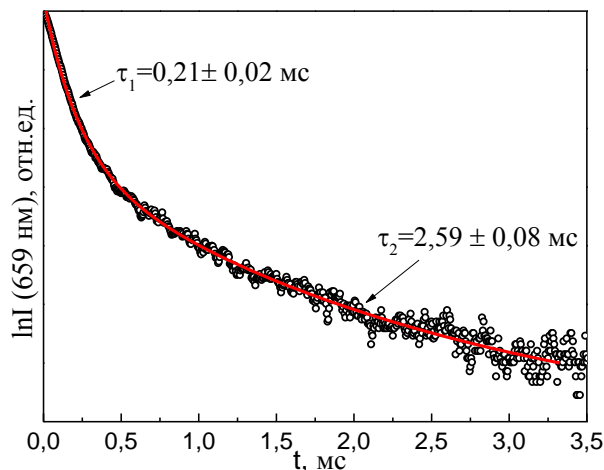


Рисунок 17 - Кинетика затухания отклика люминесценции ионов $\text{Ho}^{3+} (^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8, \lambda_{\text{люм}}=659 \text{ нм})$ в кристалле $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}(5\%)$: $f_{\text{мод}}=50 \text{ Гц}$, $t_{\text{лд}}=1 \text{ мс}$ при возбуждении излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{лд}}=934 \text{ нм}$; $P_{\text{лд}}=0,4 \text{ Вт}$

В затухании отклика люминесценции проявляются как минимум два механизма распада возбужденного состояния $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} с различными временами распада — $\tau_1=0,21\pm 0,02 \text{ мс}$ и $\tau_2=2,59\pm 0,08 \text{ мс}$ (рис.17).

Из анализа рис. 14-16 можно сделать вывод, что в динамике переходного процесса установления динамического равновесия между заселением и распадом возбужденного состояния $^5\text{F}_5$ ионов Ho^{3+} проявляются как минимум два механизма с различными временами.

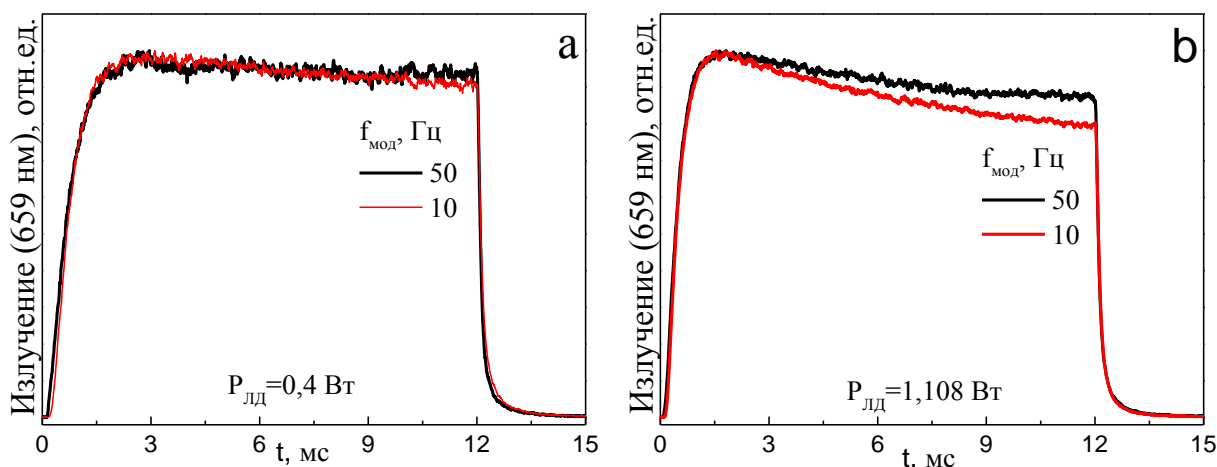


Рисунок 18 - Кинетика люминесценции ионов $\text{Ho}^{3+} (^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8, \lambda_{\text{люм}}=659 \text{ нм})$ в кристалле $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}(5\%)$ при возбуждении излучением полупроводникового лазера с $\lambda_{\text{лд}}=934 \text{ нм}$; $f_{\text{мод}}=10 \text{ Гц}$ и 50 Гц ; $t_{\text{возб}} = 12 \text{ мс}$: а) $P_{\text{лд}}=0,4 \text{ Вт}$; б) $P_{\text{лд}}=1,108 \text{ Вт}$

Исследование зависимости кинетики люминесценции ионов $\text{Ho}^{3+} ({}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8)$, $\lambda_{\text{люм}}=659\text{нм}$) в кристалле $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ от мощности излучения лазерного диода позволило сделать следующие выводы. При небольших мощностях возбуждения $\leq 0,4$ Вт в кинетике люминесценции скорость нарастания меняется незначительно, а затухание замедляется при низких частотах модуляции (рис.18а). При длинных импульсах процессы нарастания и затухания люминесценции практически не зависят от частоты модуляции. При высокой мощности возбуждения (~ 1 Вт) процессы нарастания и затухания люминесценции не зависят ни от частоты, ни от длительности импульса возбуждения, изменения происходят только во время действия импульса (рис.18б).

Из анализа результатов кинетических исследований можно сделать вывод, что в динамике процессов заселения и распада возбужденных энергетических уровней ионов Ho^{3+} в кристалле $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ проявляются различные механизмы возбуждения ап-конверсионной люминесценции как и в [6] рис.5.

Выводы:

1. Сечения перехода с основного состояния на различные штарковские компоненты одного и того же терма не одинаково зависят от концентрации ионов Ho^{3+} . Можно предположить, что наблюдаемое отклонение от закона Бугера связано с образованием не эквивалентных примесных центров в кристалле при больших концентрациях.

2. При увеличении концентрации ионов Ho^{3+} интенсивность люминесценции на резонансных переходах уменьшается. Эти изменения обусловлены реабсорбцией.

3. Зависимость интенсивности спектральных линий люминесценции от мощности возбуждения не степенная.

4. Спектры при различной поляризации возбуждающего излучения отличаются незначительно.

5. В спектрах люминесценции кристалла $\text{LiYbF}_4:\text{Ho}^{3+}$ обнаружена ап-конверсионная передача энергии возбуждения от ионов Yb^{3+} к ионам Ho^{3+} при возбуждении $\lambda_{\text{ЛД}}=934\text{нм}$.

6. Обнаружена передача энергии возбуждения от ионов Ho^{3+} к ионам Yb^{3+} при $\lambda_{\text{ЛД}}=473\text{нм}$ и $\lambda_{\text{ЛД}}=640\text{нм}$.

7. Обнаружена передача энергии возбуждения от ионов Ho^{3+} к ионам Ho^{3+} при возбуждении $\lambda_{\text{ЛД}}=640\text{нм}$ — анти-стоксова люминесценция в области 480 и 540 нм.

8. В кинетике проявляются несколько механизмов заселения возбужденных энергетических уровней, отличающиеся скоростью нарастания люминесценции.

Список литературы:

1. B.M. van der Ende, L. Aarts, A. Meijerink, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 11081.
2. Blombergen N. // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. P.84.
3. Auzel F. // F.C.R. Acad. Sci. (Paris). 1966. V. 262. P. 1016.
4. Auzel F. // Ibid. V. 263. P. 819.
5. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсбилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами. / Письма ЖЭТФ, 1966, № 4, с. 471.
6. Y. Yu et al. Influence of Yb³⁺ concentration on upconversion luminescence of Ho³⁺ // Optics Communications 284 (2011) 1053–1056
7. Б. М. Антипенко, И. Г. Подколзина, Ю. В. Томашевич, LiYbF₄ : Ho³⁺ как активная среда для лазерного конвертора, Квант. электрон., 1980, том 7, номер 3, 647–649
8. Meijerink A., Martin-Rodriguez R. Infrared to near-infrared and visible upconversion mechanisms in LiYF₄: Yb³⁺ , Ho³⁺ / Journal of Luminescence 147(2014) 147-154
9. Pavlov V.V. Luminescence Kinetics of an Y_{0.8}Yb_{0.2}F₃:Tm³⁺ Solid Solution Crystal/ V.V.Pavlov, B.N. Kazakov, A.V. Lovchev // JETP Letters. – 2014. – V. 100, N. 1. – P. 11-15